



ESCUELA UNIVERSITARIA DE
INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL
DE ZARAGOZA



PROYECTO FIN DE CARRERA

**APLICACIÓN DEL PROCESO FENTON Y
COAGULACIÓN - FLOCULACIÓN PARA LA
REGENERACIÓN DE AGUAS DEPURADAS**

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio
Ambiente

Autor/a: Sonia Aliaga Simorte
Director/a: Rosa Mosteo Abad
Especialidad: Química Industrial
Convocatoria: Junio 2010

ÍNDICE

<u>CAPÍTULO 1</u>	INTRODUCCIÓN	6
<u>CAPÍTULO 2</u>	REGENERACIÓN Y REUTILIZACIÓN DE AGUAS DEPURADAS	8
2.1	INTRODUCCIÓN	8
2.2	REGENERACIÓN Y REUTILIZACIÓN DEL AGUA	9
2.2.1.	Objetivos de la reutilización	10
2.2.2.	Ventajas e inconvenientes de la reutilización de aguas	11
2.2.3.	Calidad requerida y usos del agua regenerada	11
2.2.4.	Aspectos ambientales de la reutilización de aguas regeneradas	15
2.2.5.	La reutilización en España	17
<u>CAPÍTULO 3</u>	PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA: FENTON	19
3.1	PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA	19
3.1.1.	Introducción	19
3.1.2.	Mecanismos de reacción	21
3.1.3.	Características de los POAs	22
3.1.4.	Clasificación de los POAs	24

3.2 PROCESO FENTON	25
3.2.1. Introducción.....	25
3.2.2. Parámetros que influyen en el proceso	26
3.2.3. Ventajas e inconvenientes del proceso	28
3.2.4. Situación del Proceso Fenton	29
<u>CAPÍTULO 4</u> COAGULACIÓN – FLOCCULACIÓN	31
4.1 INTRODUCCIÓN.....	31
4.2 COAGULACIÓN.....	33
4.2.1. Definición	33
4.2.2. Teoría de la coagulación.....	34
4.2.3. Etapas de la coagulación.....	35
4.2.4. Mecanismos de coagulación predominantes	35
4.2.5. Factores que influyen en el proceso de coagulación	37
4.2.6. Desestabilización de coloides.....	38
4.2.7. Coagulantes	42
4.3 FLOCCULACIÓN	43
4.3.1. Cinética de la flocculación	43
4.3.2. Parámetros que influyen en la flocculación	44
4.3.3. Tipos de flocculantes.....	44

<u>CAPÍTULO 5</u> PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	46
5.1 MUESTRA OBJETO DE ESTUDIO.....	46
5.1.1. Preparación del agua residual sintética.....	46
5.1.2. Obtención del agua residual depurada mediante tratamiento lodos activos .	47
5.2 METODOLOGÍA ANALÍTICA.....	49
5.2.1. pH.....	49
5.2.2. Conductividad.....	49
5.2.3. Turbidez.....	50
5.2.4. Carbono Orgánico Total (TOC)	50
5.2.5. Sólidos en Suspensión (SS).....	52
5.2.6. Determinación del peróxido de hidrógeno	53
5.2.7. Determinación del Fe ³⁺ total.....	53
5.2.8. Cuantificación de Enterococos	54
5.3 TRATAMIENTOS APLICADOS.....	55
5.3.1. Realización de los experimentos de Oxidación Avanzada.....	55
5.3.2. Tratamiento de Coagulación-Flocculación	58
5.3.3. Tratamiento combinado que se va a aplicar al agua residual depurada: Coagulación-Flocculación / Fenton	60

<u>CAPÍTULO 6</u> RESULTADOS	62
6.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA OBJETO DE ESTUDIO	62
6.2 PROCESO FENTON	63
6.2.1. Estudio de la influencia del Peróxido de Hidrógeno	63
6.2.2. Procesos Fenton en oscuridad estricta	68
6.2.3. Procesos Fenton al aire	73
6.2.4. Comparativa de procesos Fenton en la oscuridad y al aire.....	78
6.3 COAGULACIÓN FLOCULACIÓN.....	79
6.4 TRATAMIENTO COMBINADO: COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN Y FENTON	85
6.4.1. Proceso Fenton a partir del coagulante $FeCl_3$	85
6.4.2. Proceso Fenton a partir del coagulante $FeCl_3 Al_2(SO_4)_3$	87
<u>CAPÍTULO 7</u> CONCLUSIONES	93
<u>CAPÍTULO 8</u> BIBLIOGRAFÍA	95

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha producido un gran crecimiento de la población, el auge del sector turístico, la conversión de muchos cultivos de secano a regadío, el incremento de la actividad industrial, así como la escasez de precipitaciones en muchas partes de España. Sólo el 1% del agua del planeta es dulce y por tanto susceptible de ser empleada para el consumo humano.

Debido a esto, es importante una minimización del consumo de agua, pero si esto no es suficiente, hay que pensar en otros tratamientos, como pueden ser la desalación del agua del mar o la regeneración de aguas depuradas, en la cual se centra este proyecto fin de carrera.

La regeneración y posterior reutilización del agua depurada es un campo que está todavía en desarrollo debido a que es un tema complejo, ya que en muchos casos causa rechazo debido a que se pone en duda la calidad del agua regenerada. Las aguas que más se están regenerando en la actualidad son las urbanas, aunque cada vez se regeneran más vertidos industriales.

La regeneración del agua residual se lleva a cabo mediante tratamientos terciarios que aseguran los parámetros de calidad requeridos por los usos a recibir. España ocupa el decimosegundo lugar en regeneración de aguas a nivel mundial.

Las aguas regeneradas se emplean en el riego de jardines, campos de golf, agricultura, baldeo de calles... Para ello se aprobó el 7 de Diciembre de 2007 el Real Decreto 1620/2007, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de aguas depuradas. Este Real Decreto introduce la denominación de aguas regeneradas y recoge los criterios de calidad necesarios para los usos que se vayan a dar a estas aguas.

En la actualidad, el tratamiento de regeneración de aguas residuales más habitual es la coagulación-floculación, en el cual se eliminan los sólidos en suspensión, seguido de una desinfección con cloro o radiación UV. En los últimos años se está investigando la utilización de los Procesos de Oxidación Avanzada en el tratamiento de las aguas. El proceso Fenton es un POA en el que se utilizan como reactivos hierro y peróxido de hidrógeno, y que es capaz de tratar la mayor parte de los contaminantes del agua.

En el presente proyecto se ha utilizado un Proceso de Oxidación Avanzada, el Fenton, y un tratamiento físico-químico, la Coagulación Flocculación y posterior Decantación para el tratamiento del agua residual depurada.

Los objetivos principales de este estudio son los siguientes:

1. Determinar la influencia de una serie de parámetros, como el pH, la concentración de peróxido de hidrógeno y la ausencia estricta de luz en el proceso Fenton.
2. Determinar el coagulante más adecuado para el proceso de Coagulación – Flocculación.
3. Investigar la posible utilización del hierro que queda disuelto en la muestra acuosa tras el tratamiento de Coagulación-Flocculación, usando para ello coagulantes basados en hierro, en el proceso Fenton.

Este trabajo se enmarca en el proyecto de investigación “Regeneración de las aguas mediante procesos de Oxidación Avanzada” cofinanciado por el Ministerio de Ciencias e Innovación y convenio con DGA-CAIXA (CMT 2008 - 01876 / TECNO).

CAPÍTULO 2

REGENERACIÓN Y REUTILIZACIÓN DE AGUAS DEPURADAS

2.1 INTRODUCCIÓN

En numerosos lugares de nuestro planeta se está limitando notablemente la disponibilidad de nuevos recursos de agua. La gestión de la oferta se ha basado en aumentar los recursos disponibles para cubrir las necesidades actuales y futuras. Por el contrario, la gestión de la demanda se ha limitado a acciones puntuales u optimizaciones como la del agua de riego. Cuando no se consigue un equilibrio entre ambas gestiones es necesario incorporar otros recursos como la regeneración de agua residual.

La reutilización del agua proveniente de estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) constituye la incorporación de un nuevo recurso al ciclo hidrológico. La recuperación de este recurso se lleva a cabo mediante tratamientos terciarios. España ocupa el decimosegundo lugar en cuanto a reutilización de agua, por delante de EEUU, Japón o Australia [Escobar, 2007].

La reutilización del agua nos permite usar este elemento de forma sostenible y disminuir además la cantidad de contaminantes que contienen los efluentes que cada día son vertidos a los cauces de los ríos, mares... tanto por industrias como por núcleos urbanos.

En cuanto al régimen jurídico, está regulado por el RD 1/2001 por el que se aprueba el Texto Refundido de la Ley de Aguas. La calidad exigible a estas aguas ha sido establecida mediante el RD 1620/2007 por el que se establece el régimen jurídico de reutilización de aguas depuradas.

2.2 REGENERACIÓN Y REUTILIZACIÓN DEL AGUA

En la regeneración los tratamientos previos se dedican a eliminar casi en su totalidad a los sólidos en suspensión. Los tratamientos de desinfección se centran en eliminar los indicadores patógenos. Los tratamientos más comunes que se aplican en la regeneración de aguas residuales se muestran en la tabla 2.1:

Pretratamiento	Desinfección	Tecnologías de membrana
Coagulación - flocculación	Radiación UV	Ultrafiltración
Filtros de anillas	Ósmosis inversa	Ósmosis inversa
Microfiltración	Dióxido de cloro	Electrodiálisis reversible
Ultrafiltración	Hipoclorito sódico	
Filtración en carga	Cloraminas	
Lagunas de almacenaje	Ácido peracético	
Lagunas facultativas	Ozono	
Lagunas de maduración	Infiltración - percolación	
Infiltración – percolación	Lagunas de maduración	
	Zonas húmedas	

Tabla 2.1 Tratamientos más comunes en la regeneración de aguas.

La regeneración del agua consiste en devolverle, parcial o totalmente, el nivel de calidad que tenía antes de ser utilizada en aprovechamientos urbanos, industriales o de otro tipo. Para implantar un sistema de regeneración de agua, se requieren dos objetivos fundamentales:

- Definir los niveles de calidad adecuados para cada uno de los posibles usos que se contemple dar al agua.
- Identificar los procesos de tratamiento y los límites de calidad del efluente recomendados para cada uno de los usos previstos.

La reutilización de aguas residuales regeneradas es importante en regiones áridas y semiáridas, y en lugares con escasez de recursos hídricos. Las aguas regeneradas pueden cubrir una parte significativa de la demanda de agua de calidad potable como el riego de ciertos cultivos, campos de golf o refrigeración industrial [Martínez de Bascarán, 2001].

El desarrollo actual permite obtener aguas regeneradas de diversas calidades, incluso a un nivel tan alto como el del agua potable, la finalidad es conseguir un producto que sea adecuado para ser empleado en diferentes tipos de reutilización.

En este momento, la regeneración y reutilización de las aguas residuales tiene un papel importante, ya que además de solucionar el problema de la contaminación, permiten aumentar la disponibilidad del recurso sin necesidad de seguir explotando las fuentes convencionales para el suministro de agua.

2.2.1. Objetivos de la reutilización

La reutilización tiene como objetivo [Asano et al., 2006] la conservación y aumento de los recursos de agua disponibles mediante:

- El uso de agua regenerada en aquellos usos que no requieran agua de calidad potable, sustituyendo ésta última.
- El aumento de los recursos de agua existentes y la aparición de nuevas fuentes de suministro para poder cumplir las demandas actuales y futuras.
- La protección de los ecosistemas acuáticos reduciendo la extracción de agua de ellos así como por la disminución de nutrientes y otros contaminantes tóxicos que podrían entrar en las aguas naturales con los vertidos.
- La reducción de la necesidad y el consiguiente retraso de implantación de estructuras de control.
- La mejora de cumplimiento de las normativas ambientales por la mejora de gestión de los consumos de agua y los vertidos de aguas residuales.

2.2.2. Ventajas e inconvenientes de la reutilización de aguas

Las ventajas de la reutilización son las siguientes [Asano et al., 2006]:

- Sustitución de caudales y conservación de aguas dulces naturales.
- Gestión de nutrientes que podrían perjudicar las masas de agua naturales.
- Protección de medios acuáticos sensibles al reducir los vertidos de agua residual.
- Ventajas económicas, al reducirse la necesidad de reducir nuevas aportaciones de recursos convencionales con sus infraestructuras de captación y transporte a larga distancia necesarias.
- Reducción de uso de fertilizantes en riegos agrícolas.

Algunos de los inconvenientes son:

- Reducción de caudales circulantes.
- Incremento de peligros sanitarios si no hay una gestión adecuada.
- Aceptación pública.
- Uso de terrenos para el tratamiento.

2.2.3. Calidad requerida y usos del agua regenerada

La reutilización de agua regenerada implica cumplir una serie de requisitos:

- Que satisfaga la calidad del agua para el uso que se le intenta dar.
- Que no deteriore o afecte a los ambientes a los que llega.

- Que no cause problemas de salud a los seres que están en contacto con la actividad a la que se destine.
- Que satisfaga el concepto de sostenibilidad.

El aprovechamiento de un agua regenerada normalmente requiere:

- Su transporte desde la planta de regeneración hasta su lugar de utilización.
- Su almacenamiento o regulación para adecuar el caudal suministrado por la planta a los caudales consumidos.
- La definición de unas normas de utilización del agua que permitan minimizar los posibles riesgos, directos e indirectos para el medio ambiente y la salud de las personas que la utilizan.

Estos tres puntos forman el núcleo general de un programa de reutilización planificada del agua. Este tipo de reutilización tiene múltiples beneficios, entre los que destacan:

- Aporte adicional de recursos hídricos.
- Disminución de los costes de tratamiento y de vertido del agua residual.
- Reducción en el aporte de contaminantes a los cursos naturales del agua.
- Aplazamiento, reducción o suspensión de instalaciones adicionales de tratamiento de agua de abastecimiento.
- Ahorro energético y menor producción de dióxido de carbono.
- Aprovechamiento de los elementos nutritivos contenidos en el agua.
- Mayor fiabilidad y regularidad del caudal de agua disponible.

Deben establecerse una serie de normas de calidad para que se pueda dar una reutilización planificada del agua. Principalmente se recurre a efluentes de carácter urbano, dejando los industriales para casos excepcionales. Es necesario que haya un control de los

vertidos que llegan a la planta para que no haya contaminantes imprevistos. El transporte de dicho efluente desde la planta de tratamiento hasta la de reutilización debe hacerse a través de un emisario terrestre con una doble red de distribución, para evitar así que el agua pueda contaminarse.

Las autoridades sanitarias han definido una serie de normas para la utilización del agua regenerada:

- La señalización mediante carteles bien visibles que indiquen el tipo de agua utilizada.
- La adopción normalizada del color morado para las conducciones y los dispositivos de control.
- La instalación de dispositivos anti-retorno.
- Las inspecciones de las conexiones a la red de agua regenerada.
- La exigencia de determinados horarios de riego y tipos de aspersores.
- La utilización de tamaños de conducción y de bocas de conexión de mangueras diferentes a los utilizados para las aguas de abastecimiento público.

Para que la reutilización sea posible como fuente alternativa de abastecimiento y ofrezca seguridad desde el punto de vista sanitario y ambiental, es necesario que el agua residual se depure hasta que reúna la calidad apropiada a su nuevo uso. Los criterios de calidad establecidos en los distintos países son distintos y heterogéneos. En el caso de la reutilización de las aguas para regadío, la Organización Mundial de la Salud (OMS), establece tres categorías de aprovechamiento: categoría A (riego de cultivos que se puedan consumir crudos, campos de deporte y parque públicos), categoría B (resto de cultivo con tipo de riego que se expone a riesgo a los trabajadores) y categoría C (riego localizado de cultivos de categoría B sin riesgo para trabajadores).

Según el uso que se le de al agua regenerada se catalogan 14 categorías [Prats, 2000], las cuales se muestran en la tabla 2.2:

Usos del agua residual regenerada	
1	Usos domiciliarios: Riego de jardines privados, descarga de aparatos sanitarios, sistemas de calefacción y refrigeración de aire domésticos, y lavado de vehículos.
2	Usos y servicios urbanos: Riego de zonas verdes de acceso público (campos deportivos, campos de golf, parques públicos, etc.); baldeo de calles; sistemas contra incendios; fuentes y láminas ornamentales.
3	Cultivos de invernadero.
4	Riego de cultivos para consumo en crudo. Frutales regados por aspersión.
5	Riego de pastos para consumo de animales productores de leche o carne.
6	Riego de cultivos destinados a industrias conserveras y productos que no se consuman crudos. Riego de frutales excepto por aspersión.
7	Riego de cultivos industriales, viveros, forrajes ensilados, cereales y semillas oleaginosas.
8	Riego de bosques, zonas verdes y de otro tipo no accesibles al público. Silvicultura.
9	Refrigeración industrial, excepto industria alimentaria.
10	Estanques, masas de agua y caudales circulantes, de uso recreativo en los que está permitido el contacto del público con el agua (excepto baño).
11	Estanques, masas de agua y caudales circulantes ornamentales, en los que está impedido el contacto del público con el agua.
12	Acuicultura (Biomasa vegetal o animal).
13	Recarga de acuíferos por percolación localizada a través del terreno.
14	Recarga de acuíferos por inyección directa.

Tabla 2.2: Usos del agua regenerada

Cabe destacar que no se permite el consumo humano, que en los casos 10 y 11 no debe haber olores, que no se pueden cultivar moluscos filtradores y que cualquier nuevo uso debe ser regulado previamente. Los usos 1 a 4 se corresponden aproximadamente a los cultivos categoría A de la OMS.

Según la política de la UE todos los costes deben repercutirse en el usuario del agua, por tanto, aquí entrarían los costes del tratamiento de regeneración, incluidos los controles, y los asociados al transporte y distribución hasta el usuario final. En España existe un cierto rechazo hacia este agua regenerada en algunos sectores como el de la agricultura, ya que pagan un precio simbólico o bajo del agua para riego, y la sustitución de esta por agua regenerada, que les supondría un mayor coste, causa algunas discrepancias.

Para fijar la calidad del agua se están implantando nuevas herramientas preventivas como Buenas Prácticas de Reutilización o el empleo de sistemas APPCC (Análisis de Peligros y Puntos Críticos de Control).

Como consecuencia de la entrada en vigor del RD 1620/2007, en la mayoría de los casos para que el agua depurada pueda ser reutilizada se requiere de un tratamiento adicional, el cual se denomina regeneración. Se entiende por "agua regenerada" aquel agua residual que después de ser sometida a un proceso de tratamiento, su calidad es satisfactoria para un uso en particular [Asano, 1998]. El agua regenerada es el "agua residual tratada" o "efluente tratado", que satisface los criterios para poder ser usada nuevamente.

2.2.4. Aspectos ambientales de la reutilización de aguas regeneradas

La Ley 29/1985 de aguas señala que "el Gobierno establecerá las condiciones básicas para la reutilización directa de las aguas, en función de los procesos de depuración, su calidad y sus usos previstos". El Real Decreto 1620 de diciembre de 2007 por el que se establecen las condiciones básicas para la reutilización directa de las aguas depuradas clasifica los usos que pueden darse al agua regenerada en 5 grandes grupos que contienen a la vez subgrupos de calidad. Algunos de los aspectos ambientales son los siguientes:

Contaminación patogénica del suelo

La continua aplicación de aguas residuales puede provocar una acumulación de patógenos en la capa superficial del suelo, lo que hace que no pasen a las aguas subterráneas, y por tanto la adición de esta agua a los suelos se utilice para la inactivación de agentes patógenos que suelen tener una vida en los suelos de una día a varios meses y son causantes de la propagación de muchas enfermedades.

Efecto de los contaminantes químicos

Muchas plantas son sensibles a sales o a compuestos como cloro, boro o sodio. La toxicidad es mayor cuando los cultivos se riegan por aspersión en condiciones ambientales de altas temperaturas y baja humedad. Esto hace que muchos contaminantes se acumulen siendo perjudiciales para nuestra salud. Los metales pesados son bastante preocupantes, por lo que debe controlarse que en un efluente hay presencia de estos metales o de compuestos orgánicos sintéticos, debe regularse su vertido.

Degradación química de tierras y acuíferos

El riego durante un periodo largo con aguas residuales da lugar a la acumulación gradual de contaminantes orgánicos y a su transporte por el suelo. Por intercambio iónico o precipitación pueden ser retirados.

Problemas de salinidad

El agua residual tiene un contenido en sal mayor que el agua natural, por tanto si esta agua se utiliza para riego este parámetro debe estar muy controlado. Un elemento en forma de ión que se debe tener en cuenta es el sodio, que suele medirse por un índice que integra la proporción de calcio, sodio y magnesio, conocido como SAR y que indica el riesgo de pérdida de textura del suelo y por tanto su permeabilidad, lo que impide la absorción del agua y el aire que son necesarios para las plantas. Un índice de SAR por encima de 10 puede provocar importantes degradaciones en muchos tipos de suelo.

Olores

Es necesario un pretratamiento biológico de las aguas residuales antes de ser vertidas en el área de riego para evitar que se generen problemas de olores, sobretodo en verano.

Recuperación de nutrientes

Mediante el riego, se pueden recuperar significativamente los nutrientes de las aguas residuales, sin embargo si las concentraciones de nitrógeno son altas pueden ser perjudiciales para los cultivos, ya que pueden provocar un excesivo crecimiento vegetal a expensas de la producción del fruto.

Sólidos en suspensión

Las aguas regeneradas deben contener la menor cantidad posible de materia en suspensión. En las depuradoras o en las instalaciones de riego es necesario instalar equipos de filtrado posterior.

2.2.5. La reutilización en España

En lo que se refiere a la existencia de recursos hídricos en España, las estimaciones establecidas en el Libro Blanco del Agua en España (2000) cifran los recursos totales renovables en 1110.000 hm³/año, de los cuales un 74% proceden de escorrentías superficiales y un 26% son subterráneos. Hay una gran irregularidad y diversidad hidrológica en las distintas zonas de este país.

Las demandas hídricas recogidas en los Planes Hidrológicos dan un valor global de la demanda anual estimado aproximadamente en 35.300 hm³/año. En la tabla 2.3 se muestra la demanda que tiene cada uno de los principales usos:

Usos	Demanda anual (hm ³ /año)	Porcentaje (%)	Porcentaje consumido (%)	Vertido (hm ³ /año)
Urbana	4.667	13.2	20	3.733,6
Industrial	1.647	4.6	30	1.152,9
Regadío	24.094	68.2	80	4.818,8
Refrigeración	4.915	14.0	0	4.915,0
Total	35.323	100.0	58	14.620,3

Tabla 2.3: Demandas hídricas en España. Libro Blanco del Agua, 2000

España tiene muchas perspectivas en reutilización de aguas por varios motivos:

- La presencia de mucha cantidad de campos de cultivo en muchas zonas del país.

- Un clima árido y semiárido en las zonas con mayor producción agrícola, con una escasez temporal y estructural del agua.
- Existencia de grandes productores de agua residual en núcleos relativamente cercanos a zonas agrícolas.
- Zonas industriales con necesidades importantes de agua cerca de núcleos de población.

La reutilización se da principalmente en zonas costeras del Mar Mediterráneo y en las islas Baleares y Canarias. La primera vez que se habló de la reutilización del agua fue en el Primer Simposio Internacional sobre el Agua: regeneración y reutilización celebrado en la Costa Brava en 1991 (IAWPRC, 1191).

El volumen máximo de reutilización en España está limitado por la cantidad de agua urbana depurada, la situación geográfica, la demanda, la aceptación que tenga este recurso y la viabilidad económica y medioambiental del mismo. En este momento se depuran unos 3.000 hm³/año de los cuales se reutiliza aproximadamente un 15 %. En la tabla 2.4 se muestra el consumo de agua reutilizada por zonas:

Zona	hm³/año agua reutilizada
Cataluña	30
Valencia	145
Baleares	30
Murcia	110
Andalucía	30
Canarias	45
Otros	40
Total	450

Tabla 2.4: Agua reutilizada en España (Cajigas, 2008)

Se estima que en un futuro podría llegarse a reutilizar unos 1.000-1.200 hm³/año. La normativa más reciente (RD 1620/2007) ofrece un marco jurídico apropiado para que esto sea posible.

CAPÍTULO 3

PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA: FENTON

3.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

3.1.1. Introducción

Una gran cantidad de estudios sobre el tratamiento de aguas residuales se centran en la oxidación de los contaminantes orgánicos presentes en el agua. Los métodos basados en la oxidación química o fotoquímica de dichos contaminantes son los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs).

Los POAs son procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes [Legrini et. al, 1993; Gogate et. al, 2004].

Estos procesos involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, fundamentalmente el radical hidroxilo $\text{OH}\cdot$ [Glance et. al, 1987], una especie de gran poder oxidante debido a su potencial redox, sólo superado por el del flúor.

El radical hidroxilo puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar), o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de la materia orgánica. Algunos POAs, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren a reductores químicos que permiten acelerar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como los iones metálicos o los compuestos halogenados.

En la tabla 3.1 se muestran los potenciales de oxidación de las distintas especies químicas [Legrini et. al, 1993]:

Especie	Potencial
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Radical perhidroxilo	1,70
Permanganato	1,68
Ácido hipobromoso	1,59
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Yodo	0,54

Tabla 3.1 Potenciales redox de algunos agentes oxidantes

Otra característica fundamental que presentan los radicales hidroxilo es baja selectividad [Ince y Apikyan, 2000], lo que supone una propiedad muy importante para su utilización en el tratamiento de aguas residuales. Esto puede convertirse en un inconveniente porque a veces los radicales hidroxilo reaccionan con especies no contaminantes presentes en las aguas, como bicarbonatos o materia orgánica natural en disolución [Lindsey y Tarr, 2000].

Los POAs se pueden usar solos o combinados entre sí o con métodos convencionales. Además producen la desinfección de las aguas tratadas por inactivación de bacterias y virus.

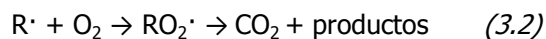
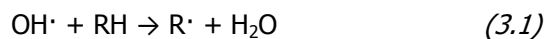
Hay una gran variedad de contaminantes que pueden ser degradados mediante estos procesos, aunque hay algunos refractarios a este tipo de tratamientos como el ácido oxálico o el acético [Bigda, 1995].

3.1.2. Mecanismos de reacción

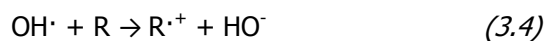
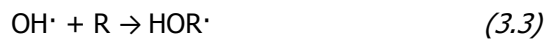
Los radicales hidroxilo actúan de manera no selectiva sobre los compuestos orgánicos, y pueden hacerlo con tres tipos de ataque inicial:

- Abstracción de un átomo de hidrógeno por parte del radical hidroxilo, formando agua.
- Adición electrófila del radical a un doble enlace.
- Transferencia electrófila.

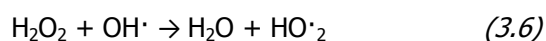
Estos radicales son los responsables de la oxidación de los compuestos orgánicos (RH) por captura de hidrógeno y formación de un radical orgánico (3.1), que puede reaccionar con el oxígeno atmosférico formando peroxirradicales (3.2) que dan lugar a una serie de reacciones de degradación oxidativa, alcanzando en algunos casos la mineralización completa de la materia orgánica.



Los radicales hidroxilo pueden actuar frente a los compuestos orgánicos mediante otros mecanismos de reacción, como la adición electrofílica (3.3) o la transferencia de electrones (3.4).



También se pueden producir recombinaciones entre radicales hidroxilo para formar peróxido de hidrógeno (3.5), o se pueden formar radicales perhidroxilo en presencia de exceso de peróxido de hidrógeno (3.6).



El ataque de tipo 1 de los mencionados arriba es típico de alcanos y alcoholes mientras que el de tipo 2 se da para olefinas y aromáticos. Dentro de los aromáticos los que presentan grupos activantes reaccionan más rápido que los que presentan grupos desactivantes, y los monosustituídos lo hacen con mayor rapidez que los polisustituídos.

La formación de intermedios durante la degradación es un aspecto que depende de muchos factores: el número de radicales hidroxilo y la presencia de otros radicales, la cantidad de agentes secuestradores de radicales, la concentración de contaminante y de iones hierro Fe (II) o Fe (III), etc.

3.1.3. Características de los POAs

Los POAs presentan ciertas tecnologías que los definen como tecnologías prometedoras de cara al tratamiento de aguas:

- Son métodos muy efectivos en la destrucción de bajas concentraciones de compuestos aromáticos.
- Son capaces de conseguir la conversión a CO₂, H₂O e iones inorgánicos, mostrando una reactividad del agente oxidante no selectiva que minimiza la acumulación de intermedios de degradación tóxica, procedentes de los contaminantes originales, que sí pueden originarse mediante otros métodos que no consiguen la oxidación hasta sus últimas consecuencias.
- Presentan buena eficiencia en la destrucción de contaminantes.
- Generalmente se consigue la destrucción completa del contaminante. En cambio, en las tecnologías convencionales, que no emplean especies fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- Usualmente no generan barros que a su vez requieren de un proceso de tratamiento.

- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (ppb).
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- Generalmente mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos.
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como tratamiento biológico.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.
- Su principal inconveniente es su elevado coste por el uso de reactivos caros y/o elevado consumo energético. No se debe utilizar como alternativa a otros tratamientos más económicos como la degradación. Su máximo potencial se explota cuando se consigue integrar con otros tratamientos a fin de conseguir la máxima economía de oxidante.
- Su utilización como etapa de pretratamiento para el aumento de la biodegradabilidad de las aguas residuales que contienen compuestos recalcitrantes y tóxicos, puede ser justificada si los productos intermedios resultantes son fácilmente degradados por microorganismos en un tratamiento biológico. La combinación de un POA con un tratamiento biológico resulta muy prometedora desde el punto de vista económico.

3.1.4. Clasificación de los POAs

Los POAs se clasifican en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos en función de la utilización o no de radiaciones luminosas en el proceso. En la tabla 3.2 se indican algunos de los más utilizados actualmente [Munter, 2001]:

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Oxidación en medio alcalino(O_3/HO^{\cdot})	Fotólisis con radiación ultravioleta lejano
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)	UV/ H_2O_2
Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados	UV/ O_3
Oxidación electroquímica	Foto-Fenton y relacionadas
Radiólisis y y tratamiento con haces de electrones	Fotocatálisis heterogénea
Plasma no térmico	
Descarga electrohidráulica- Ultrasonido	

Tabla 3.2 Clasificación de los POAs

3.2 PROCESO FENTON

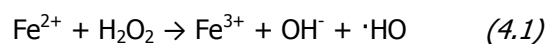
3.2.1. Introducción

Entre los procesos de oxidación avanzada, uno de los más económicos y efectivos es el proceso Fenton, descrito por primera vez en 1894 por H. J. H. Fenton, que consiste en la adición de sales de Fe^{2+} en medio ácido para promover la descomposición catalítica del H_2O_2 en radicales HO^\cdot , los cuales son capaces de oxidar la materia orgánica y compuestos inorgánicos, como sulfuros presentes en el agua residual.

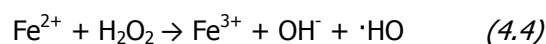
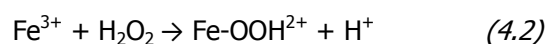
Agregando el reactivo Fenton en condiciones ácidas y con la temperatura y presión apropiadas, el proceso puede alcanzar una significativa degradación de los contaminantes orgánicos, comprendiendo:

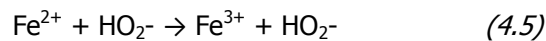
- Un cambio estructural de los compuestos orgánicos que posibilitan un eventual tratamiento biológico posterior.
- Una oxidación parcial, que provoca una disminución en la toxicidad del efluente.
- Una oxidación total de los compuestos orgánicos en sustancias inocuas que posibilitan una descarga segura del efluente sin necesidad de un posterior tratamiento.

La reacción clásica del Fe^{2+} con peróxido de hidrógeno, conocida como la reacción de Fenton, genera radicales hidroxilo de acuerdo con la ecuación:



El mecanismo propuesto para el sistema $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Fe}^{3+}$, conocido como "Fenton like reaction", incluye los radicales hidroxilo e hidroxiperhidroxilo (HO_2^\cdot) para los siguientes pasos [Lunar, 2000]:



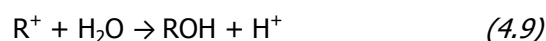
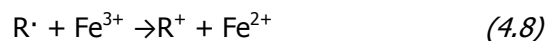
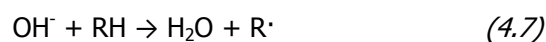
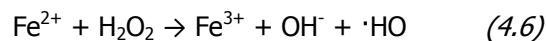


El radical hidroxilo reacciona rápidamente y de manera no selectiva con muchos compuestos orgánicos por la hidrógeno-abstracción y adición a los enlaces C-C insaturados.

La velocidad de reacción Fenton (4.1) ($\approx 76 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) es mucho más alta que la que corresponde a la ecuación (4.2) ($0,01\text{-}0,02 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), por lo tanto, en presencia de un exceso de peróxido de hidrógeno la reacción Fenton tiene lugar en los primeros segundos (o minutos del tratamiento), después de esto la reacción está controlada por la Fenton like reaction.

El sistema $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{3+}$ es más sensible al pH que la reacción Fenton [Pignatello, 1992]. Esto se explica porque a pH menores que 2 tiene lugar la inhibición inicial entre el hierro y el peróxido de hidrógeno (4.2), y cuando el pH aumenta por encima de 3, la precipitación del Fe^{3+} en oxohidróxidos disminuye la concentración de hierro en la solución.

En medio ácido el peróxido de hidrógeno en presencia de un exceso de iones ferrosos sigue las reacciones [Walling y Kato, 1971]:



El radical hidroxilo ataca a los compuestos orgánicos RH, lo que provoca la descomposición de estos compuestos.

3.2.2. Parámetros que influyen en el proceso

Las condiciones de operación en las que se lleva a cabo el proceso, así como la composición del agua a tratar afectan sustancialmente a la velocidad y eficacia del proceso de oxidación. Los principales parámetros que influyen en el proceso son:

pH

El sistema Fenton depende del pH del medio de reacción. La velocidad de las reacciones tiende a ser máxima en un pH cercano a 2,8 [Pignatello et al. 2006, Neyens et al. 2003]. El valor óptimo se encuentra entre 2,5 y 2,8, donde el Fe (III) existe en disolución mayoritariamente como $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$. A pH altos, la velocidad disminuye debido a la precipitación de hierro en forma $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Relación de Fe(II) / H_2O_2

La dosis de peróxido de hidrógeno influye fundamentalmente sobre la eficacia del proceso, mientras que la concentración de hierro afecta a la cinética [Pignatello et al. 2006, Parag et al. 2004]. Tanto la eficacia como la velocidad de la reacción tienden a aumentar con la concentración de los reactivos. Sin embargo, un exceso de hierro da lugar a una disminución de la eficacia debido a la activación de reacciones secundarias no deseadas, como el caso de la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que puede precipitar. Un exceso de peróxido de hidrógeno daría lugar a la degradación del mismo por los radicales hidroxilos.

La estequiometría de los reactivos depende de la composición del efluente a tratar. Dependerá del mismo para encontrar la relación adecuada entre el Fe (II) y el agente oxidante para poder tener la relación más favorable de operación desde el punto de vista técnico, económico y medioambiental [Neyens et. Al, 2001].

Temperatura

La reacción Fenton es endotérmica. La velocidad de oxidación incrementa con el incremento de la temperatura [Zhang et. al, 2005]. A presión atmosférica el rango recomendable de operación es de 25-45 °C, ya que a temperaturas superiores a 45 °C se produce una descomposición del peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua [Torrades et al, 2008], y la precipitación del hierro en forma de hidróxido debido a que su constante de solubilidad disminuye. Operando a presiones de hasta 3 atmósferas se pueden alcanzar temperaturas de 100 °C sin riesgo de que el peróxido de hidrógeno se descomponga.

Concentración de aniones inorgánicos

Algunos aniones inorgánicos actúan como inhibidores de la acción de los radicales ·HO o forman especies no reactivas con el hierro. Un ejemplo son los sulfatos y los fluoruros que reducen la reactividad del Fe (III) mediante mecanismos de coordinación y uniéndose a radicales hidroxilo; los nitratos, percloratos e hidrogenofosfatos forman complejos insolubles con el Fe (III).

3.2.3. Ventajas e inconvenientes del proceso

El proceso Fenton está considerado como un tratamiento muy prometedor para la regeneración de aguas residuales. En la tabla 3.3 se muestran las principales ventajas e inconvenientes de este proceso [García-Montaño 2007, Pignatello et al. 2006, Parag et al. 2004, Neyens et al. 2003]:

Ventajas	Inconvenientes
El Fe (II) es muy abundante, no es tóxico y es muy seguro.	Cuando el proceso finaliza es necesaria una etapa de neutralización para separar el hierro, generando un lodo que se ha de gestionar adecuadamente.
El peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno.	El peróxido de hidrógeno es un compuesto bastante más caro que el Fe (II) y es el principal causante del coste final del tratamiento.
No se forman compuestos clorados nocivos como en otras técnicas oxidativas.	El proceso Fenton no es capaz de lograr una mineralización completa de todos los contaminantes orgánicos, pero sí un incremento de la biodegradabilidad.
No existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo.	El proceso requiere un estricto control del pH.
El diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencillo.	

Tabla 3.3 Ventajas e inconvenientes del proceso Fenton

Una limitación importante, que se puede ver en la tabla, es que todos los reactantes, incluido el catalizador, se encuentran en disolución y la recuperación del hierro es costosa requiriendo pasos adicionales de separación, lo que incrementa los costes del tratamiento [Centi et. al, 2000]. También es importante tener en cuenta que la legislación vigente en materia de aguas marca unos límites en el contenido de hierro, en Aragón está prohibido descargar, directa o indirectamente, en las redes de alcantarillado de vertidos con concentración de hierro superior a 10 mg/l [Decreto 38/2004].

En los últimos años se están desarrollando catalizadores de hierro heterogéneos para no tener que realizar una separación posterior.

3.2.4. Situación del Proceso Fenton

Los usos más frecuentes han sido el tratamiento de aguas residuales, suelos, lixiviados y lodos contaminados.

Las principales mejoras que se consiguen con este proceso son:

- Destrucción de los contaminantes orgánicos.
- Reducción de la toxicidad.
- Mejora de la biodegradabilidad.
- Reducción del Carbono Orgánico Total.
- Reducción del olor y del color.

Actualmente muchos grupos están desarrollando investigaciones modificando las condiciones del Proceso Fenton. En el grupo de investigación "Calidad y tratamiento de las aguas", en el que se ha realizado este trabajo, se está investigando la utilización de estos procesos en la regeneración de aguas.

Hasta el momento, se han aplicado procesos Foto-Fenton utilizando como fuente de radiación una lámpara de Xenon, que simula la luz solar, y lámparas UV.

Este es el primer trabajo relativo a la regeneración de aguas en el que se aplica Fenton, y además se pretende su utilización combinada con un tratamiento de coagulación-floculación.

CAPÍTULO 4

COAGULACIÓN – FLOCULACIÓN

4.1 INTRODUCCIÓN

La coagulación y la floculación son dos procesos dentro de la etapa de clarificación del agua en los que compuestos como sales metálicas y/o hidróxidos como la cal, son agregadas al efluente con la finalidad de desestabilizar la materia coloidal y causar una aglomeración de pequeñas partículas hasta alcanzar tamaños considerables y formar flóculos, que son más fácilmente eliminados por gravedad. En la formación de flocs influyen la concentración de aluminio, el tipo y concentración de los aniones y el pH [Van-Benschoten et al, 1990]. En la efectividad del proceso influyen la concentración y dosificación del coagulante, el pH del agua y la fuerza iónica así como la concentración y naturaleza de los compuestos orgánicos [Stephenson et al, 1996].

Un coloide es una sustancia disuelta que difunde lentamente, dializa con mucha dificultad, o no lo hace, y al evaporarse la solución de la cual forma parte, queda como un residuo gomoso. Las aguas residuales están compuestas por coloides irreversibles. Los procesos de coagulación se usan para aumentar la velocidad con la que se agregan los sistemas coloidales. La estabilidad de los sistemas coloidales se debe a las fuerzas existentes entre las partículas.

- Fuerzas de London-Van de Waals
- Interacción eléctrica
- Fuerzas de hidratación
- Interacción hidrofóbica

- Interacción estérica

Fuerzas de London-Van der Waals

Son de carácter atractivo. Su magnitud depende de la naturaleza de las partículas, del medio en que se encuentran, de su forma y de la distancia entre sus superficies. Son causadas por átomos neutros que generan un momento dipolar, que fluctúa rápidamente polarizando uno a otro, lo que hace que se atraigan.

Interacción eléctrica

Las partículas coloidales son portadoras de carga eléctrica. En el caso de las aguas residuales el valor de esta carga suele ser negativo. Los orígenes de esta carga pueden ser la ionización de grupos como el carboxilo, el hidroxilo..., aunque también influyen el pH y el contenido iónico de la fase acuosa.

Una dispersión coloidal, en la que coexisten la fase acuosa y la sólida, no tiene una carga eléctrica neta, por lo que la carga de las partículas debe equilibrarse en la fase acuosa.

En la superficie de la partícula hay una capa de iones adsorbidos en los límites del sólido que tienen en el mismo signo que la partícula coloidal; y en la frontera de disolución rígida hay también un grupo de iones de signo contrario a los anteriores, que reciben el nombre de contraiones cuyo número de cargas eléctricas es menor que las del otro tipo. El conjunto de la disolución rígida y la capa difusiva recibe el nombre de doble capa.

Fuerzas de hidratación

Las partículas de carácter biológico tienen en la superficie componentes de carácter hidrofílico. Cuando dos partículas con superficies hidratadas se acerca se produce una interacción repulsiva extra, distinta a la repulsión eléctrica de la doble capa. Esta repulsión surge por la necesidad de las partículas de deshidratarse para que ocurra un contacto real entre ellas. Como esto implica un trabajo, la energía libre del sistema aumentará.

Interacción hidrofóbica

El agua está estructurada mediante puentes de hidrógeno, lo que hace que se formen pequeños clusters transitorios. La presencia de superficies hidrofóbicas puede impedir el

crecimiento de clusters en una dirección dada, por lo que es necesario aportar una energía extra. Al formarse huecos las partículas hidrofóbicas se atraen produciendo un aumento de energía libre.

Interacción estérica

Estas interacciones se deben a la adsorción de capas sobre la superficie de las partículas, y pueden provocar una gran estabilidad coloidal.

4.2 COAGULACIÓN

4.2.1. Definición

La coagulación puede entenderse como la desestabilización eléctrica de algunas partículas mediante la adición de sustancias químicas que son los coagulantes. Esta operación se efectúa en unidades y tanques de mezcla rápida, en los cuales el agua se somete a agitación muy intensa para formar una solución homogénea de los coagulantes con el agua en el menor tiempo posible [Roldán, 1999].

Este proceso se usa para:

- Eliminación de turbiedad orgánica o inorgánica que no se puede sedimentar rápidamente.
- Eliminación de color verdadero y aparente.
- Eliminación de bacterias, virus y organismos patógenos susceptibles de ser separados por coagulación.
- Destrucción de algas y plancton en general.

- Eliminación de sustancias productoras de sabor y olor, en algunos casos de precipitados químicos suspendidos en otros.

El uso de cualquier otro proceso para la eliminación de partículas muy finas, como la sedimentación simple, resulta muy poco económico y en ocasiones imposible, debido al alto tiempo requerido [Arboleda, 2000].

Para la evaluación de este proceso es necesario tener en cuenta las características físicas y químicas del agua, la dosis del coagulante, la concentración del coagulante, el punto de aplicación del coagulante, la intensidad y el tiempo de mezcla y el tipo de dispositivo de mezcla.

4.2.2. Teoría de la coagulación

Las partículas que forman la turbiedad y el color de las aguas naturales, poseen cargas eléctricas. Estas cargas generan fuerzas de repulsión entre ellas, por lo cual se mantienen suspendidas y separadas en el agua. Es por esto que dichas partículas no se sedimentan.

El conjunto formado por estas partículas constituye un sistema coloidal, formado por una doble capa de iones, el cual es sometido a un potencial en la superficie inferior del doble lecho, denominado *potencial Z*. El problema en la coagulación consiste en disminuir el potencial Z por uno de los siguientes métodos:

- Coagulación por neutralización de la carga.
- Coagulación por disminución del espesor de la doble capa (distancia d).

El fenómeno de la desestabilización se efectúa mediante una serie de reacciones químicas bastante complejas, de las cuales algunas no se han podido entender lo suficiente. Dentro de esas reacciones se encuentran las que se efectúan con las diversas formas de alcalinidad, por lo cual su contenido disminuye. Además, algunas de estas reacciones producen CO₂, cuyo efecto consiste fundamentalmente en el incremento de la acidez del agua y por consiguiente la disminución del pH [Rodríguez, 1995].

4.2.3. Etapas de la coagulación

La coagulación es un proceso que depende del tiempo, y consta de las siguientes etapas (Stumm, 1982):

- Hidrólisis de los iones metálicos multivalentes y su consecuente polimerización hasta llegar a especies hidrolíticas multinucleadas.
- Adsorción de las especies hidrolíticas en la interfase de la solución sólida para lograr la desestabilización del coloide.
- Aglomeración de las partículas desestabilizadas mediante un puente entre las partículas que involucra el transporte de estas y las interacciones químicas.
- Aglomeración de las partículas desestabilizadas mediante el transporte de las mismas y las fuerzas de Van der Waals.
- Formación de los flóculos.
- Precipitación del hidróxido metálico.

Algunos de estos pasos pueden ocurrir simultáneamente, y otros incluso pueden ser controlables bajo diferentes condiciones químicas.

4.2.4. Mecanismos de coagulación predominantes

La coagulación por medio de sales inorgánicas se produce predominantemente por medio de dos mecanismos:

- Adsorción de las especies hidrolíticas por el coloide, provocando la neutralización de la carga.

- Coagulación de barrido en la que se producen las interacciones entre el coloide y el hidróxido precipitado.

Coagulación por adsorción

Cuando se agrega sulfato de aluminio o sales de hierro al agua en condiciones especiales de dosis de coagulante y pH, se forman una serie de especies solubles hidrolizadas.

Estas especies hidrolizadas se unen o forman complejos superficiales con los grupos silanol y el coloide, y lo desestabilizan, permitiendo la formación de floculos. Lo que ocurre es que se neutraliza la carga.

Cuando la cantidad de coloides presentes en el agua es grande, la distancia entre ellos es pequeña, lo que hace que la fuerza de atracción sea mayor y la energía requerida para su desestabilización, así como el potencial zeta resultante, son menores.

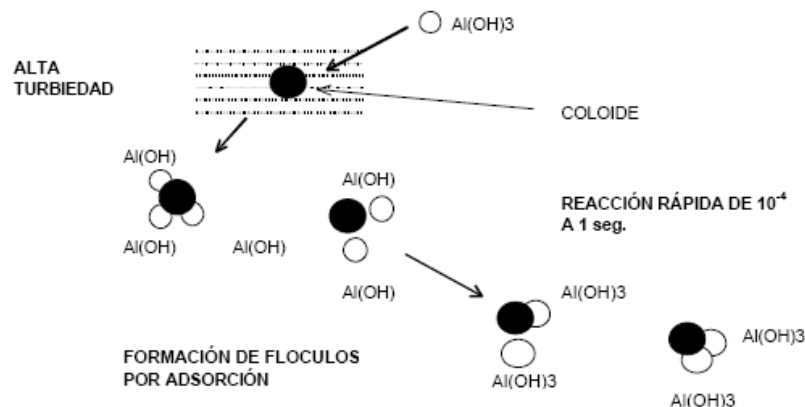


Fig 4.1 Coagulación por adsorción

Coagulación por barrido

Se produce cuando la dosis de alúmina es lo suficientemente alta como para que se forme un precipitado de hidróxido de aluminio que barra de la suspensión a las partículas coloidales.

Este tipo de coagulación se da cuando el agua es clara y el porcentaje de las partículas coloidales pequeño.

La distancia entre las partículas coloidales es mayor, por tanto las fuerzas de atracción son menores y se requiere más cantidad de coagulante y energía para desestabilizarlas, lo que hace que aumenten el potencial zeta y el tiempo de reacción.

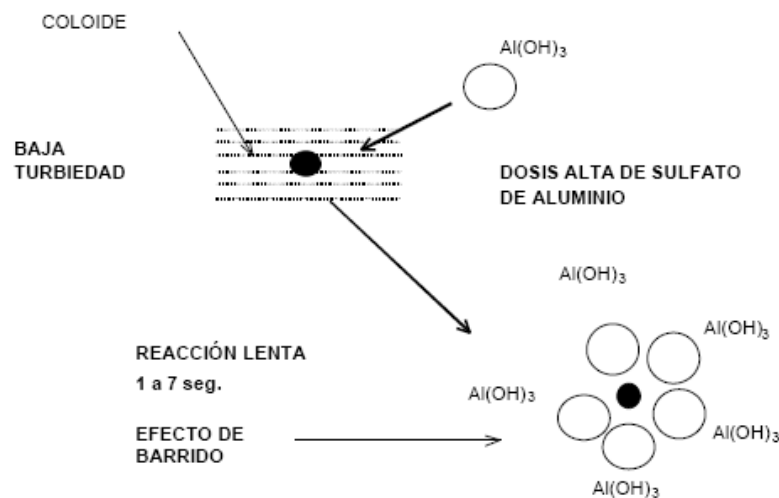


Fig 4.2 Coagulación por barrido

4.2.5. Factores que influyen en el proceso de coagulación

En el proceso de coagulación de las aguas residuales influyen varios factores, entre los que cabe citar:

- **Tipo de coagulante:** No todos los coagulantes provocan el mismo efecto ni llevan a cabo la desestabilización por el mismo mecanismo. El pH óptimo y la solubilidad dependen del tipo de coagulante, por lo que es necesario realizar una comparación experimental.
- **Contenido de materia en suspensión:** Este factor está estrechamente relacionado con la cantidad óptima de coagulante necesaria, la cual se determina mediante ensayos. Esta cantidad también puede variar con el tiempo de mezcla y con la temperatura del agua. El tamaño de partícula también influye en la cantidad de coagulante necesaria, ya que las partículas suspendidas son más difíciles de coagular que las partículas grandes. También son más difíciles de coagular las

suspensiones que contienen muchos tamaños de partícula que las que sólo tienen uno.

- **pH:** Este factor es uno de los más importantes. Cada coagulante tiene una zona de pH en la que se produce una buena floculación en plazo corto y con una dosis dada de coagulante. La coagulación debe efectuarse dentro de esta zona siempre que sea posible.
- **Temperatura:** La temperatura cambia el tiempo de formación del floc, entre más fría el agua, la reacción es más lenta y el tiempo de formación del floc es mayor.
- **Relación cantidad-tiempo:** La cantidad de coagulante es inversamente proporcional al tiempo de formación del floc.
- **Alcalinidad:** La alcalinidad guarda la relación con el pH y por lo tanto el contenido de alcalinidad del agua es uno de los factores por considerar en la coagulación.
- **Capacidad de cambio:** Es una medida de la tendencia a remplazar cationes de baja valencia por otros de mayor valencia provocando la desestabilización y aglomeración de partículas en forma muy rápida.

4.2.6. Desestabilización de coloides

Existen cuatro caminos diferentes de desestabilización:

- Compresión de la capa difusiva
- Adsorción para producir la neutralización de la carga
- Inmersión dentro de un precipitado
- Adsorción que permita un enlace tipo puente entre partículas

Compresión de la doble capa

Las interacciones de algunos coagulantes con una partícula coloidal son sólo electrostáticas. Los iones de carga similar a la carga del coloide son repelidos y los contraiones atraídos. Estos coagulantes se llaman electrolitos indiferentes.

La eficacia del proceso aumenta con la carga. La coagulación se produce por compresión de la capa difusiva que rodea a las partículas coloidales. Concentraciones elevadas de electrolito en la disolución dan elevadas concentraciones de contraiones en la capa difusiva, lo que hace que se reduzca el espesor de la capa difusiva.

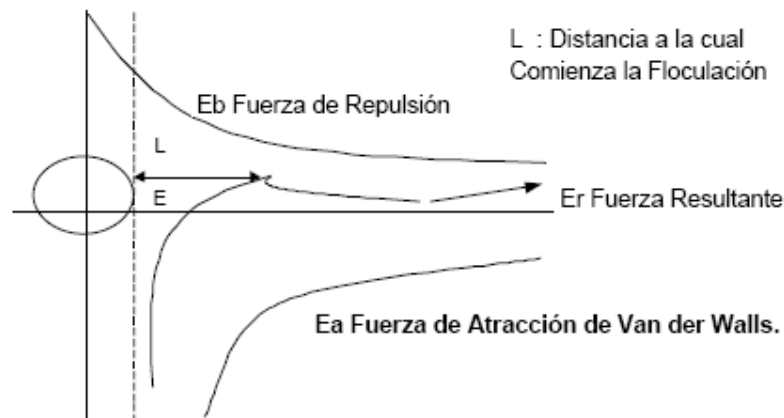


Fig. 4.3 Fuerzas de atracción y repulsión

Adsorción y neutralización de la carga

La capacidad de una especie coagulante para desestabilizar una dispersión coloidal es una mezcla de interacciones coagulante-coloide, coagulante-disolvente y coloide-disolvente. Según el tipo y la magnitud de estas interacciones variará la capacidad de un coagulante para ocasionar una dispersión coloidal.

La partícula coloidal adsorbe contraiones en su superficie, llegando a neutralizar su carga y desestabilizándose. Al aumentar la dosis de coagulante, el coloide adsorbe un exceso de contraiones, por lo que la carga que tendrá ahora el coloide será la opuesta de la que tenía al principio. Esto es ineficaz, ya que no se consigue la desestabilización.

Inmersión en un precipitado

Se producen cuando se agrega una concentración de coagulante tan alta que excede el límite de solubilidad de ese compuesto en el agua. En ese momento se precipitan los hidróxidos que se forman por reacción con la alcalinidad y el agua con sus coagulantes, induciendo la formación de una masa esponjosa (floc de barrido) que atrapa en su caída a los coloides y partículas suspendidas, las cuales se ven obligadas a decantar incorporadas dentro del precipitado que desciende.

Esto no es una verdadera coagulación, pero es la que se produce más frecuentemente debido a que en la práctica las dosis que se utilizan están por encima del límite de solubilidad de los hidróxidos de aluminio o hierro en agua a pH y temperaturas normales.

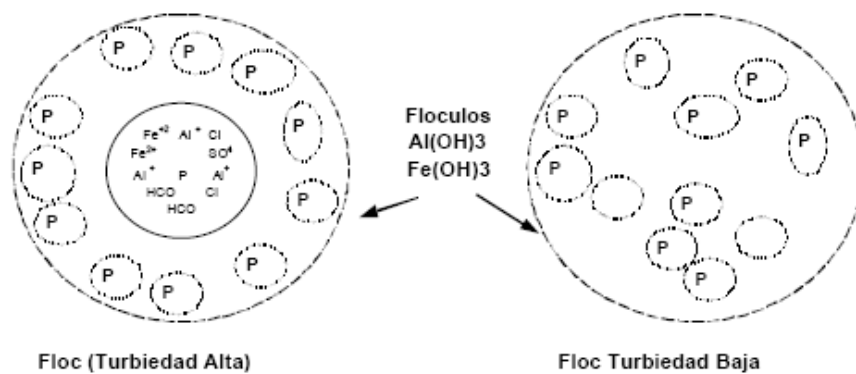


Fig. 4.4 Atrapamiento de partículas en un Floc

Adsorción y enlace de puente interpartícula

En algunos coagulantes se crean enlaces entre las partículas coloidales cuando adsorben radicales o extremos de la estructura del coagulante, agregando o uniendo de esta forma las partículas coloidales.

Bajo ciertas condiciones un sistema que ha sido desestabilizado y agregado puede ser reestabilizado por agitación extendida, debido a la rotura de los enlaces y posterior repliegue de los segmentos prolongados sobre la superficie de las partículas.

La tabla 4.1 muestra las características de cada uno de los mecanismos de desestabilización. En el caso de aguas residuales se produce fundamentalmente por adsorción de especies coagulantes o por inmersión dentro de un precipitado de carbonato o hidróxido.

Parámetro / Mecanismo	Doble Capa	Adsorción y Neutralización	Formación de Puentes	Precipitación
Interacciones electrostáticas	Predominantes	Importante	Subordinadas	Subordinadas
Interacciones Químicas y Adsorción	Ausentes	Importantes	Predominantes	Pueden ocurrir
Potencial Zeta para una desestabilización óptima	Próximo a cero	No necesariamente cero	Usualmente no cero	No necesariamente cero
Adición de un exceso de coagulante	No tiene efecto perjudicial	Reestabilización acompañada de inversión de carga	Reestabilización debido al recubrimiento superficial completo	No tiene efecto perjudicial
Fracción de recubrimiento Superficial (Θ)	Despreciable	$0 < \Theta < 1$	$0 < \Theta < 1$	No importante
Relación dosis óptima de coagulante y concentración de partículas	Dosis óptima independiente de concentración coloidal	Posible estequiometría pero no siempre ocurre	Estequiometría entre dosis y concentración coloidal	Dosis óptima independiente de la concentración coloidal
Propiedades físicas de los flóculos formados	Densos, gran resistencia pero pobre filtrabilidad	Flóculos de resistencia y densidad variable	Flóculos de estructura tridimensional, baja resistencia pero excelente filtrabilidad	Flóculos de resistencia y densidad variable

Tabla 4.1 Características de los mecanismos de desestabilización

4.2.7. Coagulantes

En la práctica los coagulantes químicos se clasifican en coagulantes primarios y ayudantes de coagulación o floculantes. Los coagulantes primarios se aplican para causar la desestabilización de las partículas e iniciar la aglomeración, mientras que el propósito de los ayudantes de coagulación es aumentar la densidad de tal forma que no se rompan en los siguientes procesos [IMTA, 1992].

Como coagulantes primarios comúnmente se usan sales metálicas de hierro y aluminio, mientras que como ayudantes de coagulación se utilizan polímeros orgánicos sintéticos.

Cuando se adicionan al agua sales metálicas como sulfato de hierro y aluminio, debe agregarse la cantidad suficiente para exceder el límite de solubilidad del hidróxido metálico y formar el flóculos. Este adsorberá las partículas que causan la turbiedad del agua.

Los polielectrolitos o polímeros orgánicos sintéticos usados en el tratamiento de agua consisten en una larga cadena de pequeñas subunidades o monómeros que contienen grupos ionizables. Los polímeros cargados positivamente se denominan polielectrolitos catiónicos, mientras que los cargados negativamente se llaman polímeros no iónicos [IMTA, 1992].

Los coagulantes que se utilizan en la práctica para agua potable son los siguientes:

- **Sales de Aluminio:** Forman un floc ligeramente pesado. Las más conocidas son: el Sulfato de Aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_3) \cdot 14\text{H}_2\text{O}$); el Sulfato de Aluminio amoniacal y el Aluminato Sódico. El primero es el que se usa con mayor frecuencia dado su bajo coste y manejo relativamente sencillo.
- **Sales de Hierro:** Se utiliza el Cloruro Férrico (FeCl_3), y los Sulfatos Férrico y Ferroso ($\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ y FeSO_4). Forman un floc más pesado y de mayor velocidad de asentamiento que las sales de aluminio.
- **Polímeros o polielectrolitos:** Son compuestos complejos de alto peso molecular que se utilizan no propiamente como coagulantes sino como ayudantes de coagulación. La dosificación de estas sustancias se lleva a cabo en concentraciones muy bajas, lo cual es una gran ventaja ya que compensa el costo del polímero. Están siendo ampliamente empleados en el tratamiento de aguas potables.

4.3 FLOCULACIÓN

La floculación es el proceso siguiente a la coagulación, que consiste en la agitación de la masa coagulada que sirve para permitir el crecimiento y aglomeración de los flóculos recién formados con la finalidad de aumentar el tamaño y pesos necesarios para sedimentar con facilidad.

Los flóculos son inicialmente pequeños, pero se unen unos con otros para formar otros más grandes que son capaces de sedimentar.

La floculación está favorecida por un mezclado lento, ya que si la velocidad es muy alta, los flóculos pueden llegar a romperse.

4.3.1. Cinética de la floculación

Tan pronto como se agregan coagulantes a una suspensión coloidal, se inician una serie de reacciones hidrolíticas que adhieren iones a la superficie de las partículas presentes en la suspensión, las cuales tienen así oportunidad de unirse por sucesivas colisiones hasta formar flóculos que crecen con el tiempo.

La rapidez con que esto ocurre depende del tamaño de las partículas con relación al estado de agitación del líquido, de la concentración de las mismas y de su "grado de desestabilización", que es el que permite que las colisiones sean efectivas para producir adherencia.

Los contactos pueden realizarse por dos modos distintos:

- **Floculación pericinética:** Se produce por el movimiento natural de las partículas del agua y está inducida por la energía térmica. Esto se conoce como movimiento browniano.

- **Floculación ortocinética:** Se basa en las colisiones de las partículas debido al movimiento del agua. Este movimiento inducido puede ser mecánico o hidráulico.

4.3.2. Parámetros que influyen en la floculación

- **Concentración y naturaleza de las partículas:** La velocidad de formación del floc es proporcional a la concentración de partículas en el agua y del tamaño inicial de estas.
- **Tiempo de detención:** La velocidad de aglomeración de las partículas es proporcional al tiempo de detención. Debe estar lo más cerca posible al óptimo determinado por medio de ensayos de jarras, esto se puede lograr dividiendo la unidad de floculación en cámaras. Se puede decir que una eficiencia dada, se obtiene en tiempos cada vez menores a medida que se aumenta el número de cámaras de floculación en serie. Por razones de orden práctico el número de cámaras no puede ser muy grande, estableciéndose un mínimo de tres (3) unidades.
- **Gradiente de velocidad:** Este es un factor proporcional a la velocidad de aglomeración de las partículas. Existe un límite máximo de gradiente que no puede ser sobrepasado, para evitar el rompimiento del floc. El gradiente a través de las cámaras debe ser decreciente y no se deben tener cámaras intermedias con gradientes elevados.

4.3.3. Tipos de floculantes

Son polímeros o polielectrolitos de pesos moleculares muy altos, formados por bloques repetidos en varias cadenas, denominados monómeros.

Estos floculantes se clasifican dependiendo de su naturaleza en:

- **Floculantes minerales:** En este grupo se encuentra la sílice activada, la cual es tan delicada que debe ser preparada antes de que se vaya a emplear, debido a que gelatiniza.
- **Floculantes orgánicos naturales:** Son polímeros naturales extraídos de sustancias animales o vegetales.
- **Floculantes orgánicos de síntesis:** Son los más utilizados. Consisten en macromoléculas de una gran cadena, obtenidos por asociación de monómeros sintéticos de peso molecular elevado.

CAPÍTULO 5

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5.1 MUESTRA OBJETO DE ESTUDIO

Las muestras objeto de estudio consisten en agua residual tomada a la salida de una planta depuradora piloto situada en el Laboratorio de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza.

La muestra de partida es agua residual sintética que simula adecuadamente al agua residual urbana, la cual se trata en dicha planta de lodos activos a escala de laboratorio.

Las características del agua que salen de la planta varían dependiendo del estado de esta. Por tanto, las muestras de agua residual depurada tomadas no mantienen las características constantes.

5.1.1. Preparación del agua residual sintética

Para la preparación del agua sintética se procede de la siguiente manera:

Por cada litro de agua del grifo se disuelve:

- 341 mg de muestra sintética
- 0.2 g de Glucosa ($C_6H_{12}O_6$)

La composición de la muestra sintética es la siguiente:

- 160 mg de peptona de carne
- 110 mg de extracto de carne
- 30 mg de urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)
- 7 mg de cloruro de sodio (NaCl)
- 4 mg de cloruro de calcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- 2 mg de sulfato de magnesio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
- 28 mg de monohidrogenofosfato de potasio (K_2HPO_4)

A partir de esta agua y aplicando el proceso de depuración, se obtiene el agua residual depurada mediante tratamiento por lodos activos.

5.1.2. Obtención del agua residual depurada mediante tratamiento por lodos activos

El sistema utilizado para la obtención del agua residual depurada es el proceso convencional que se lleva a cabo en una Estación Depuradora de Aguas Residuales.

Este tratamiento consiste en la asimilación aerobia de la materia orgánica degradable biológicamente por microorganismos, en presencia de oxígeno y nutrientes, a través de procesos de oxidación, síntesis y endogénesis. Los productos finales del metabolismo son CO_2 y H_2O , produciéndose un incremento de la biomasa de microorganismos a expensas de la materia orgánica consumida.

El sistema consiste en desarrollar un cultivo bacteriano disperso en forma de flóculos en un reactor biológico, aireado y alimentando de forma continua con el agua a tratar.

En la figura 5.1 se puede ver la planta de lodos activos que se utiliza para realizar el tratamiento.

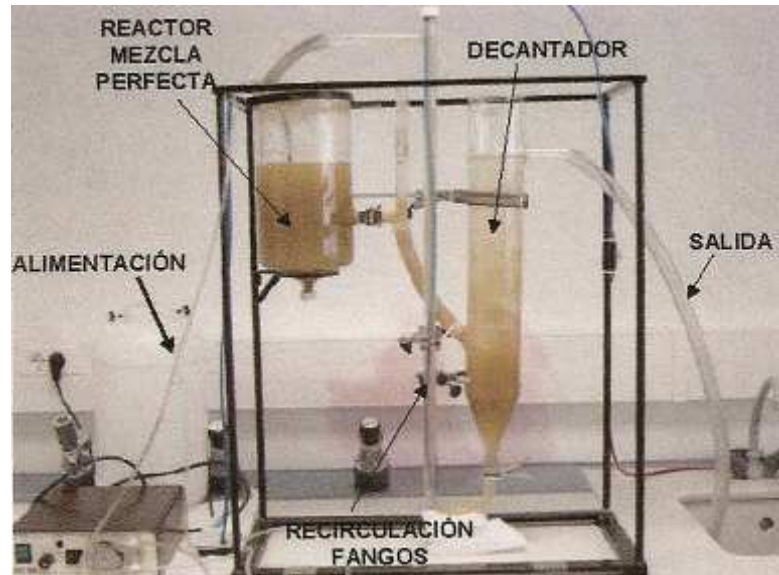


Figura 5.1 Planta de lodos activos

La finalidad de la aireación es suministrar al cultivo el oxígeno necesario para el desarrollo de los procesos bioquímicos aerobios. En la oxidación biológica con fangos activos se establece un tiempo de contacto suficiente entre el agua residual y los microorganismos, de manera que estos degraden la materia orgánica; y la mezcla se envía a un clarificador donde se separa por sedimentación la biomasa, constituida por los fangos activos del agua. Una determinada fracción de esta biomasa separada es recirculada al reactor para mantener la concentración de microorganismos, que permita continuar con el proceso de depuración, mientras que el exceso se extrae del sistema.

El agua sintética entra a un primer tanque, en el cual ocurre la aireación forzada mediante una bomba. El aire se introduce para proporcionar oxígeno a los microorganismos, para que puedan efectuar sus reacciones biológicas y para reacciones de oxidación; los microorganismos construyen flóculos de lodo que aglomeran los sólidos suspendidos que no fueron bloqueados anteriormente.

Con este tratamiento se obtiene una reducción apreciable del Carbono Orgánico Total (TOC), nitrógeno, fósforo y todos los componentes orgánicos.

El agua depurada obtenida se congela en garrafas para realizar posteriormente los procesos que se van a desarrollar en el presente proyecto.

5.2 METODOLOGÍA ANALÍTICA

En este apartado se detallan las técnicas analíticas y los instrumentos que se emplean para realizar los experimentos.

5.2.1. pH

El pH es la medida del grado de acidez o alcalinidad de una disolución acuosa y se define como el logaritmo negativo de la concentración de los iones H^+ . Para determinar el pH de las muestras acuosas se utiliza un pH-metro de la marca *CRISON*, modelo GLP 21. Previamente a la medida del pH, el pH-metro se calibra utilizando disoluciones tampón de 7,00 y 4,01.

5.2.2. Conductividad

Es la expresión numérica de la capacidad de un agua para transportar la corriente eléctrica. Indica la concentración total de iones en el agua. Varía con la temperatura. La conductividad es la inversa de la resistencia.

La determinación se realiza utilizando un conductímetro *CRISON* modelo *Basic 30*. Para conocer la conductividad de una muestra se introduce la célula en ella, se agita y se espera unos segundos antes de tomar el valor. Los resultados se expresan en mS/cm o $\mu S/cm$ según el rango de trabajo.

5.2.3. Turbidez

Se entiende por turbidez a la propiedad óptica de una muestra de dispersar y absorber la luz en lugar de transmitirla en línea recta. En otros términos, se define como la reducción de la transparencia de un líquido originada por la presencia de materias sin disolver. La turbidez en el agua puede ser causada por la presencia de partículas suspendidas y disueltas de gases, líquidos y sólidos tanto orgánicos como inorgánicos, con un ámbito de tamaños desde el coloidal hasta partículas microscópicas, dependiendo del grado de turbulencia.

Para medir la turbidez se utiliza un turbidímetro de la marca *HANNA instrument* modelo *LP 2000*. Los turbidímetros constan de una fuente de luz para iluminar la muestra y detectores fotoeléctricos que miden la intensidad de la luz dispersada a 90° respecto a la fuente. El procedimiento consiste en medir la intensidad de la radiación dispersada por la muestra a una determinada longitud de onda y compararla con la de la disolución patrón. Los resultados se expresan en unidades nefelométricas de turbidez: UNT.

5.2.4. Carbono Orgánico Total (TOC)

Con objeto de cuantificar la materia orgánica presente en el agua se mide el Carbono Orgánico Total (COT). Para ello se utiliza un equipo *SHIMADZU* modelo *TOC-V_{CSH}*.

Fundamento del equipo

En el agua están presentes dos tipos de carbono: carbono orgánico y carbono inorgánico. El carbono orgánico (COT) corresponde a los compuestos orgánicos presentes en el agua, mientras que el carbono inorgánico (CI), se encuentra disuelto en el agua como CO₂ o bien corresponde a compuestos inorgánicos tales como los carbonatos y bicarbonatos.

Conjuntamente, ambos tipos de carbonos constituyen el carbono total, CT, y por tanto, satisfacen la relación: $COT = TC - IC$. El equipo se basa en esta relación para medir el COT.

Material y métodos

- Equipo SHIMADZU modelo TOC-V_{CSH}
- Viales de 20 ml
- Jeringuilla de plástico
- Filtros de celulosa para jeringuillas 0,45 µm
- Ácido fosfórico
- Ácido clorhídrico
- Agua mili-Q

Procedimiento y cálculo

Se pasa el agua a analizar por un filtro de 0,45 µm para no obstruir la aguja con la que se inyecta la muestra al equipo. Las muestras se acidifican a pH 2 con H₂SO₄ para así poder trabajar con una recta en el equipo en la que no existan interferencias de los carbonatos, que reaccionan con el peróxido de hidrógeno que queda en la muestra dando lugar a valores de COT erróneos. Una vez filtrada la muestra se introduce en los viales y se programa el equipo con las rectas de calibrado que mejor se ajusten, según los valores esperados de COT.

Al analizar la muestra, una primera alícuota (de volumen conocido) es utilizada para determinar el CT. La muestra se inyecta automáticamente en un tubo de combustión, relleno con catalizador, y a 680 °C es completamente oxidada, de forma que todo el carbono se transforma en dióxido de carbono gaseoso, CO₂. Con una corriente de aire sintético, el resultado de la combustión es arrastrado hasta un analizador de gases NDIR (“nondispersive infrared”), donde se detecta el CO₂. El área de los picos que se obtiene como señal de la medida es directamente proporcional a la concentración de CT.

A continuación el equipo utiliza una segunda alícuota de muestra (volumen conocido) para determinar el CI. Esta alícuota es acidificada automáticamente hasta un pH menor que 2 con ácido clorhídrico, consiguiéndose así que sólo el carbono inorgánico se transforme en CO₂. El CO₂ así formado junto con el que pudiese existir originalmente disuelto en la muestra, es

volatilizado mediante burbujeo con aire sintético y arrastrado hasta el analizador NDIR, de modo que el área del pico obtenido por señal en esta segunda medida, es directamente proporcional al CI presente en la muestra. El propio equipo, por diferencia entre ambas señales (CT-CI), proporciona el valor del TOC, en mg C/l.

Este procedimiento posee la ventaja, no solo de su rapidez, sino también de que determina todos los compuestos carbonados presentes en el agua. Sin embargo, hay que tener en consideración la posible presencia de partículas carbonadas en suspensión. Estas partículas podrían penetrar y taponar la aguja con la que inyectan las muestras. Por ello, previamente al análisis, todas las muestras se pasan a través de un filtro de 0.45 μ m. Debido a ello, en realidad el parámetro que se determina es el COD (Carbono orgánico disuelto), aunque a lo largo de este proyecto se ha seguido utilizando el término TOC. Una vez filtradas las muestras, se introducen en los viales y se programa el equipo con las rectas de calibrado que mejor se ajusten según los valores esperados de TOC.

5.2.5. Sólidos en Suspensión (SS)

Los sólidos en suspensión son partículas sólidas pequeñas, inmersas en un fluido que actúa sobre la partícula con fuerzas en direcciones aleatorias, que contrarrestan la fuerza de la gravedad, impidiendo así que el sólido se deposite en el fondo.

Los sólidos en suspensión totales son los sólidos separados por filtración o centrifugación y posteriormente secados bajo las condiciones específicas.

En este caso lo que interesa es la eliminación de estos sólidos mediante filtración, para eliminar de la muestra de agua la mayor cantidad posible de sólidos en suspensión.

Para llevar a cabo una filtración es necesario utilizar un tamiz que deje pasar las partículas del líquido y retenga las del sólido, con lo cual, al hacer pasar la mezcla líquido-sólido por el referido tamiz, quedan separadas las dos fases.

5.2.6. Determinación del peróxido de hidrógeno

Conocer el consumo de peróxido a lo largo del proceso de oxidación es fundamental para la evaluación de la eficiencia de dicha oxidación química. La determinación se lleva a cabo utilizando las tiras merck.

Estas tiras se introducen en la disolución durante unos segundos y posteriormente se compara su color con los colores patrón que se encuentran en el bote, para así conocer la concentración de peróxido de hidrógeno en la muestra. Hay de distintos rangos, en este caso se utilizan de 0-50 mg/L H₂O₂.

5.2.7. Determinación del Fe³⁺ total

Para la determinación del Fe³⁺ se utiliza un *fotómetro Multi-parámetro* de HANNA, modelo C99.

Material y reactivos

- Cubetas de 10 mL
- Muestra de agua a analizar
- Fotómetro Multi-parámetro de HANNA
- Reactivo en polvo HI 93721-0

Procedimiento

Se llena la cubeta a tratar y se introduce en el portacubetas del fotómetro Multi-parámetro, seleccionando previamente el programa correspondiente. Una vez introducido se pulsa "ZERO". Unos segundos después en el display aparecerá "0,0". Se retira la cubeta y se añade el paquete de reactivo HI 93721-0 y se agita hasta su completa disolución. Se reinserta

la cubeta en el instrumento y se pulsa "TIMER", en el display aparecerá una cuenta atrás de 3 minutos tras la cual se muestra el resultado.

5.2.8. Cuantificación de Enterococos

Enterococos es un termino equivalente para referirse a las especies pertenecientes al genero *Enterococcus*. Este género fue definido en 1984 debido a la necesidad de separar las especies pertenecientes al género *Streptococcus* de origen fecal de los que no lo eran. Las bacterias pertenecientes al género *Enterococcus* son cocos gram positivos, que tienden a unirse en cadenas. Son catalasa negativa, inmóviles, anaerobios facultativos y no forman ni esporas ni capsulas. Entre las características fisiológicas que las distinguen se encuentra la habilidad para crecer en presencia de 6,5% de NaCl; a 10°C y 45°C y pH 9,6.

En aquellas muestras en las que se suponía una alta concentración de *Enterococcus faecalis*, por los cultivos previos realizados, el análisis se realizo por cultivo directo sobre la placa.

Para llevar a cabo el análisis de *Enterococcus faecalis*, se utilizo como medio de cultivo selectivo, agar Slanetz&Bartley (Scharlau), este medio selectivo sólido contiene azida de sodio (para inhibir el crecimiento de las bacterias Gram negativas) y cloruro de 2,3,5-trifeniltetrazolio, un compuesto que se reduce a formazan, rojo, por acción de los *enterococos* intestinales. El cultivo se realizo de forma directa sobre la placa de Petri añadiendo un volumen de muestra adecuado que permitiese una posterior lectura correcta de la placa.

La muestra se extendió por toda la superficie de la placa mediante el uso de un asa de Drigalski estéril. Las placas fueron incubadas durante 44 h \pm 4 h a 35 °C \pm 2,0 °C. Se recontaron aquellas colonias de color rojo, marrón o rosa en el centro de la colonia. Todas aquellas placas que presentasen menos de 30 UFC fueron desechadas.

En aquellas muestras en las que la concentración de *Enterococcus faecalis* era baja, se procedió a utilizar el método de filtración de membrana que describe la norma UNE-EN ISO 7899-2.

Se utilizo como medio de cultivo selectivo agar Slanetz&Bartley (Scharlau), un equipo para filtración en membrana (Millipore) y filtros de membrana estériles de 0,45µm de tamaño nominal de poro (Millipore). Se filtra un volumen de muestra adecuado, y se coloca el filtro de membrana en el medio Slanetz&Bartley. Se incuban las placas a 36°C durante 44 h.

Tras la incubación, se consideran como típicas todas las colonias que muestren un color rojo, marrón o rosado en el centro o en toda la colonia.

Este tratamiento lo lleva a cabo otro investigador del grupo de trabajo.

5.3 TRATAMIENTOS APLICADOS

5.3.1. Realización de los experimentos de Oxidación Avanzada

Los experimentos se llevan a cabo en oscuridad estricta y al aire, sin ninguna fuente de luz externa.

Las muestras son obtenidas en la planta de lodos activos y se conservan en el congelador hasta su utilización. Los experimentos Fenton se realizan reactores de 100 mL con un agitador magnético que contienen 100 ml de muestra de agua residual depurada, a los cuales se añaden en función del proceso, los reactivos (hierro y peróxido de hidrógeno) en cantidades que varían según el experimento.

Es necesario un ajuste del pH de la muestra, para lo cual se emplea una disolución de H_2SO_4 .

Los volúmenes de peróxido de hidrógeno y de hierro requeridos para cada experimento, se adicionan al principio de este, tras lo cual se pone en marcha el agitador, para favorecer la reacción.

Una vez finalizado el experimento se miden los parámetros de control como el pH y la concentración de peróxido de hidrógeno. Las muestras se filtran con un filtro de 0,45 µm y se

acidifican a pH 2 para medir el TOC, es necesario acidificar hasta este pH tan ácido para que los carbonatos que contiene el agua residual no enmascaren el resultado del TOC.

Los parámetros de control medidos a lo largo del experimento son los siguientes:

- pH
- Concentración de peróxido de hidrógeno
- Carbono Orgánico Total

De manera complementaria, se realizan experimentos de control para el peróxido de hidrógeno, los cuales se realizan de manera idéntica al proceso Fenton pero sin la adición de hierro.

Los rangos utilizados para cada variable estudiada en los procesos de oxidación avanzada son los siguientes:

- Los *pH* de trabajo seleccionados son 3, 4, 5 y 6.
- Las *concentraciones de peróxido de hidrógeno* utilizadas son 10 y 25 mg/L, seleccionadas como consecuencia de los trabajos realizados anteriormente en el grupo de investigación [Díez, 2009].
- La *concentración de hierro* se fija en 5 mg/L debido a trabajos previos realizados en el grupo de investigación [Díez, 2009].
- El proceso Fenton se realiza en oscuridad estricta (en la tabla 5.1 "tapado") y al aire (en la tabla 5.1 "destapado").

Los experimentos realizados son un total de 22 y se muestran en la tabla 5.1:

Experimento	pH	H₂O₂ (mg/L)	Fe (mg/L)	Estado
1	3	10	0	Tapado
2	3	25	0	Tapado
3	3	10	5	Tapado
4	3	25	5	Tapado
5	3	10	5	Destapado
6	3	25	5	Destapado
7	4	10	0	Tapado
8	4	25	0	Tapado
9	4	10	5	Tapado
10	4	25	5	Tapado
11	4	10	5	Destapado
12	4	25	5	Destapado
13	5	10	0	Tapado
14	5	25	0	Tapado
15	5	10	5	Tapado
16	5	25	5	Tapado
17	5	10	5	Destapado
18	5	25	5	Destapado
19	6	10	6	Tapado
20	6	25	6	Tapado
21	6	10	6	Tapado
22	6	25	6	Tapado

Tabla 5.1 Experimentos Fenton aplicados

5.3.2. Tratamiento de Coagulación-Floculación

Características de los reactivos utilizados

Los coagulantes utilizados para el tratamiento de coagulación-floculación son: cloruro de hierro (FeCl_3) y cloruro de hierro con sulfato de aluminio ($\text{FeCl}_3\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3$); ambos combinados con cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Las características de los reactivos se muestran en la tabla 5.2:

Reactivo	Marca	Riqueza	Estado
Cloruro de hierro (III) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Probus S.A.	>98%	Sólido
Hidróxido de calcio (cal) $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Panreac	90%	Sólido
Sulfato de aluminio y cloruro férrico $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{FeCl}_3$	Safloc	68,5% - 28,5%	Líquido

Tabla 5.2 Características de los reactivos utilizados

Equipo experimental: Jar-test

El equipo empleado para realizar el tratamiento de coagulación-floculación es un Jar-test de la marca SBS. Este dispositivo consiste en una serie de 6 agitadores de varilla múltiples que giran a la misma velocidad. Las palas agitadoras están diseñadas para apilar los sedimentos en el centro del fondo de los vasos, pudiéndose subir y bajar, sin parar el motor, mediante un embrague. Dispone de pantalla de iluminación detrás de los vasos. La figura 5.2 muestra un modelo similar al utilizado en el laboratorio en el tratamiento de coagulación-floculación:



Fig 5.2 Jar-test

Condiciones de operación del tratamiento de coagulación-floculación

Para determinar las condiciones de operación hay que tener en cuenta las siguientes variables [Rossini et al, 1999], que se fijan en este orden:

- Velocidad y tiempo de coagulación (etapa de agitación rápida)
- Velocidad y tiempo de floculación (etapa de agitación lenta)
- pH y dosis óptima de coagulante
- Tiempo de sedimentación

El pH y la concentración de coagulante óptimos son los obtenidos en otro proyecto fin de carrera. El resto de condiciones de operación son los que figuran en la tabla 5.3:

	Tiempo	Velocidad de agitación
Coagulación	3 minutos	200 rpm
Floculación	15 minutos	40 rpm
Sedimentación	30 minutos	En reposo

Tabla 5.3 Condiciones de operación del tratamiento de Coagulación-Floculación

Etapas del tratamiento de coagulación-floculación

El procedimiento experimental de coagulación-floculación consta de las siguientes fases:

- Preparación de la muestra: en un vaso de 600 mL se vierten 300 mL de la muestra a tratar. A continuación se añade la dosis correspondiente de coagulante y se eleva el pH hasta el valor seleccionado mediante la adición de hidróxido de calcio, en forma de lechada de cal.
- Coagulación: se coloca el vaso en uno de los brazos del Jar-test y se agita a una velocidad de 200 rpm durante 3 minutos.
- Floculación: se disminuye la velocidad de agitación a 40 rpm y se mantiene en agitación durante 25 minutos.

- **Sedimentación:** se deja reposar el contenido del vaso durante 30 minutos en un embudo de decantación.

Dosis óptima de coagulante

- **FeCl₃:** La dosis óptima, así como el pH óptimo de tratamiento son los establecidos en el proyecto fin de carrera de [Valero, 2008].
- **FeCl₃-Al₂(SO₄)₃:** La concentración de FeCl₃ en este coagulante es de un 28.5%. En este caso y teniendo en cuenta los resultados obtenidos con FeCl₃, se selecciona como dosis de trabajo aquella que aporta la misma cantidad de hierro a la muestra, es decir 150 mg/l.

5.3.3. Tratamiento combinado que se va a aplicar al agua residual depurada: Coagulación-Floculación / Fenton

El tratamiento completo que se va a aplicar a la muestra consiste en una coagulación-floculación, tras la cual se separa el agua de los fangos generados por decantación y con el hierro que queda disuelto se realiza el proceso Fenton mediante la adición de peróxido de hidrógeno a la muestra y un ajuste de pH. La figura 5.2 muestra un esquema del tratamiento:

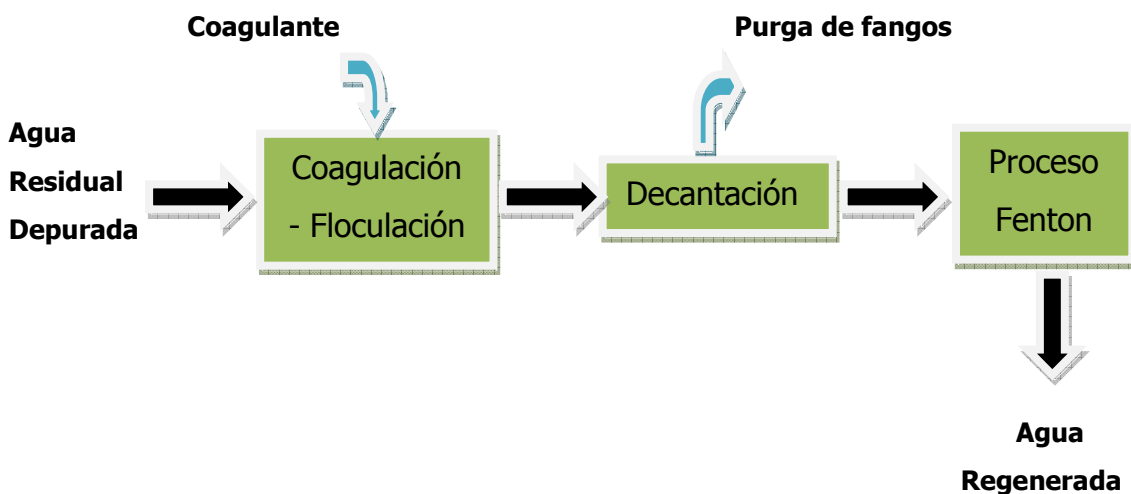


Fig 5.2 Tratamiento completo aplicado

La coagulación-floculación tiene como finalidad la eliminación de la mayor cantidad posible de sólidos en suspensión, además consigue disminuir la turbidez del agua.

En esta etapa se adiciona a la muestra la dosis óptima de uno de los dos coagulantes (FeCl_3 o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{FeCl}_3$) y se añade cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) hasta alcanzar el pH óptimo.

Después de la adición de los reactivos se agitan las muestras en el Jar-test con las condiciones de operación que se muestran en la tabla 5.3.

En la coagulación floculación se forman unos lodos que es necesario separar del agua, para lo cual se dejan sedimentar en un embudo de decantación durante el tiempo prefijado.

El proceso Fenton se realiza de manera idéntica al desarrollado en el apartado 5.3.1 utilizando la concentración de hierro disuelto que queda en la muestra tras la coagulación – floculación y adicionando peróxido de hidrógeno. Es necesario un ajuste previo del pH de la muestra.

Estudio de Inactivación de gérmenes patógenos

En la parte final del proyecto se realiza un estudio de la evolución de los gérmenes patógenos en las aguas tratadas. El estudio consiste en infectar la muestra de agua con enterococos y analizar si el tratamiento también es efectivo para la eliminación o inactivación de gérmenes. Las unidades de medida de este parámetro son UFC/100 ml (unidades formadoras de colonias por cada 100 ml).

Se utilizan dos formas de análisis para la medida de los gérmenes patógenos, las cuales se describen más detalladamente en el apartado 5.2.8:

- a) Por cultivo sobre la placa.
- b) Por método de filtración de membrana (UNE-EN ISO 7899-2).

CAPÍTULO 6

RESULTADOS

6.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA OBJETO DE ESTUDIO

En la tabla 6.1 se muestran los parámetros obtenidos en las muestras de agua residual urbana tratada y sin tratar, a la entrada y a la salida de la planta de lodos activos. Los resultados que se muestran son una media aritmética de todos los datos obtenidos a la entrada y a la salida de la planta.

Parámetros	Muestra de agua residual urbana	Muestra de agua residual urbana depurada
	Entrada planta	Salida planta
pH	7,53	6,40
Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1078	1524
Turbidez	7,84	127
TOC	109	39

Tabla 6.1 Caracterización del agua a la entrada y a la salida de la planta.

Como se observa en la tabla 6.1 el valor del TOC disminuye a la salida de la planta debido a la depuración que sufre la muestra de agua residual en la planta de lodos activos.

6.2 PROCESO FENTON

Los parámetros de control utilizados durante la realización de los experimentos son los siguientes:

- pH
- Concentración de H₂O₂
- TOC

Los resultados se van a mostrar agrupados por el pH de trabajo. A continuación se muestra el estudio de la influencia del peróxido de hidrógeno en la degradación de la materia orgánica.

6.2.1. Estudio de la influencia del Peróxido de Hidrógeno

En este apartado se analizan los experimentos de control de peróxido de hidrógeno para todos los pH, de esta forma se estudiará si se produce una disminución del contenido de materia orgánica en la muestra si sólo se utilizan en el proceso distintas dosis de peróxido de hidrógeno. Es decir, se determina si en los experimentos realizados se produce únicamente el proceso Fenton o tiene lugar otro tipo de Proceso de Oxidación Avanzada de manera complementaria.

En la tabla 6.2 se representan los datos obtenidos para una dosis de peróxido de hidrógeno de 10 mg/l, y realizando los experimentos en oscuridad estricta:

10 mg/l H ₂ O ₂				
Parámetros	Tiempo			
	0 min	10 min	20 min	30 min
pH 3	3,21	3,19	3,17	3,16
H ₂ O ₂ [mg/l]	10	5	3	2
TOC [mg/l]	16,2			18,8
pH 4	4,02	4,00	3,96	3,92
H ₂ O ₂ [mg/l]	10	4	2	1
TOC [mg/l]	24			25,2
pH 5	4,94	4,98	5,16	5,22
H ₂ O ₂ [mg/l]	10	4	3	2
TOC [mg/l]	20,5			21,6
pH 6	6,15	6,23	6,29	6,31
H ₂ O ₂ [mg/l]	10	5	2	1
TOC [mg/l]	20,3			20,9

Tabla 6.2 Valores de los parámetros a lo largo del tiempo para el proceso en oscuridad estricta / H₂O₂ (10 mg/l H₂O₂)

En la tabla 6.3 se muestran los valores obtenidos para una concentración de peróxido de hidrógeno de 25 mg/l y realizando los experimentos en oscuridad estricta:

25 mg/l H ₂ O ₂				
Parámetros	Tiempo			
	0 min	10 min	20 min	30 min
pH 3	3,06	3,05	3,03	3,02
H ₂ O ₂ [mg/l]	25	12	7	5
TOC [mg/l]	16,2			18,55
pH 4	4,12	4,10	4,05	4,03
H ₂ O ₂ [mg/l]	25	10	5	3
TOC [mg/l]	24			24,9
pH 5	4,84	4,90	5,03	5,18
H ₂ O ₂ [mg/l]	25	20	15	6
TOC [mg/l]	20,5			21,1
pH 6	6,15	6,18	6,23	6,34
H ₂ O ₂ [mg/l]	25	10	5	4
TOC [mg/l]	20,3			21,1

Tabla 6.3 Valores de los parámetros a lo largo del tiempo para el proceso en oscuridad estricta/H₂O₂ (25 mg/l H₂O₂)

En la figura 6.1 se muestra la evolución del peróxido de hidrógeno a lo largo del tiempo de tratamiento para cada uno de los pH de trabajo, cuando la concentración inicial de peróxido de hidrógeno en la muestra es de 10 mg/l:

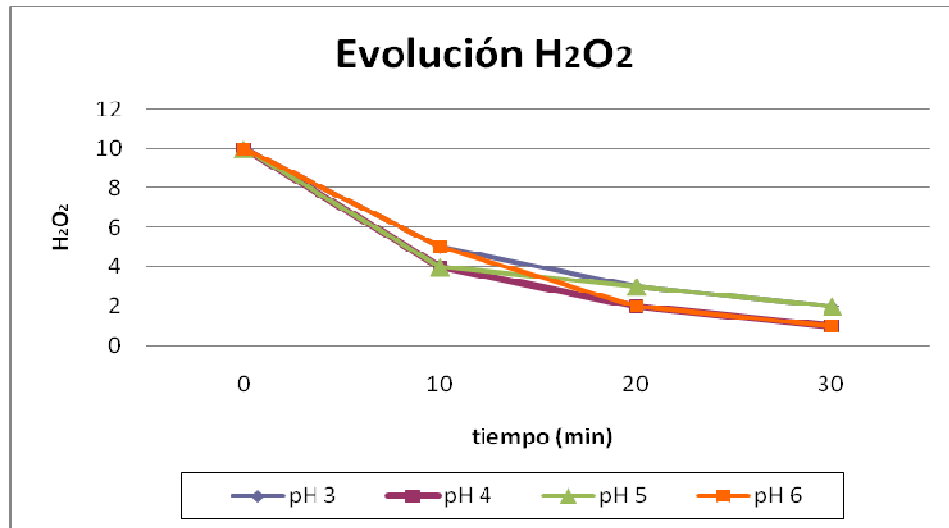


Figura 6.1 Variación de la concentración de H₂O₂ frente al tiempo (10 mg/l H₂O₂)

En la figura 6.2 se muestra la evolución del peróxido de hidrógeno a lo largo del tiempo de tratamiento para cada uno de los pH de trabajo, cuando la concentración inicial de peróxido de hidrógeno en la muestra es de 25 mg/l:

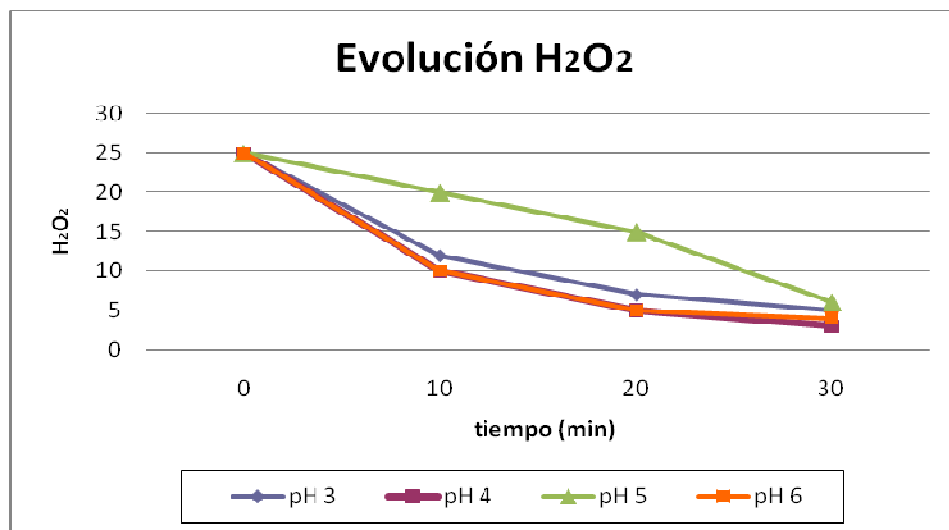


Figura 6.2 Variación de la concentración de H₂O₂ frente al tiempo. (25 mg/l H₂O₂)

En las figuras 6.1 y 6.2, y en las tablas 6.2 y 6.3 se observa que la concentración de peróxido de hidrógeno se reduce a la mitad a los 10 minutos de comenzar el proceso. Este hecho se debe a que los carbonatos son atrapadores del peróxido de hidrógeno, de forma que este se elimina y por tanto su concentración se reduce a la mitad.

Además, la muestra de agua utilizada contiene numerosas sustancias procedentes tanto del agua residual tratada como del sistema de depuración, siendo más complejo trabajar con este tipo de aguas que con las muestras preparadas a partir de agua destilada, a la que se le añaden los contaminantes en concentraciones similares a las de la salida de la depuradora. La menor reducción se produce cuando la concentración de peróxido es de 25 mg/l y el pH de la muestra 5, esto indica que cuanto más acidificada está la muestra, antes se produce la reacción del peróxido con otras sustancias presentes en la muestra, como lo sulfatos, carbonatos, etc.

La variación del pH es mínima en ambos experimentos, tendiendo a disminuir a pH más ácidos y a aumentar a pH más básicos.

Sin embargo, en ninguno de los casos se produce una reducción de la materia orgánica presente en la muestra, con lo que se puede determinar que la adición de peróxido de hidrógeno únicamente, no produce los radicales hidroxilo necesarios para que se produzca un Proceso de Oxidación Avanzada como el Fenton. Estos radicales son los responsables de la degradación de la materia orgánica.

6.2.2. Procesos Fenton en oscuridad estricta

Proceso Fenton a pH 3 en oscuridad estricta

En la tabla 6.4 se muestran los resultados obtenidos cuando se utiliza una concentración de peróxido de hidrógeno de 10 mg/l, y una dosis de hierro de 5 mg/l, realizando los experimentos bajo unas condiciones de oscuridad estricta:

5 mg/l Fe - 10 mg/l H ₂ O ₂				
Parámetros	Tiempo			
	0 min	10 min	20 min	30 min
pH	2,99	2,98	2,97	2,97
H ₂ O ₂ [mg/l]	10	4	2	1
TOC [mg/l]	36,9			33,9
Reducción TOC [%]	0			8,13

Tabla 6.4 Valores de los parámetros a lo largo del tiempo para el proceso Fenton en oscuridad estricta/H₂O₂ (10 mg/l H₂O₂ – 5 mg/l Fe)

En la tabla 6.5 se muestran los resultados obtenidos utilizando una concentración de peróxido de hidrógeno de 25 mg/l y una dosis de hierro de 5 mg/l, realizando los experimentos bajo unas condiciones de oscuridad estricta:

5 mg/l Fe - 25 mg/l H ₂ O ₂				
Parámetros	Tiempo			
	0 min	10 min	20 min	30 min
pH	3,06	3,02	2,99	2,96
H ₂ O ₂ [mg/l]	25	10	5	3
TOC [mg/l]	36,9			30,5
Reducción TOC [%]	0			17,34

Tabla 6.5 Valores de los parámetros a lo largo del tiempo para el proceso Fenton en oscuridad estricta/H₂O₂ (25 mg/l H₂O₂ – 5 mg/l Fe)

Proceso Fenton a pH 4 en oscuridad estricta

En la tabla 6.6 se muestran los resultados obtenidos a pH 4 utilizando una concentración de peróxido de hidrógeno de 10 mg/l y una dosis de hierro de 5 mg/l, realizando los experimentos bajo unas condiciones de oscuridad estricta:

5 mg/l Fe - 10 mg/l H ₂ O ₂				
Parámetros	Tiempo			
	0 min	10 min	20 min	30 min
pH	3,94	3,57	2,46	2,13
H ₂ O ₂ [mg/l]	10	5	5	3
TOC [mg/l]	27,5			19,4
Reducción TOC [%]	0			29,45

Tabla 6.6 Valores de los parámetros a lo largo del tiempo para el proceso Fenton en oscuridad estricta/H₂O₂ (10 mg/l H₂O₂ – 5 mg/l Fe)

En la tabla 6.7 se muestran los resultados obtenidos a pH 4 utilizando una concentración de peróxido de hidrógeno de 25 mg/l y una dosis de hierro de 5 mg/l, realizando los experimentos bajo unas condiciones de oscuridad estricta:

5 mg/l Fe - 25 mg/l H ₂ O ₂				
Parámetros	Tiempo			
	0 min	10 min	20 min	30 min
pH	3,86	3,66	3,16	2,85
H ₂ O ₂ [mg/l]	25	15	10	8
TOC [mg/l]	27,5			16,6
Reducción TOC [%]	0			39,64

Tabla 6.7 Valores de los parámetros a lo largo del tiempo para el proceso Fenton en oscuridad estricta/H₂O₂ (25 mg/l H₂O₂ – 5 mg/l Fe)

Proceso Fenton a pH 5 en oscuridad estricta

En la tabla 6.8 se muestran los resultados obtenidos a pH 5 utilizando una concentración de peróxido de hidrógeno de 10 mg/l y una dosis de hierro de 5 mg/l, realizando los experimentos bajo unas condiciones de oscuridad estricta:

5 mg/l Fe - 10 mg/l H ₂ O ₂				
Parámetros	Tiempo			
	0 min	10 min	20 min	30 min
pH	4,93	5,13	6,04	6,77
H ₂ O ₂ [mg/l]	10	5	4,5	4,5
TOC [mg/l]	23,7			14
Reducción TOC [%]	0			40,93

Tabla 6.8 Valores de los parámetros a lo largo del tiempo para el proceso Fenton en oscuridad estricta/H₂O₂ (10 mg/l H₂O₂ – 5 mg/l Fe)

En la tabla 6.9 se muestran los resultados obtenidos a pH 5 utilizando una concentración de peróxido de hidrógeno de 25 mg/l y una dosis de hierro de 5 mg/l, realizando los experimentos bajo unas condiciones de oscuridad estricta:

5 mg/l Fe - 25 mg/l H ₂ O ₂				
Parámetros	Tiempo			
	0 min	10 min	20 min	30 min
pH	4,99	5,20	5,96	6,45
H ₂ O ₂ [mg/l]	25	18	15	15
TOC [mg/l]	23,7			16,3
Reducción TOC [%]	0			31,22

Tabla 6.9 Valores de los parámetros a lo largo del tiempo para el proceso Fenton en oscuridad estricta/H₂O₂ (25 mg/l H₂O₂ – 5 mg/l Fe)

Proceso Fenton a pH 6 en oscuridad estricta

En la tabla 6.10 se muestran los resultados obtenidos a pH 6 utilizando una concentración de peróxido de hidrógeno de 10 mg/l y una dosis de hierro de 5 mg/l, realizando los experimentos bajo unas condiciones de oscuridad estricta:

5 mg/l Fe - 10 mg/l H ₂ O ₂				
Parámetros	Tiempo			
	0 min	10 min	20 min	30 min
pH	5,94	6,49	7,05	7,50
H ₂ O ₂ [mg/l]	10	5	3	2
TOC [mg/l]	14,9			15,3
Reducción TOC [%]	0			0

Tabla 6.10 Valores de los parámetros a lo largo del tiempo para el proceso Fenton en oscuridad estricta/H₂O₂ (10 mg/l H₂O₂ – 5 mg/l Fe)

En la tabla 6.11 se muestran los resultados obtenidos a pH 6 utilizando una concentración de peróxido de hidrógeno de 25 mg/l y una dosis de hierro de 5 mg/l, realizando los experimentos bajo unas condiciones de oscuridad estricta:

5 mg/l Fe - 25 mg/l H ₂ O ₂				
Parámetros	Tiempo			
	0 min	10 min	20 min	30 min
pH	5,80	6,32	6,78	7,61
H ₂ O ₂ [mg/l]	25	15	7	5
TOC [mg/l]	14,9			18,6
Reducción TOC [%]	0			0

Tabla 6.11 Valores de los parámetros a lo largo del tiempo para el proceso Fenton en oscuridad estricta/H₂O₂ (25 mg/l H₂O₂ – 5 mg/l Fe)

En la figura 6.3 se muestra la reducción de materia orgánica de las muestras a distintos pH y con distintas concentraciones de peróxido de hidrógeno:

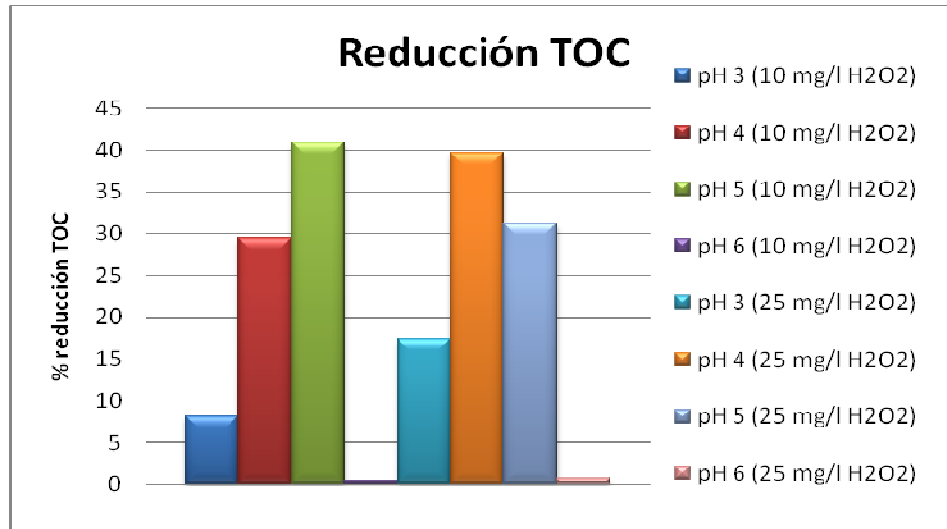


Figura 6.3. Reducción del TOC a distintos pH.

En la figura 6.4 se muestra la variación de la concentración de peróxido de hidrógeno añadida a la muestra, a distintos pH y con dosis iniciales distintas:

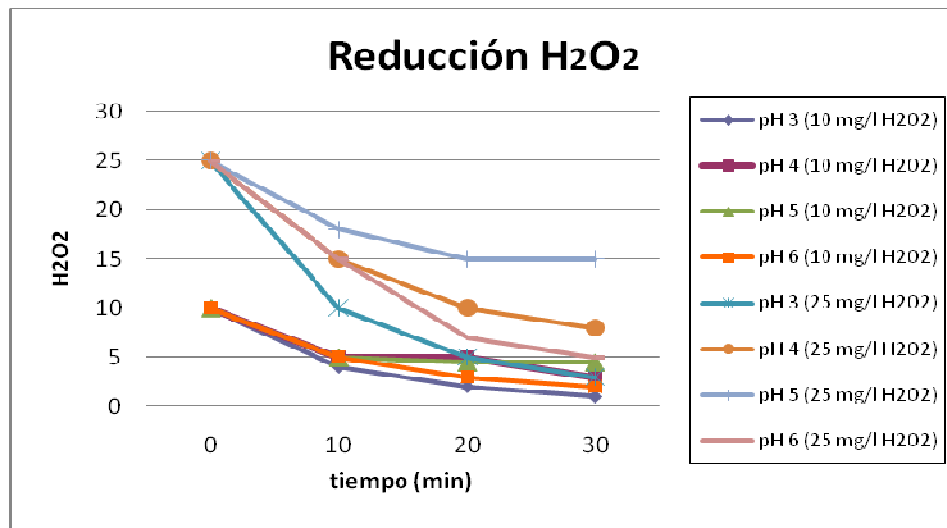


Figura 6.4. Variación de la concentración de H₂O₂ frente al tiempo a distintos pH.

Como se observa en las figuras 6.3 y 6.4, así como en las tablas 6.4 – 6.11, los rendimientos de eliminación de materia orgánica se encuentran alrededor del 40 %. Las

condiciones de operación que mejores resultados muestran son: a pH 4 con una concentración de peróxido de 25 mg/l (40 %) y a pH 5 con una concentración de peróxido de 10 mg/l (41 %), por tanto el pH de trabajo óptimo dependerá de la dosis de peróxido de hidrógeno que se añada para hacer el tratamiento. Como a pH 6 no se produce reducción de materia orgánica y la variación de la concentración de peróxido de hidrógeno es pequeña, se considera que el proceso Fenton no puede realizarse al pH más cercano al neutro.

Si se observan los datos relativos a la evolución del peróxido de hidrógeno se puede concluir que la reacción Fenton tiene lugar durante los primeros 10 minutos de tratamiento, ya que es en este periodo donde se produce un mayor consumo de peróxido de hidrógeno.

6.2.3. Procesos Fenton al aire

Procesos Fenton a pH 3 al aire

En la tabla 6.12 se muestran los resultados obtenidos a pH 3 utilizando una concentración de peróxido de hidrógeno de 10 mg/l y una dosis de hierro de 5 mg/l, realizando los experimentos al aire:

5 mg/l Fe - 10 mg/l H₂O₂				
Parámetros	Tiempo			
	0 min	10 min	20 min	30 min
pH	2,92	2,86	2,73	2,64
H₂O₂ [mg/l]	10	5	5	4
TOC [mg/l]	26,7			15,9
Reducción TOC [%]	0			40,45

Tabla 6.12. Valores de los parámetros a lo largo del tiempo para el proceso Fenton al aire / H₂O₂ (10 mg/l H₂O₂ – 5 mg/l Fe

En la tabla 6.13 se muestran los resultados obtenidos a pH 3 utilizando una concentración de peróxido de hidrógeno de 25 mg/l y una dosis de hierro de 5 mg/l, realizando los experimentos al aire:

5 mg/l Fe - 25 mg/l H ₂ O ₂				
Parámetros	Tiempo			
	0 min	10 min	20 min	30 min
pH	3,00	2,76	2,57	2,48
H ₂ O ₂ [mg/l]	25	15	10	10
TOC [mg/l]	26,7			15,8
Reducción TOC [%]	0			40,82

Tabla 6.13 Valores de los parámetros a lo largo del tiempo para el proceso Fenton al aire / H₂O₂ (25 mg/l H₂O₂ – 5 mg/l Fe)

Proceso Fenton a pH 4 al aire

En la tabla 6.14 se muestran los resultados obtenidos a pH 4 utilizando una concentración de peróxido de hidrógeno de 10 mg/l y una dosis de hierro de 5 mg/l, realizando los experimentos al aire:

5 mg/l Fe - 10 mg/l H ₂ O ₂				
Parámetros	Tiempo			
	0 min	10 min	20 min	30 min
pH	3,92	3,86	3,7	3,71
H ₂ O ₂ [mg/l]	10	5	4	4
TOC [mg/l]	25,8			15,2
Reducción TOC [%]	0			41,08

Tabla 6.14 Valores de los parámetros a lo largo del tiempo para el proceso Fenton al aire / H₂O₂ (10 mg/l H₂O₂ – 5 mg/l Fe)

En la tabla 6.15 se muestran los resultados obtenidos a pH 4 utilizando una concentración de peróxido de hidrógeno de 25 mg/l y una dosis de hierro de 5 mg/l, realizando los experimentos al aire:

5 mg/l Fe - 25 mg/l H ₂ O ₂				
Parámetros	Tiempo			
	0 min	10 min	20 min	30 min
pH	3,95	3,79	3,66	3,51
H ₂ O ₂ [mg/l]	25	18	10	10
TOC [mg/l]	25,8			15,3
Reducción TOC [%]	0			40,70

Tabla 6.15 Valores de los parámetros a lo largo del tiempo para el proceso Fenton al aire sin fuente de luz externa/H₂O₂ (25 mg/l H₂O₂ – 5 mg/l Fe)

Proceso Fenton a pH 5 al aire

En la tabla 6.16 se muestran los resultados obtenidos a pH 5 utilizando una concentración de peróxido de hidrógeno de 10 mg/l y una dosis de hierro de 5 mg/l, realizando los experimentos al aire:

5 mg/l Fe - 10 mg/l H ₂ O ₂				
Parámetros	Tiempo			
	0 min	10 min	20 min	30 min
pH	4,97	5,03	5,25	5,41
H ₂ O ₂ [mg/l]	10	5	4	4
TOC [mg/l]	26,3			17,2
Reducción TOC [%]	0			36,26

Tabla 6.16 Valores de los parámetros a lo largo del tiempo para el proceso Fenton al aire sin fuente de luz externa / H₂O₂ (10 mg/l H₂O₂ – 5 mg/l Fe)

En la tabla 6.17 se muestran los resultados obtenidos a pH 5 utilizando una concentración de peróxido de hidrógeno de 25 mg/l y una dosis de hierro de 5 mg/l, realizando los experimentos al aire:

5 mg/l Fe - 25 mg/l H ₂ O ₂				
Parámetros	Tiempo			
	0 min	10 min	20 min	30 min
pH	4,99	5,34	5,98	6,45
H ₂ O ₂ [mg/l]	25	18	15	15
TOC [mg/l]	26,2			16,7
Reducción TOC [%]	0			34,61

Tabla 6.17 Valores de los parámetros a lo largo del tiempo para el proceso Fenton al aire sin fuente de luz externa/H₂O₂ (25 mg/l H₂O₂ – 5 mg/l Fe)

En la figura 6.5 se muestra la reducción de la materia orgánica a distintos pH y con distintas concentraciones de peróxido de hidrógeno:

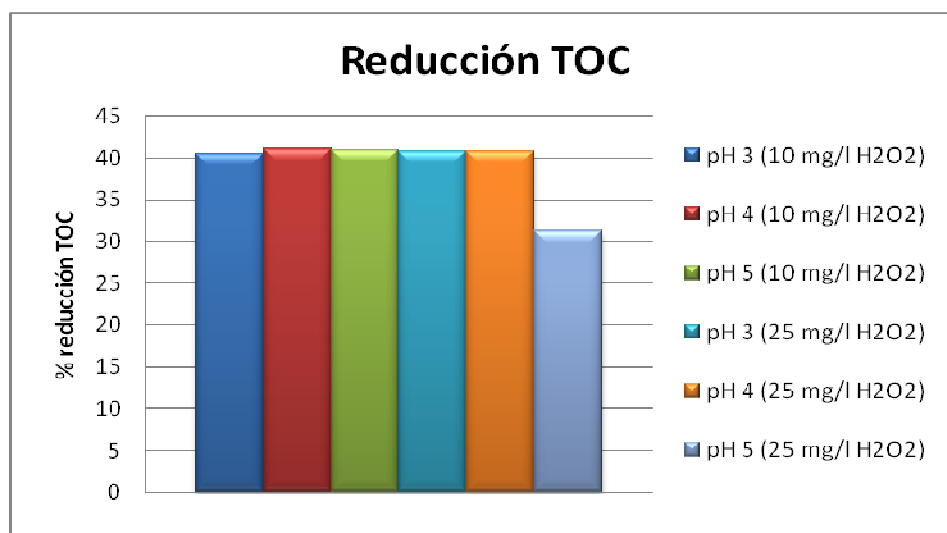


Figura 6.5. Reducción del TOC a distintos pH.

En la figura 6.6 se muestra la variación del peróxido de hidrógeno a lo largo del tiempo para distintos pH y distintas dosis iniciales de este reactivo:

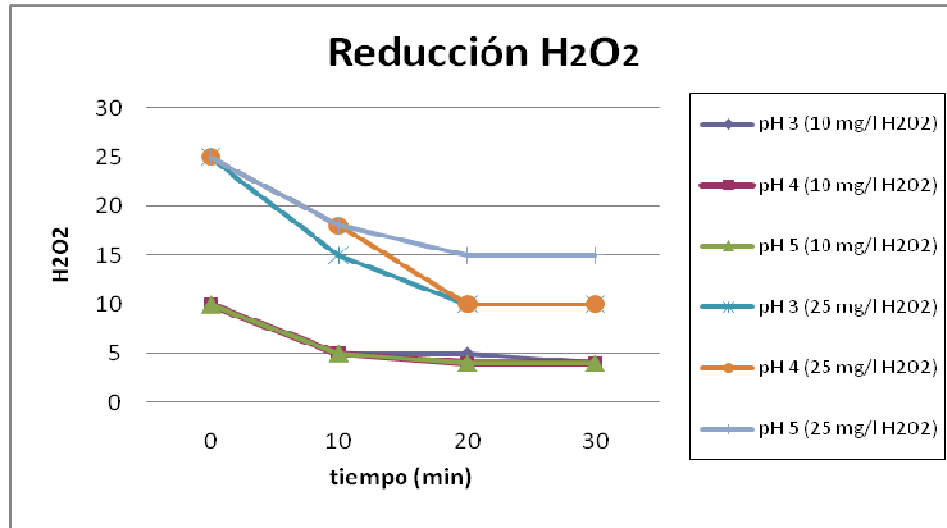


Figura 6.6. Variación de la concentración de H_2O_2 frente al tiempo a distintos pH.

En la figuras 6.5 y 6.6 se observa que se produce una reducción de materia orgánica similar a todos los pH, en torno a un 40 %, exceptuando cuando se trabaja a pH 5 y con una concentración de peróxido de hidrógeno de 25 mg/l, que la reducción de TOC es menor, un 31,22 %. A pH 3 y 4 no existe apenas influencia del peróxido de hidrógeno. En el caso del pH 5 se observa una ligera reducción del peróxido de hidrógeno, por lo que se puede deducir que a este pH se debe trabajar con concentraciones menores de peróxido para que el tratamiento sea efectivo.

6.2.4. Comparativa de procesos Fenton en la oscuridad y al aire

En la figura 6.7 está representada una comparativa de los experimentos a distintos pH; tanto en oscuridad estricta (tapado), como al aire (destapado):

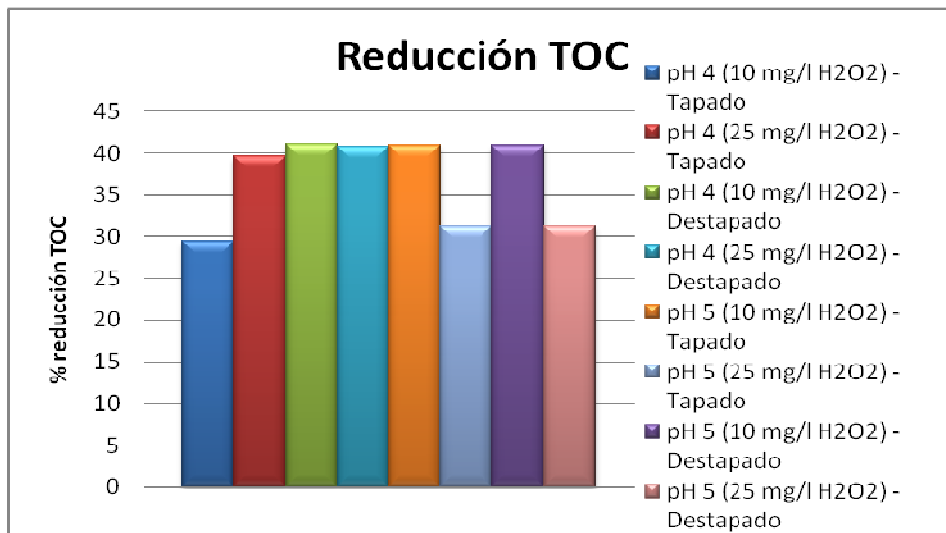


Figura 6.7. Reducción del TOC a distintos pH

En la figura 6.8 se muestra la variación de la concentración de peróxido de hidrógeno a pH 4 y 5 tanto en la oscuridad como al aire:

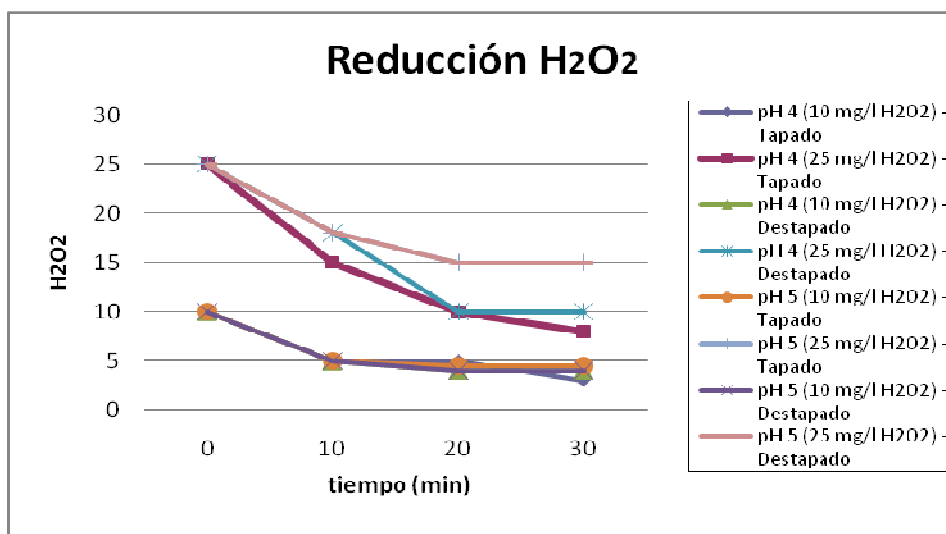


Figura 6.8. Variación de la concentración de H₂O₂ frente al tiempo a distintos pH tapado y sin tapar.

En las figuras 6.7 y 6.8 se observa que el porcentaje de reducción está entre un 30 y un 40 %. La reducción a pH 4 y 5 es similar. Cuando se realiza el proceso en oscuridad estricta, la mayor reducción se produce a pH 5 utilizando para ello una dosis de peróxido de hidrógeno de 10 mg/l (41 %), y cuando se realiza el proceso al aire la mayor reducción se produce cuando el pH de trabajo es 4 y una concentración de peróxido de hidrógeno de 10 mg/l (41 %). Si observamos ambos pH, cuando se utiliza una dosis de peróxido de hidrógeno de 25 mg/l, la mayor reducción de materia orgánica se produce a pH 4, tanto cuando el proceso se realiza a oscuras como cuando se realiza al aire (40 % en ambos casos a pH 4 frente a 34 y 33 % a pH 5).

Estos resultados muestran que aunque otros autores [Pignatello et al. 2006, Neyens et al. 2003] indican que el pH óptimo para realizar el proceso Fenton es pH 3, en este caso el pH 5 está dando mejores resultados, lo que es prometedor, ya que cuanto menos ácido sea el medio de reacción, menos costosa será la etapa posterior de neutralización del agua.

6.3 COAGULACIÓN FLOCCULACIÓN

En este apartado se muestran los resultados relativos a la aplicación del proceso de Coagulación-Flocculación a la muestra de salida de la planta.

Se utilizan dos coagulantes:

- FeCl_3 : reactivo comercial suministrado por Probus S.A.
- $\text{Al}(\text{SO}_4)_3\text{-FeCl}_3$: reactivo en vías de desarrollo y no comercial suministrado por la empresa Safloc.

La dosis óptima de ambos coagulantes se calcula a partir de los datos facilitados por otros autores [Valero, 2008]. El proceso de Coagulación-Flocculación se hace por duplicado.

En la tabla 6.18 se muestran los resultados obtenidos para la Coagulación-Floculación y posterior Decantación utilizando como coagulante cloruro férrico y cal:

FeCl₃	
Parámetros	Muestra
pH inicial	8,25
pH final	11,13
Fe inicial [mg/l]	13,2
Fe final [mg/l]	5,7
SS inicial [mg/l]	11
SS final [mg/l]	5
Volumen fangos [ml]	22
TOC inicial [mg/l]	12,8
TOC final [mg/l]	8,3
Reducción TOC [%]	35,15

Tabla 6.18 Valores de los parámetros a lo largo del tiempo para el proceso de Coagulación-Floculación con FeCl₃



Figura 6.9. Etapa de coagulación del FeCl₃



Figura 6.10. Etapa de floculación del $FeCl_3$



Figura 6.11. Etapa de decantación del $FeCl_3$

En la tabla 6.19 se muestran los resultados obtenidos para el proceso de coagulación-floculación y posterior decantación, usando como coagulante sulfato de aluminio y cloruro férrico, además de cal:

FeCl ₃ - Al ₂ (SO ₄) ₃	
Parámetros	Muestra
pH inicial	8,92
pH final	9,43
Fe inicial [mg/l]	11,30
Fe final [mg/l]	5,60
SS inicial [mg/l]	18
SS final [mg/l]	8
Volumen fangos [ml]	6,25
TOC inicial [mg/l]	22,8
TOC final [mg/l]	20,9
Reducción TOC [%]	8,33

Tabla 6.19. Valores de los parámetros a lo largo del tiempo para el proceso de Coagulación-Floculación con FeCl₃ - Al₂(SO₄)₃

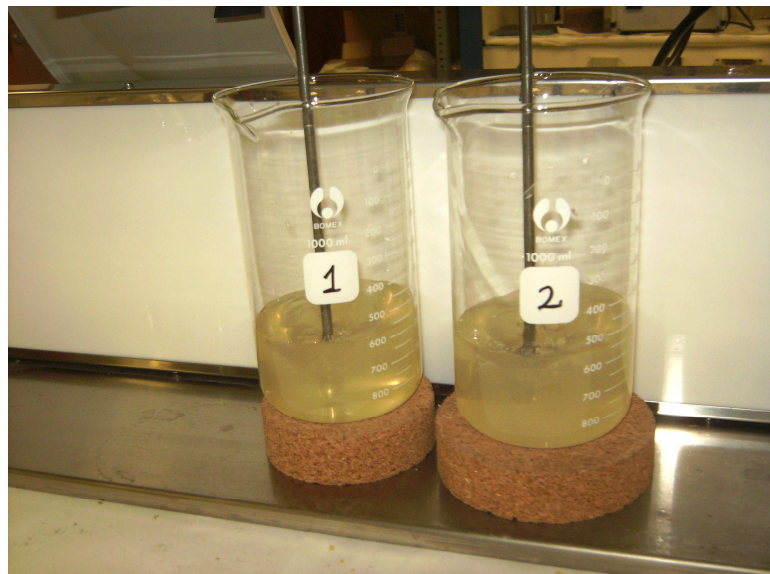


Figura 6.12. Etapa de coagulación del FeCl₃ Al₂(SO₄)₃

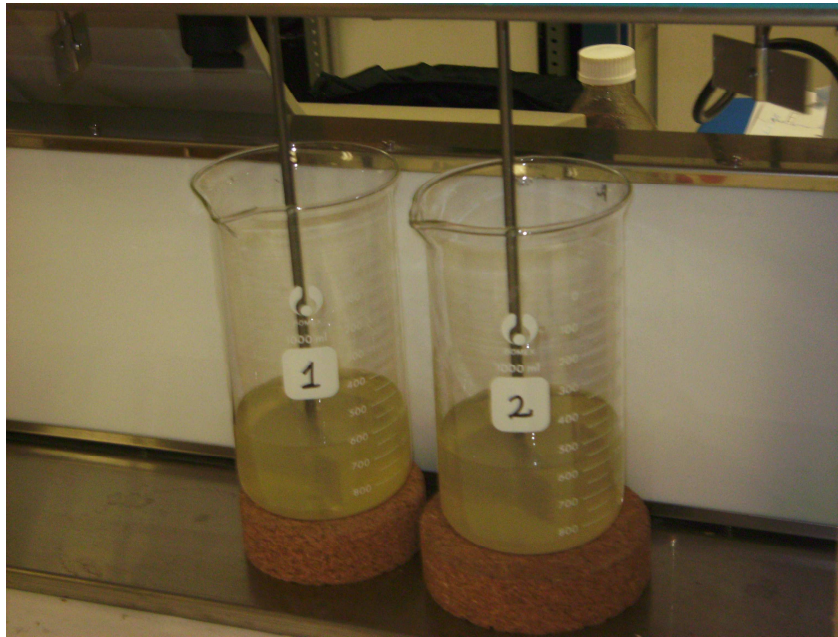


Figura 6.13. Etapa de flocculación del FeCl_3 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

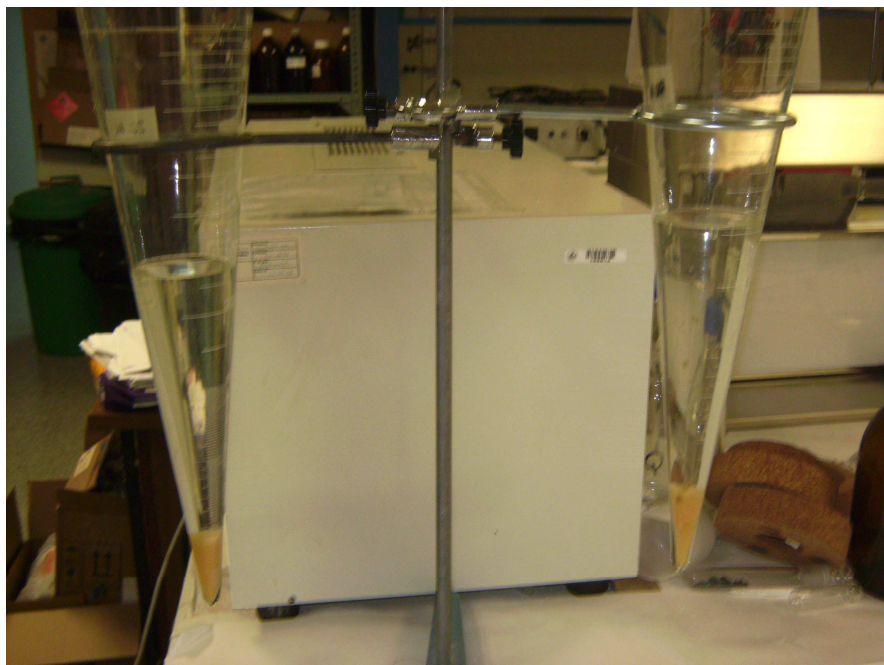


Figura 6.14. Etapa de decantación del FeCl_3 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

En las tablas 6.18 y 6.19 se observa que la mayor reducción de materia orgánica se produce con el coagulante que contiene cloruro férrico sólo, un 35 % frente a un 8 % del que también contiene sulfato de aluminio. Esto es debido a que el primero contiene más cantidad de hierro que el otro. En ambos la reducción del hierro y de los sólidos en suspensión se produce por igual.

La cantidad de hierro disuelto que queda en la muestra acuosa tras el tratamiento (5,6 y 5,7 mg/l) es similar a la que se utiliza en el proceso Fenton aplicado en este Proyecto Fin de Carrera, la cual se había fijado en 5 mg/l, por tanto cuando se realice el tratamiento combinado no será necesaria la adición de este reactivo.

Este resultado resulta prometedor, ya que para que se produzca el proceso Fenton posterior, sólo es necesaria la adición de peróxido de hidrógeno a la muestra, además de que ésta ya se encuentra pretratada.

El volumen de fangos que queda tras la decantación es mayor en el caso del cloruro férrico. Con este coagulante se produce una mayor reducción de la materia orgánica y una mayor decantación de los sólidos, y por tanto una mayor reducción de estos en la muestra que posteriormente sufrirá el proceso Fenton, tal como se observa en las tablas 6.18 y 6.19..

6.4 TRATAMIENTO COMBINADO: COAGULACIÓN FLOCULACIÓN Y FENTON

Tras el proceso de Coagulación-Floculación se realiza un Fenton con el hierro disuelto que ha quedado en la muestra después de que esta haya sido decantada para observar si se sigue produciendo reducción de materia orgánica. Este tratamiento se realiza con los dos coagulantes y con ambas concentraciones de peróxido de hidrógeno.

6.4.1. Proceso Fenton a partir del coagulante FeCl₃

En la tabla 6.20 se muestran los resultados obtenidos en el proceso Fenton utilizando una dosis de peróxido de hidrógeno de 10 mg/l después del tratamiento de coagulación floculación utilizando cloruro férrico como coagulante, el proceso se realiza acidificando a pH 4:

10 mg/l H₂O₂				
<i>TOC previo a coagulación-floculación: 12,8 mg/l</i>				
Parámetros	Tiempo			
	0 min	10 min	20 min	30 min
pH	4,03	3,76	3,34	2,93
SS [mg/l]	5			0
Fe [mg/l]	5,7			3,95
H₂O₂ [mg/l]	10	5	2	1
TOC [mg/l]	8,3			5,5
Reducción TOC proceso Fenton [%]	0			33,73
Reducción TOC proceso completo [%]	0			57,03

Tabla 6.20 Valores de los parámetros a lo largo del tiempo para el proceso Fenton destapado/H₂O₂ (10 mg/l H₂O₂)

En la tabla 6.21 se muestran los resultados obtenidos en el proceso Fenton utilizando una dosis de peróxido de hidrógeno de 25 mg/l después del tratamiento de coagulación-floculación utilizando cloruro férrico como coagulante, el proceso se realiza acidificando a pH 4:

25 mg/l H₂O₂				
<i>TOC previo a coagulación-floculación: 12,8 mg/l</i>				
Parámetros	Tiempo			
	0 min	10 min	20 min	30 min
pH	4,03	3,87	2,24	2,64
SS [mg/l]	5			0
Fe [mg/l]	5,7			3,95
H₂O₂ [mg/l]	25	10	5	1
TOC [mg/l]	8,3			5,9
Reducción TOC proceso Fenton [%]	0			28,91
Reducción TOC proceso completo [%]	0			53,90

Tabla 6.21 Valores de los parámetros a lo largo del tiempo para el proceso Fenton destapado/H₂O₂ (25 mg/l H₂O₂)

Como se observa en las tablas 6.20 y 6.21 cuando se realiza un tratamiento de coagulación – floculación utilizando cloruro férrico como coagulante, seguido de un proceso Fenton utilizando unas concentraciones de peróxido de hidrógeno de 10 y 25 mg/l, se obtienen reducciones de TOC de un 57 y 53 % respectivamente en el proceso completo, frente al 35 % de reducción que se obtiene si sólo se realiza el tratamiento de coagulación-floculación.

6.4.2. Proceso Fenton a partir del coagulante $\text{FeCl}_3 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

En la tabla 6.22 se muestran los resultados obtenidos en el proceso Fenton utilizando una dosis de peróxido de hidrógeno de 10 mg/l después del tratamiento de coagulación floculación utilizando sulfato de aluminio y cloruro férrico como coagulante, el proceso se realiza acidificando a pH 4:

10 mg/l H_2O_2				
TOC previo a coagulación-floculación: 22,8 mg/l				
Parámetros	Tiempo			
	0 min	10 min	20 min	30 min
pH	4,06	4,08	4,13	4,17
SS [mg/l]	8			3
Fe [mg/l]	5,60			4,9
H_2O_2 [mg/l]	10	4	2	1
TOC [mg/l]	20,9			14,1
Reducción TOC proceso Fenton [%]	0			32,53
Reducción TOC proceso completo [%]	0			38,16

Tabla 6.22 Valores de los parámetros a lo largo del tiempo para el proceso Fenton destapado/ H_2O_2 (10 mg/l H_2O_2)

En la tabla 6.23 se muestran los resultados obtenidos en el proceso Fenton utilizando una dosis de peróxido de hidrógeno de 25 mg/l después del tratamiento de coagulación-floculación utilizando sulfato de aluminio y cloruro férrico como coagulante, el proceso se realiza acidificando a pH 4:

25 mg/l H₂O₂				
<i>TOC previo a coagulación-floculación: 22,8 mg/l</i>				
Parámetros	Tiempo			
	0 min	10 min	20 min	30 min
pH	4,06	4,02	3,94	3,88
SS [mg/l]	8			3
Fe [mg/l]	5,60			5,50
H₂O₂ [mg/l]	25	10	5	1
TOC [mg/l]	20,9			14,2
Reducción TOC proceso Fenton [%]	0			32,06
Reducción TOC proceso completo [%]	0			37,72

Tabla 6.23 Valores de los parámetros a lo largo del tiempo para el proceso Fenton al aire / H₂O₂ (25 mg/l H₂O₂)

Como se observa en las tablas 6.22 y 6.23 cuando se realiza un tratamiento de coagulación – floculación utilizando sulfato de aluminio y cloruro férrico como coagulante, seguido de un proceso Fenton utilizando unas concentraciones de peróxido de hidrógeno de 10 y 25 mg/l, se obtienen reducciones de TOC de un 38 y 37 % respectivamente en el proceso completo, frente al 8 % de reducción que se obtiene si sólo se realiza el tratamiento de coagulación-floculación.

En este caso, en el proceso Fenton se produce una reducción superior de materia orgánica ya que después del proceso de Coagulación - Flocculación todavía queda suficiente materia orgánica para ser degradada de forma efectiva en el POA, alcanzándose rendimientos de eliminación de materia orgánica (medida como TOC) del 32%.

En la figura 6.16 se muestra la reducción de la materia orgánica total que se produce tras realizar el proceso completo con los dos coagulantes:

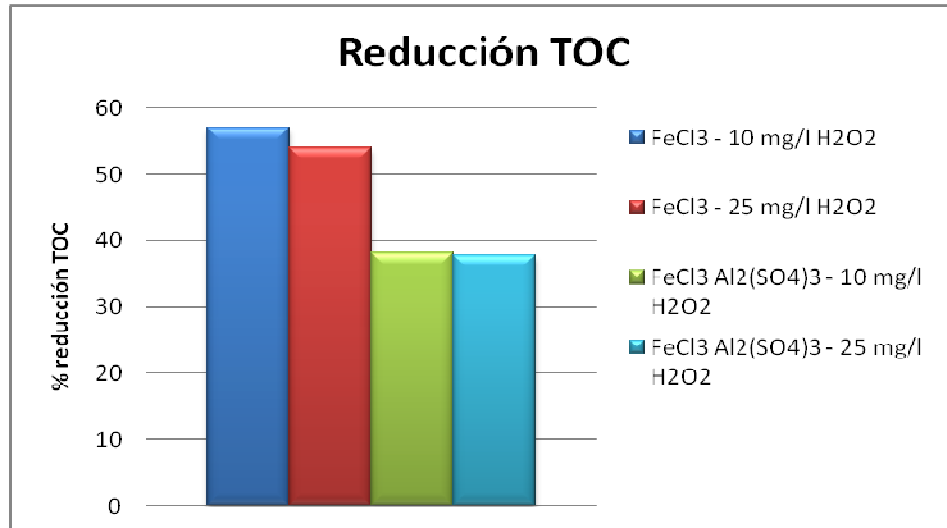


Figura 6.16. Reducción del TOC frente al tiempo con los dos tipos de coagulantes y concentraciones de H_2O_2 .

En la figura 6.17 se muestra la evolución del peróxido de hidrógeno a lo largo del proceso Fenton con ambos tipos de coagulantes:

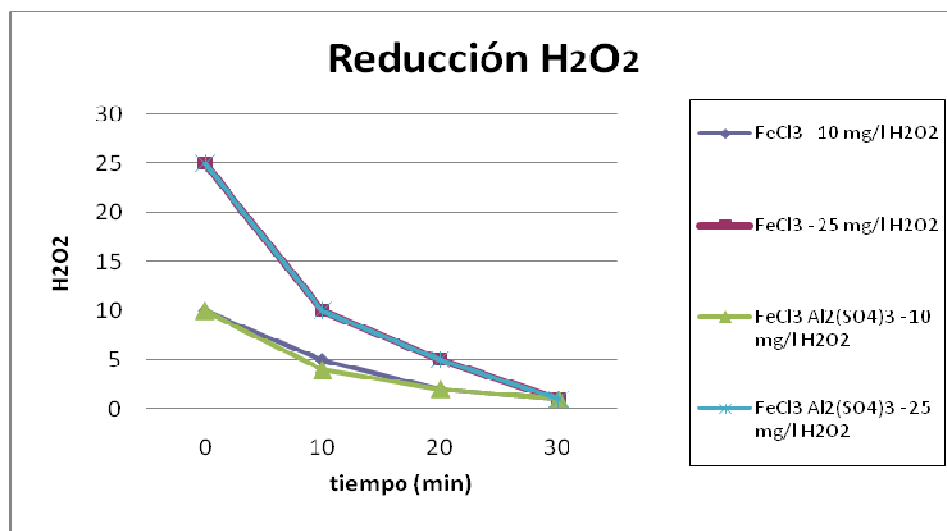


Figura 6.17. Reducción del H_2O_2 frente al tiempo con los dos tipos de coagulantes y concentraciones de H_2O_2 .

En las figuras 6.16 y 6.17 y en las tablas 6.18 – 6.23 se observa que la mayor reducción de materia orgánica se produce cuando se utiliza como coagulante FeCl_3 . Cuando sólo se realiza el tratamiento de coagulación – flocculación, se obtiene un porcentaje de reducción de TOC de un 30 % frente al 8 % que se obtiene con el coagulante que contiene sulfato de aluminio. Después de aplicar el tratamiento completo a las muestras de agua se obtiene aproximadamente un 55 % de reducción de TOC con el FeCl_3 frente a un 37 % que se obtiene con el otro coagulante. Por tanto se determina que en ambos tratamientos, el coagulante de cloruro de hierro es más efectivo que el de sulfato de aluminio-cloruro de hierro.

Observando las dosis de peróxido de hidrógeno añadidas para realizar el proceso Fenton con ambos coagulantes tras el proceso de coagulación – flocculación, se observa en las figuras 6.16 y 6.17 que en el caso del cloruro férrico cuando se añade una dosis de peróxido de 10 mg/l se produce una reducción de TOC de un 33 %, y cuando se añade una dosis de 25 mg/l se produce una reducción del 28 %, lo que muestra que con 10 mg/l de reactivo es suficiente para realizar el proceso, y no es necesario trabajar con concentraciones superiores de peróxido de hidrógeno. En el caso del coagulante que contiene sulfato de aluminio además de cloruro férrico, ocurre lo mismo, las reducciones de TOC que se producen utilizando dosis iniciales de peróxido de 10 y 25 mg/l son de un 32 % para ambos casos.

Tal y como se observa en los resultados, cuando se realiza el proceso Fenton, a los 10 minutos de tratamiento se ha producido el máximo consumo de peróxido de hidrógeno, por lo que es probable que con este tiempo de reacción sea suficiente para alcanzar rendimientos de eliminación de materia orgánica similares a los alcanzados a los 30 minutos de tratamiento.

Estudio de la inactivación de gérmenes patógenos

Para finalizar con este estudio se muestran los resultados relativos a la inactivación de gérmenes patógenos mediante el proceso de Coagulación-Flocculación y posterior tratamiento Fenton.

En la tabla 6.24 se muestran los valores obtenidos tras el proceso de Coagulación – Floculación con cloruro de hierro, al principio del tratamiento y pasados 30 minutos:

Tiempo (min)	UFC / 100 ml	Log (N_T/N₀)
0	$7,10 \cdot 10^7$	0
30	$3,71 \cdot 10^6$	-1,28

Tabla 6.24 Valores de los gérmenes patógenos en el proceso de coagulación-floculación con FeCl₃

En la tabla 6.25 se muestran los valores obtenidos tras el proceso de Coagulación – Floculación con sulfato de aluminio y cloruro férrico al principio del tratamiento y pasados 30 minutos:

Tiempo (min)	UFC / 100 ml	Log (N_T/N₀)
0	$7,10 \cdot 10^7$	0
30	$1,062 \cdot 10^7$	-0,82

Tabla 6.25 Valores de los gérmenes patógenos en el proceso de coagulación-floculación con FeCl₃ Al₂(SO₄)₃

En la tabla 6.26 se muestran los resultados obtenidos tras el proceso Fenton posterior a la Coagulación – Floculación con cloruro férrico, al principio del tratamiento y pasados 30 minutos:

Tiempo (min)	UFC / 100 ml	Log (N_T/N₀)
0	$7,10 \cdot 10^7$	0
30	$8,92 \cdot 10^6$	-0,90
	$7,15 \cdot 10^6$	-0,99

Tabla 6.26 Valores de los gérmenes patógenos en el proceso de coagulación-floculación + fenton con FeCl₃

En la tabla 6.27 se muestran los resultados obtenidos tras el proceso Fenton posterior a la Coagulación – Floculación con sulfato de aluminio y cloruro férrico, al principio del tratamiento y pasados 30 minutos:

Tiempo (min)	UFC / 100 ml	Log (N_T/N₀)
0	$7,10 \cdot 10^7$	0
30	$1,044 \cdot 10^7$	-0,83
	$2,272 \cdot 10^7$	-0,49

Tabla 6.27 Valores de los gérmenes patógenos en el proceso de coagulación-floculación + fenton con $FeCl_3$ $Al_2(SO_4)_3$

El tratamiento se lleva a cabo por duplicado, y el valor que se toma para los estudios es la media de ambas muestras.

Si se tiene en cuenta sólo el tratamiento de coagulación-floculación se observa que la concentración de gérmenes patógenos disminuye de $7,10 \cdot 10^7$ UFC/100 ml a $3,71 \cdot 10^6$ UFC/100 en el caso del $FeCl_3$; y disminuye de $7,10 \cdot 10^7$ UFC/100 ml a $1,062 \cdot 10^7$ UFC/100 en el caso del $FeCl_3$ $Al_2(SO_4)_3$.

Después de aplicar un tratamiento Fenton se observa en las tablas 6.26 y 6,27 que la mayor reducción de gérmenes patógenos se produce cuando se utiliza el $FeCl_3$ como coagulante sin realizar después el proceso Fenton, aunque en general se produce poca desinfección de las muestras.

En la actualidad, en el grupo de investigación de "Calidad y tratamiento de aguas", en el que se enmarca este trabajo, se está investigando en la aplicación y mejora de ésta técnica para desinfectar aguas.

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES

El presente estudio se ha realizado para determinar la posibilidad de disminuir la materia orgánica presente en las aguas depuradas mediante un tratamiento fisicoquímico, la Coagulación – Flocculación; y otro de Oxidación Avanzada, el Fenton; por separado o mediante una combinación de ambos. Se ha tenido en cuenta la influencia de diversas variables como el pH, la dosis de reactivos o la presencia de luz natural en el tratamiento en el caso del Fenton, así como la utilización de varios coagulantes en el caso de la Coagulación – Flocculación.

Las conclusiones obtenidas son las siguientes:

- Cuando a la muestra se le aplica el proceso Fenton se produce una disminución de la materia orgánica, el pH de trabajo óptimo es el 4, debido a que a las dos concentraciones de peróxido de hidrógeno a las que se realizaba el tratamiento se producía una reducción de materia orgánica similar, sin embargo cuando el pH aumentaba a 5 a dosis altas de peróxido la reducción de materia orgánica era menos visible.
- En el tratamiento de Coagulación – Flocculación con el coagulante que mejor resultados se obtienen es con el que contiene únicamente cloruro férrico, ya que produce una mayor disminución de la materia orgánica; el que además contiene sulfato de aluminio es la primera vez que se usa, por tanto se debería seguir investigando con él para obtener mejores resultados.
- En ambos tratamientos de Coagulación - Flocculación se ha producido una reducción de aproximadamente un 55 % de los sólidos en suspensión en la muestra de agua, lo que muestra que ambos coagulantes resultan efectivos para disminuir este parámetro.

- En cuanto al tratamiento combinado, con cualquiera de los dos coagulantes se produce mayor reducción que cuando únicamente se realiza el tratamiento de Coagulación – Flocculación, además no es necesaria la adición de más hierro a la muestra para realizar el proceso Fenton puesto que con el que queda disuelto en la muestra tras la Coagulación – Flocculación es suficiente.
- Tras realizar el estudio de inactivación de gérmenes patógenos se puede concluir que el proceso propuesto no desinfecta lo suficiente.

CAPÍTULO 8

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA

- Aguilar, M.; Saez, J.; Llorens, M.; Soler, A.; Ortuno, J.F. “Tratamiento fisicoquímico de aguas residuales. Coagulación-floculación” . Universidad de Murcia. (2002).
- Bautista P.; Mohedano A.F.; Gilarranz M.A.; Casas J.A.; Rodriguez J.J. “Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment”. Journal of Hazardous Materials 143 (2007) 128-134.
- Brunet, R.; Bourbigot, M. M; Dore, M. “Oxidation of organic compounds through the combination ozone-hydrogen peroxide” . Ozone Science & Engineering, Vol.6; pp.583-588. (1994).
- Cajigas Delgado, Ángel. “Evolución de la reutilización de las aguas residuales en España” . Jornada Técnica, reutilización de aguas residuales depuradas (56 - 66). (2008).
- Díez García, Miguel. “Aplicación de procesos Fenton/Foto-Fenton en la regeneración de aguas depuradas” . Proyecto Fin de Carrera, Ingeniería Técnica Industrial (Química Industrial). (2009).
- DIRECTIVA 91/271/CEE del Consejo, de 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas. DOCE no L135, de 30 de mayo de 1991.
- Goi A., Trapido M.. “Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study” . Chemosphere 46, 913-922. (2002).

- Legrini O.; Oliveros E.; Braun A.M. "Photochemical processes for water treatment". Chemical Review 93 (1993) 671-698
- López Castellanos J.; Torres J.C. (2008). "Aspectos ambientales de la reutilización de aguas regeneradas". Tecnología del Agua. Vol. 297, 54-58.
- Martín Muniesa L. "Regeneración de aguas depuradas mediante procesos de coagulación-floculación y técnicas de oxidación avanzada" . Proyecto Fin de Carrera, Ingeniería Técnica Industrial (Química Industrial). (2008).
- Metcalf y Eddy. "Ingeniería de las aguas residuales. Tratamiento, vertido y reutilización" . Ed. McGraw-Hill. (2000).
- Metcalf y Eddy. "Tratamiento y depuración de las aguas residuales" . Ed. Labor S.A. (1997).
- Mosteo Abad R. "Caracterización y depuración de efluentes vinícolas mediante procesos biológicos y técnicas de oxidación avanzada". Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza. (2006).
- Parsons, S. 2004. "Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment" . Ed. IWA.
- Pey Clemente J. "Aplicación de procesos de oxidación avanzada para tratamiento y reutilización de efluentes textiles". Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Valencia. (1998).
- Ramalho. "Tratamiento de aguas residuales" . Ed. Reverte S.A. (1991).
- REAL DECRETO 1620/2007 de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas. BOE nº 294, de 8 de diciembre de 2007.
- Roncero, J.M.; Andrés, M.; Pardo, J.E. (2008). "Reutilización de aguas residuales depuradas". Tecnología del Agua. Vol. 297, 48-53.

- Urkiaga, A.; de las Fuentes, L. y Etxebarria, J. (2003). "La reutilización de aguas depuradas como alternativa emergente para la reducción del estrés hídrico y la gestión sostenible del recurso". Tecnología del Agua. Vol. 239, 30-38.
- Valero Lázaro, P. "Regeneración de aguas depuradas mediante procesos fisicoquímicos y desinfección convencional" . Proyecto Fin de Carrera, Ingeniería Técnica Industrial (Química Industrial). (2008).

PÁGINAS WEB

- www.boe.es
- www.nilsa.com
- www.mma.es
- www.chebro.es