

Proyecto Fin de Carrera



# **ELIMINACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CONTAMINANTES PELIGROSOS EN LA REGENERACIÓN DE AGUAS DEPURADAS**

**Realizado por: Yolanda Vilas Francín**

**Directora: Natividad Miguel Salcedo**

**Ponente: M<sup>a</sup> Peña Ormad Melero**

## **INGENIERÍA QUÍMICA**



**Centro Politécnico Superior**  
**Departamento de Ingeniería Química y**  
**Tecnologías del Medio Ambiente**



**Universidad de Zaragoza**

**Noviembre 2010**



# **Eliminación fotocatalítica de contaminantes peligrosos en la regeneración de aguas depuradas**

## **RESUMEN**

El agua se ha convertido en un recurso escaso y frágil debido principalmente al aumento de la demanda del mismo. La regeneración de aguas y su posterior reutilización es una alternativa para solucionar este problema. El agua regenerada es la procedente de la Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) que se somete a un nuevo tratamiento en la Estación Regeneradora de Aguas Residuales (ERAR). En este tratamiento, el agua debe de alcanzar los niveles de calidad sanitaria y ambiental necesarios para el uso que se destina indicados en el RD 1620/2007.

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) son una alternativa aplicable en los tratamientos de aguas ya que generan radicales hidroxilo que son capaces de mineralizar los contaminantes. Uno de ellos es la fotocatálisis heterogénea basado en la aplicación de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y UV en la regeneración de aguas depuradas, el proceso que se estudia en este proyecto.

El tratamiento fotocatalítico se aplica a muestras de agua de salida de una planta de lodos activados para analizar la influencia de las siguientes variables:  $[\text{TiO}_2]$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ , pH y tiempo de tratamiento. Las variables más influyentes son la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y la concentración de  $\text{TiO}_2$ . Sin embargo, el uso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  hace que la muestra sea muy tóxica pero se consigue una desinfección total de la muestra.

Las condiciones más favorables entre las ensayadas son 1 g/L  $\text{TiO}_2$ , 10 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a pH 8 y durante 30 minutos, en estas condiciones se obtiene el mayor porcentaje de reducción de la demanda de cloro.

Se aplica el tratamiento fotocatalítico con y sin  $\text{H}_2\text{O}_2$  y posteriormente un tratamiento de precipitación química sobre muestras sintéticas fortificadas con las siguientes sustancias peligrosas cloroformo, 4-terc-nonilfenol y 9 plaguicidas entre los que se encuentran clorpirifos, 3,4-dicloroanilina, dimetoato, isoproturón, simazina, terbutilazina, terbutrina, clorfenvinfos y metolacloro. Estos contaminantes son los más frecuentes en los efluentes de salida de EDARs.

Tras la aplicación de los tratamientos, se obtienen mejores porcentajes de eliminación de los contaminantes con el tratamiento  $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  excepto en el caso de los plaguicidas simazina y terbutilazina. El uso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  tampoco es necesario en la degradación de las sustancias 4-t-nonilfenol y 3,4-dicloroanilina porque se degradan completamente con ambos tratamientos. El cloroformo se degrada un 58% con el tratamiento  $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ , sin embargo, con el tratamiento  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  el porcentaje de eliminación es menor, 38%. Para los plaguicidas estudiados, se obtiene un porcentaje promedio de eliminación de los mismos del 24% con el tratamiento  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ . Este porcentaje aumenta hasta un 36% con el tratamiento  $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ .

El coste que supone la adición de reactivos al tratamiento  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  y el tratamiento posterior de precipitación química es de 1,765 €/m<sup>3</sup> de agua tratada. El coste aumenta a 1,836 €/m<sup>3</sup> de agua tratada, si el tratamiento es con  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Este tratamiento tiene un coste elevado por el uso del  $\text{TiO}_2$ .



## **Agradecimientos**

A mi familia por todo su apoyo, en especial a mis padres por haberme dado la oportunidad de haber llegado hasta aquí y sobre todo por no haberles importado sacrificar los domingos de café, guiñote, siesta y fiestas para tener que traerme a Zaragoza.

A mi directora Nati y a Peña por la oportunidad de hacer este proyecto y por su disponibilidad, paciencia y gran ayuda en todo momento.

A Andrea, Isabel y Tamara por enseñarme tanto y por tener tanta paciencia conmigo.

Al resto de mis compañeros de laboratorio: Ana, Diego, Jorge, Lorena, Saskia... por esos momentos inolvidables tanto dentro como fuera del laboratorio.

A mis compañeras del laboratorio de calidad de aguas de la CHE por el interés mostrado por mi proyecto.

A mis amigas: Carmen A, Carmen S, Cristina, Elena, María, Marta, Natalia, Patricia C, Patricia S y Teresa por esos ánimos y apoyo recibido. No me quiero olvidar de Miriam y Juani que a pesar de la distancia vuestro ánimo ha estado muy cerca y me ha dado mucha fuerza.

MUCHAS GRACIAS A TOD@S PORQUE SIN VOSOTR@S NO HUBIERA SIDO POSIBLE ESTE PROYECTO.

YOLANDA



# ÍNDICE DE LA MEMORIA

1. Introducción
2. Caracterización del agua de salida de una EDAR municipal basada en fangos activados
  - 2.1 Descripción de la planta
  - 2.2 Caracterización del agua de salida de la EDAR
    - 2.2.1 Toma de muestra
    - 2.2.2 Parámetros analizados y metodología analítica
    - 2.2.3 Resultados analíticos
3. Fundamentos teóricos del tratamiento fotocatalítico
  - 3.1 Procesos de oxidación avanzada (POAs)
  - 3.2 Fotocatálisis heterogénea
4. Procedimiento experimental
  - 4.1 Preparación de la muestra
    - 4.1.1 Obtención del agua sintética
    - 4.1.2 Fortificación de la muestra sintética
  - 4.2 Caracterización de la muestra sintética
    - 4.2.1 Parámetros físico-químicos
    - 4.2.2 Análisis de Escherichia coli
    - 4.2.3 Análisis de sustancias peligrosas
  - 4.3 Aplicación del tratamiento fotocatalítico
    - 4.3.1 Componentes
    - 4.3.2 Diseño de experimentos
    - 4.3.3 Análisis de variables
    - 4.3.4 Procedimiento experimental
5. Resultados e interpretación
  - 5.1 Tratamiento fotocatalítico
    - 5.1.1 Experimentos iniciales
    - 5.1.2 Análisis de variables
  - 5.2 Eliminación de sustancias peligrosas
  - 5.3 Costes de tratamiento
6. Conclusiones
7. Bibliografía



## **ÍNDICE DE LOS ANEXOS**

Anexo I: Requisitos de calidad para aguas regeneradas (RD 1620/2007)

Anexo II: Metodología analítica

Anexo III: Parámetros orgánicos hallados a la salida de la EDAR municipal

Anexo IV: Sustancias peligrosas estudiadas

Anexo V: Espectro solar de la lámpara de Xenon utilizada

Anexo VI: Resultados iniciales



# MEMORIA

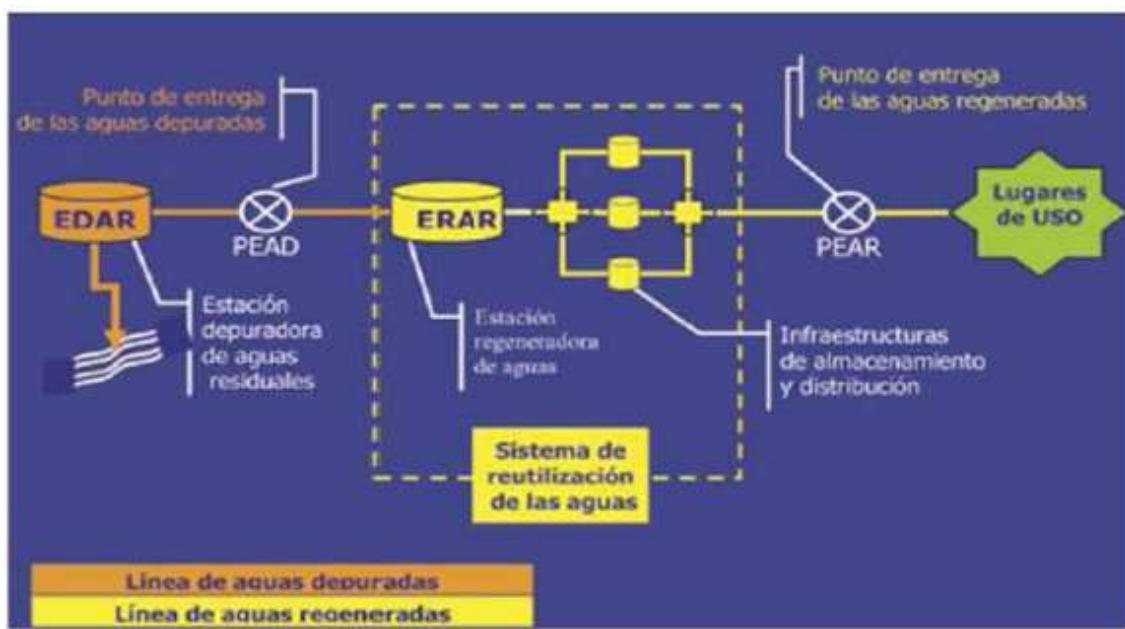


## 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el agua es un recurso escaso. El aumento de la población, debido principalmente a nuevas actividades industriales, agrícolas, turísticas o de ocio, incrementa la demanda de agua, ocasionando en algunas zonas problemas de abastecimiento. La reutilización de las aguas residuales urbanas es una alternativa para evitar la escasez de recursos hídricos.

En España, el agua regenerada está regulada por el RD 1620/2007, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas [RD 1620/2007]. En este Real Decreto, se incorpora por primera vez el concepto y la definición de agua regenerada.

Se entiende por agua regenerada al agua residual depurada que ha sido sometida a un proceso de tratamiento adicional o complementario que permite adecuar su calidad al uso al que se destina. Este nuevo tratamiento, por el que tiene que pasar el agua, se lleva a cabo en las Estaciones Regeneradoras de Aguas Residuales (ERAR). A estas instalaciones llega el agua procedente de la Estación Depuradora de Agua Residual (EDAR) cumpliendo las especificaciones marcadas en la directiva 91/271/CEE [D 91/271/CEE]. En la figura 1.1 se puede observar un esquema general del proceso que debe seguir el agua para su reutilización.



La composición de las aguas de salida de EDAR depende de los aportes industriales al vertido urbano, así como del tratamiento que sea sometido el agua en la EDAR correspondiente. Sin embargo, en general, estas aguas se caracterizan por tener alta concentración de sólidos en suspensión, elevada turbidez, gran variedad de gérmenes patógenos, presencia de materia orgánica, así como de contaminantes inorgánicos como cloruros, nitrógeno, fósforo e incluso metales pesados en algunos casos [Katsoyiannis y Samara, 2006; Kuster et al., 2008].

La materia orgánica presente en los efluentes de las EDARs se puede dividir en dos grupos:

- Materia orgánica no peligrosa: formada principalmente por compuestos no tóxicos (ácidos carboxílicos, ésteres, proteínas, aminoácidos...) que no han sido degradados en las instalaciones de depuración porque son compuestos refractarios al tratamiento o porque no se hayan alcanzado rendimientos de depuración del 100%.
- Materia orgánica peligrosa: sustancias persistentes (productos farmacéuticos, detergentes, plaguicidas, plastificantes...) que no han sido eliminadas en el tratamiento de depuración. Suelen estar en concentraciones muy bajas pero pueden resultar un problema ambiental y sanitario. Además, algunas de estas sustancias presentan características tóxicas, cancerígenas, mutagénicas, teratogénicas y bioacumulables o disruptores endocrinos. La mayoría de estas sustancias forman parte de un gran y diverso grupo de compuestos orgánicos denominados "contaminantes emergentes" [Hernando et al., 2006].

No todos efluentes de EDARs pueden ser regenerados puesto que hay que garantizar caudales mínimos ambientales y concesiones previamente autorizadas aguas abajo del vertido. Los efluentes a tratar en las ERARs deben pasar por tratamientos que eliminen la materia en suspensión, la turbidez, las sustancias peligrosas y, que además, desinfecte el agua hasta los límites máximos requeridos en el RD 1620/2007 que dependen del uso posterior del agua (Anexo I). Además, se debe de garantizar el cumplimiento de las Normas de Calidad Ambiental (NCAs) existentes en el control de sustancias peligrosas (nitratos, plaguicidas, metales, tricloroetileno...).

El diseño de un tratamiento de regeneración de aguas depuradas debe de tener en cuenta criterios sanitarios y económicos. Tiene que garantizar la salubridad del agua tratada a costes asequibles para que se pueda utilizar a escala real. Actualmente, se están aplicando tratamientos como la coagulación-flocculación, intercambio iónico, adsorción con carbón activo [Hassani, 2007], procesos de membrana [Primo, 2008], irradiación UV [Mujeriego, 1990; Bourrouet et al, 2001], lagunajes y otros sistemas biológicos como biodiscos o biorreactores de membrana.

Estos procesos aplicados no son capaces de eliminar la mayoría de los contaminantes peligrosos existentes. Además, el grado de desinfección depende de la materia orgánica y de los sólidos en suspensión presentes en el agua a tratar [Lanao et al., 2007 a, b; Ibarz et al., 2007 a, b, c, Miguel et al., 2007 a, b].

Una alternativa aplicable para solucionar los problemas en las instalaciones actuales son los procesos de oxidación avanzada (POAs). Éstos se basan en la generación de radicales hidroxilo capaces de mineralizar los contaminantes sin generar ningún subproducto y de producir una desinfección total [Cortés et al., 1996]. Uno de estos POAs es la fotocatálisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$ , tratamiento de estudio en este proyecto, en el cual los objetivos son:

- Caracterizar el agua de salida de una EDAR municipal real y determinar los principales contaminantes presentes, así como compararlos con otros estudios bibliográficos.
- Aplicar el proceso de fotocatálisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  en agua de salida de depuradora estudiando la influencia de las siguientes variables: tiempo, pH,  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  y  $[\text{TiO}_2]$ . El análisis de estas variables se lleva a cabo sobre los siguientes parámetros respuesta: demanda de cloro, sólidos en suspensión, turbidez, toxicidad, gérmenes patógenos, grado de eliminación y/o degradación de las sustancias peligrosas entre otros.
- Estimar costes debidos al tratamiento aplicado.

Este trabajo se ha llevado a cabo dentro del Grupo de Investigación Calidad y Tratamiento de Aguas de la Universidad de Zaragoza en colaboración con NILSA (Navarra de Infraestructuras Locales, S.A.) y forma parte del proyecto de investigación "Regeneración de aguas depuradas mediante procesos de oxidación avanzada (CTM2008-01876/TECNO)" concedido por la Secretaría de Estado de Universidad e Investigación del Ministerio de Ciencia e Innovación, la Diputación General de Aragón y la Fundación Caixa Catalunya cuya investigadora principal es M<sup>a</sup> Peña Ormad Melero.



## 2. CARACTERIZACIÓN DEL AGUA DE SALIDA DE UNA EDAR MUNICIPAL BASADA EN FANGOS ACTIVADOS

### 2.1 DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA

La depuradora de estudio está situada en un municipio de la Comunidad Foral de Navarra con 3.361 habitantes censados que se corresponde con 4.376 habitantes equivalentes. Los caudales de diseño y tratado, así como las cargas de diseño y tratamiento de la planta son las siguientes:

- Caudal de diseño: 1.800 m<sup>3</sup>/día
- Caudal tratado: 983 m<sup>3</sup>/día
- Carga de diseño: 336 kg DBO<sub>5</sub>/día
- Carga tratamiento: 195 kg DBO<sub>5</sub>/día

En la figura 2.1 se muestra una fotografía aérea de la EDAR.



Figura 2.1: Fotografía aérea de la planta depuradora de estudio (Fuente: Google Earth, 2010)

En esta planta el agua que llega a la depuradora es bombeada hasta un tamiz que a su vez ejerce de desarenador-desengrasador. A continuación, pasa a un reactor biológico anóxico con agitación, el cual elimina parcialmente el nitrógeno y fósforo. Posteriormente, se introduce el agua en una balsa con fangos activos aireada a través de tres turbinas. Finalmente, el agua pasa al decantador secundario donde se separan los fangos que se llevan a un espesador. Los fangos se deshidratan en eras de secado y son recogidos por un gestor autorizado. En la figura 2.2 se puede observar un esquema del tratamiento anteriormente explicado.

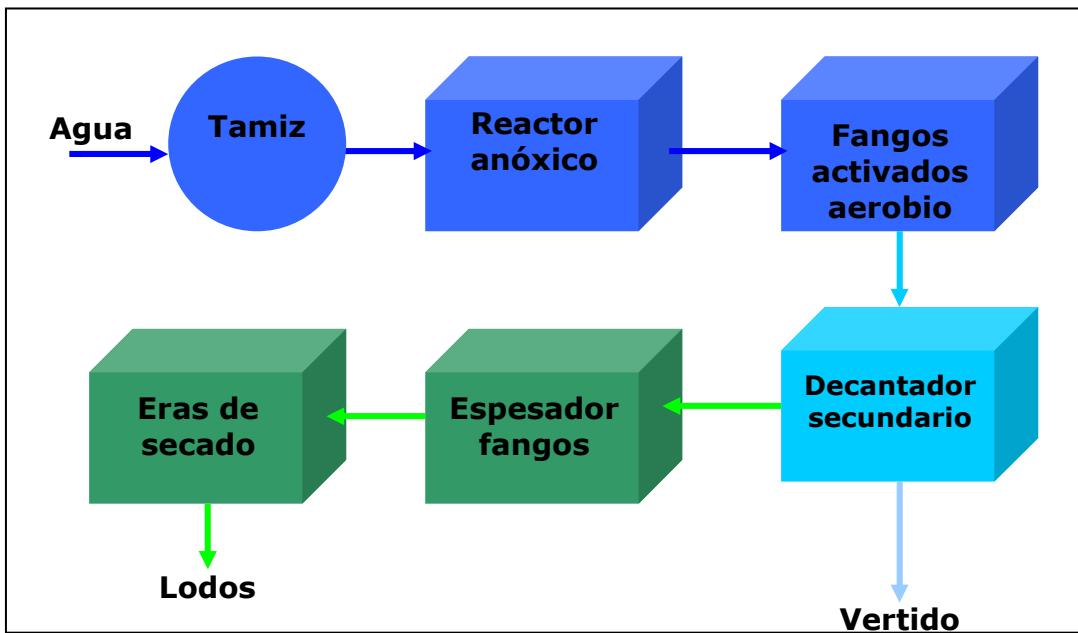


Figura 2.2: Diagrama de bloques del tratamiento de la EDAR municipal de estudio

## 2.2 CARACTERIZACIÓN DEL AGUA DE SALIDA DE LA EDAR

### 2.2.1 Toma de muestra

La muestra de agua se recogió el 02/06/09 a las 12:45 a la salida del decantador secundario (Figura 2.3). Una vez tomada la muestra se conservó a 4°C y se llevó al laboratorio para su posterior análisis.



Figura 2.3: Punto de muestreo de la EDAR estudiada

### 2.2.2 Parámetros analizados y metodología analítica

Los métodos utilizados para determinar los parámetros microbiológicos, físico-químicos, metales y compuestos orgánicos presentes en el agua analizada se

muestran en las tablas 2.1 a 2.3. Los métodos de análisis se desarrollan de forma más detallada en el Anexo II.

- Parámetros microbiológicos

Tabla 2.1: Metodología analítica de parámetros microbiológicos

PARÁMETRO	AGAR (Medio de cultivo)	MÉTODO
Escherichia Coli (UFC <sup>1</sup> /100 mL)	MacCokey	UNE EN ISO 9308-1:2000
Pseudomonas aeruginosa (UFC/100 mL)	Cetrimida	EN ISO 12780
Sstaphylococcus aureus (UFC/100 mL)	Manitol salado	-
Anaerobias totales (UFC/100 mL)	SPS	-
Legionella (UFC/100 mL)	-	UNE EN ISO 11731-2
Salmonella (UFC/100 mL)	XLD	SM 9260 B
Enterococcus faecalis (UFC/100 mL)	Slanetz&Bartley	UNE EN ISO 7899-2
Clostridium perfringens (UFC/100 mL)	SPS	UNE EN 26461-2

<sup>1</sup>Unidades formadoras de colonias

- Parámetros físico-químicos y metales

Tabla 2.2: Metodología analítica de parámetros físico-químicos y metales

Parámetro	Método	Referencia	Parámetro	Método	Referencia
pH (T)	SM 4500- H <sup>+</sup> -B	APHA,2005	Alcalinidad	SM 2320-B	APHA,2005
Conductividad	7888 UNE- EN ISO	AENOR,1985	Demanda Biológica de Oxígeno (DBO <sub>5</sub> )	SM 5210-B 5815 UNE- EN ISO	APHA,2005 AENOR,1989
Turbidez	ISO 7027	AENOR,1999	Color	SM 2120	APHA,2005
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	410.4 EPA	EPA, 2005	Carbono Orgánico Disuelto (COD)	SM 5310-B	APHA,2005
Sólidos en suspensión	SM 2540-D	APHA,2005	Demanda de Cloro	SM 2350-B	APHA,2005
O <sub>2</sub> disuelto	Winkler, SM 4500-O C	APHA,2005	Aniones <sup>1</sup>	SM 4110-B 300.0 EPA	APHA,2005 EPA,2005
Ca <sup>2+</sup>	SM 3500- Ca-B	APHA,2005	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Nessler	ASTM
CN <sup>-</sup>	SM 4500- CN E	APHA,2005	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>	300.7 EPA	EPA,2005
Mg <sup>2+</sup>	MN EDTA, SM 3500 Mg-B	APHA,2005	Hg	13506 UNE-EN ISO	AENOR,2002
P	SM 4500-P B, C, E	APHA,2005	Otros metales <sup>2</sup>	SM 3120 B 200.7 y 200.8 US EPA	APHA,2005

<sup>1</sup>Aniones: Br<sup>-</sup>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>3-</sup>

<sup>2</sup>Otros metales: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Tl, V, Zn

- Compuestos orgánicos

Tabla 2.3: Metodología analítica de compuestos orgánicos

Parámetro	Método	Referencia
Hidrocarburos	SM 5520 418.1 US EPA	APHA, 2005 EPA, 2005
Detergentes (cationicos, aniónicos y no-iónicos)	Extracción con 1625 EPA SM 5540 C 7875 UNE EN ISO	APHA, 2005 EPA, 2005 AENOR, 1984
Orgánicos volátiles	624 y 524 EPA SM 6200	APHA, 2005 EPA, 2005
PAHs y Nonilfenoles	SM 6440B 550 US EPA	APHA, 2005 EPA, 2005
PCBs	3550 EPA 3665 EPA 600/8-90/004 US EPA	EPA, 2005
Plaguicidas	525.2 US EPA	EPA, 2005
Semivolátiles	Extracción con 625 EPA Análisis GC/MS con SM 6410	APHA, 2005 EPA, 2005

### 2.2.3 Resultados analíticos

Los valores obtenidos del análisis de la muestra tomada en la EDAR municipal se presentan a continuación. Además, estos valores se comparan con los valores establecidos por la legislación para el uso de aguas regeneradas y con valores bibliográficos de agua de salida de EDARs.

- Parámetros microbiológicos

En la tabla 2.4 se puede observar el valor de los parámetros microbiológicos analizados junto a los valores bibliográficos habituales. Las bacterias estudiadas tienen principalmente origen fecal, este es el caso de *Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis*, *Pseudomonas aeruginosa*, y *Clostridium perfringens*, pero también se encontraron *Staphylococcus aureus*, procedentes de las mucosas y de la piel de humanos, mamíferos y aves. Sin embargo, no se detectaron colonias de *Salmonella* y *Legionella* en las aguas de salida de la instalación.

En general, los valores obtenidos tras la caracterización de las aguas de salida de la EDAR se encuentran dentro de los rangos bibliográficos. El único parámetro microbiológico que regula el RD 1620/2007 es la e-coli, cuyo valor máximo admisible depende del uso que se le va a dar al agua regenerada. Aunque la concentración detectada se encuentra dentro del rango encontrado en bibliografía, el resultado obtenido rebasa el límite de concentración máxima admisible en la mayoría de los usos establecidos por el RD 1620/2007 como se puede ver en la tabla 2.5 y en el Anexo I. Esta agua de salida se debería regenerar para todos los uso excepto en la calidad 5.3, riego de zonas no accesibles al público y silvicultura para el cual no se establece un límite máximo admisible de e-coli.

Tabla 2.4: Resultados del análisis microbiológico en la EDAR de estudio

Parámetro	UFC/100 mL EDAR	UFC/100 mL bibliográfico	Referencia
<i>Escherichia coli</i>	1,360E+05	$8,6 \cdot 10^1 - 2 \cdot 10^5$	Avinash et al., 2009 Molleda et al., 2008
<i>Enterococos fecales</i>	3,100E+05	$7,3 \cdot 10^3 - 8 \cdot 10^4$	Avinash et al., 2009
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	2,300E+04	$6,4 \cdot 10^4 - 1,2 \cdot 10^6$	Avinash et al., 2009
<i>Estafilococos aureus</i>	1,070E+05	$3,7 \cdot 10^3 - 1,7 \cdot 10^4$	Avinash et al., 2009
Anaerobias totales	1,260E+05	-	-

Tabla 2.4: Resultados del análisis microbiológico en la EDAR de estudio (Continuación)

Parámetro	UFC/100 mL EDAR	UFC/100 mL bibliográfico	Referencia
Clostridium perfringens	1,400E+03	0-4·10 <sup>4</sup>	Avinash et al.,2009 Wéry et al.,2008
Contaminación total <sup>1</sup>	4,120E+05	-	-
Salmonella	0	0-1,5·10 <sup>4</sup>	Wéry et al.,2008
Legionella	0	-	-

<sup>1</sup>Suma de la concentración de Enterococos fecales, E. Coli, Staflilococos aureus y Pseudomonas aeruginosa

Tabla 2.5: Criterios de calidad del agua regenerada establecidos en el RD 1620/2007

Uso del agua previsto	Sólidos en suspensión (mg/L)	Turbidez (NTU)	e-coli (UFC/100mL)
<b>1. Usos urbanos</b>			
Calidad 1.1: Riego jardines privados	10	2	0
Calidad 1.2: Riego zonas urbanas, sistemas contra incendios, lavado de coches	20	10	200
<b>2. Usos agrícolas</b>			
Calidad 2.1: Riego de cultivos alimentarios con consumo en fresco	20	10	100
Calidad 2.2: riego cultivos alimentarios con consumo tras un proceso industrial, riego de pastos y acuicultura	35	No se fija límite	1.000
Calidad 2.3: riego cultivos no alimentarios	35	No se fija límite	10.000
<b>3. Usos industriales</b>			
Calidad 3.1: Aguas de procesos y limpieza industrias	35	15	10.000
Calidad 3.2: torres de refrigeración y condensadores evaporativos	5	1	0
<b>4. Usos recreativos</b>			
Calidad 4.1: Riego de campos de golf	20	10	200
Calidad 4.2: estanques, masas de agua o caudales circulantes ornamentales sin acceso público	35	No se fija límite	10.000
<b>5. Usos ambientales</b>			
Calidad 5.1: recarga acuíferos por percolación localizada	35	No se fija límite	1.000
Calidad 5.2: recarga acuíferos por inyección directa	10	2	0
Calidad 5.3: riego zonas no accesibles al público y silvicultura	35	No se fija límite	No se fija límite
Calidad 5.4: Otros usos ambientales	La calidad mínima requerida se estudiará caso por caso		

- Parámetros físico-químicos

En la tabla 2.6 se puede observar los resultados obtenidos en el análisis de parámetros físico-químicos en la muestra de agua de salida de la EDAR de estudio. También se pueden ver los valores más habituales encontrados en bibliografía. En la mayoría de los parámetros, los valores bibliográficos son rangos muy amplios puesto que dependen de la procedencia de la muestra, de los habitantes equivalentes o del tipo de vertido (industrial, urbano...).

En general, todos valores se encuentran en el rango encontrado en bibliografía. Hay que destacar la elevada concentración de  $\text{NH}_4^+$  por encima del rango habitual. Esto puede ser debido a que el nitrógeno no se encuentra del todo degradado a nitritos y nitratos puesto que este último tiene una concentración inferior a su rango habitual. Además, algunos aniones ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) también están en concentraciones superiores al rango habitual hallado en los valores bibliográficos.

El RD 1620/2007 regula la turbidez y los sólidos en suspensión. Aunque se encuentran en el rango habitual bibliográfico la legislación no permite esos valores para agua regenerada como se puede ver en la tabla 2.5 y Anexo I. Esta agua solo sería válida para regeneración en los casos en que no se fija límite de turbidez y los sólidos en suspensión son de 35 mg/L, es decir, para las calidades 2.2 riego de cultivos alimentarios que el consumo se produce tras un proceso industrial así como riego de pastos de animales y acuicultura, 2.3 riego de cultivos no alimentarios leñosos, flores ornamentales..., 4.2 usos recreativos en estanques y masas de agua o caudales circulantes ornamentales en los que está impedido el acceso público, 5.1 recarga de acuíferos por percolación localizada y 5.3 para el riego de zonas no accesibles al público y silvicultura.

Tabla 2.6: Resultados de los parámetros físico-químico en la EDAR de estudio

Parámetro	Valor EDAR	Valor bibliográfico	Referencia
pH	7,22	7-8	Folch et al., 2008 Hassanli et al., 2008
Temperatura (°C)	18,6	10,8 - 18,7	Folch et al., 2008
Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	2950	70-2207	Folch et al., 2008 Llorente et al., 2007
Turbidez (NTU)	34,7	3-54,2	Folch et al., 2008
DQO (mg/L)	62	19-98	Hassanli et al., 2008
Sólidos en suspensión (mg/L)	32	5,6-92,2	Folch et al., 2008
$\text{O}_2$ disuelto (mg/L)	3,5	2,1-11,6	Folch et al., 2008
$\text{Ca}^{2+}$ (mg/L)	167	59,60-145,86	Hassanli et al., 2008
$\text{CN}^-$ (mg/L)	0,015	0,0025-0,292	Weinberg, Cook, 2002 Zheng et al., 2003
$\text{Mg}^{2+}$ (mg/L)	42,6	21,63-38,25	Folch et al., 2008
P (mg/L)	0,5	0,64-10,76	Hassanli et al., 2008 Santos et al., 2009
Alcalinidad ( $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$ )	267	161-592	Hassanli et al., 2008 Zheng et al., 2003
DBO <sub>5</sub> (mg/L)	45,4	5-31	Folch et al., 2008
Color (PCU)	30	-	-
COD (mg C/L)	22,3	2,3-634	Imai et al., 2002 Mendoça et al., 2007
Demanda de Cloro (mg/L)	51	-	-
$\text{NO}_2^-$ (mg/L)	3,62	0,05-0,1	Hassanli et al., 2008
$\text{NO}_3^-$ (mg/L)	4,65	5,5-10,92	Hassanli et al., 2008
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (mg/L)	ND	-	-
$\text{PO}_4^{3-}$ (mg/L)	1,22	0,08-4,78	Imai et al., 2002
$\text{SO}_4^{2-}$ (mg/L)	309,86	66-140	Hassanli et al., 2008 Zheng et al., 2003
$\text{Cl}^-$ (mg/L)	755,26	221,52-270,71	Hassanli et al., 2008
$\text{Br}^-$ (mg/L)	ND	-	-
$\text{F}^-$ (mg/L)	0,16	-	-
$\text{ClO}_3^-$ (mg/L)	ND	-	-
$\text{NH}_4^+$ (mg/L)	20,8	0,5-2,30	Hassanli et al., 2008
$\text{Na}^+$ (mg/L)	454	169,05-304,67	Folch et al., 2008
$\text{K}^+$ (mg/L)	22,9	3,12-17,67	Folch et al., 2008

- Metales

En la tabla 2.7 se muestran los resultados de los metales analizados en el agua de salida de la EDAR de estudio junto con los valores típicos bibliográficos de concentración de varios metales a la salida de una depuradora. Se puede comprobar que, a excepción del As, todos están en el rango bibliográfico e incluso en algunos casos es menor. Algunos de los metales son muy tóxicos como por ejemplo: Pb, Hg, Cd (Muñoz et al., 2008), Cr, Cu, Zn (Zheng et al., 2003; Kalavrouziotis et al., 2009) entre otros.

Tabla 2.7: Resultados de los metales analizados en la EDAR de estudio

Metal	Concentración EDAR ( $\mu\text{g/L}$ )	Valor bibliográfico ( $\mu\text{g/L}$ )	Referencia
Ag	<0,25	-	-
Al	325	-	-
As	2,7	0,62	Kalavrouziotis et al., 2009
B	101	270-450	Folch et al., 2008
Ba	32,7	-	-
Be	<0,5	-	-
Cd	<0,1	<LD	Muñoz et al., 2008
Co	0,6	-	-
Cr	<2	1,25	Kalavrouziotis et al., 2009
Cu	7,5	2,73-36	Kalavrouziotis et al., 2009 Zheng et al., 2003
Fe	76	102,89-130	Kalavrouziotis et al., 2009 Zheng et al., 2003
Hg	<0,07	<LD	Muñoz et al., 2008
Li	18,6	-	-
Mn	32,1	84,54	-
Mo	0,7	-	-
Ni	4,6	0,42-7	Muñoz et al., 2008 Zheng et al., 2003
Pb	1,5	1-6	Muñoz et al., 2008 Zheng et al., 2003
Sb	11	-	-
Se	0,31	-	-
Sn	0,5	-	-
Sr	0,7	-	-
Tl	<0,1	-	-
V	3,14	-	-
Zn	90	69-109,76	Kalavrouziotis et al., 2009

- Compuestos orgánicos

Se realizó un análisis completo de un gran número de sustancias, en la tabla 2.8 se presentan únicamente los contaminantes orgánicos detectados en la EDAR de estudio junto con las concentraciones habituales en efluentes de salida de EDAR. El análisis completo se puede ver en el Anexo III.

Las sustancias detectadas se encuentran entre los valores bibliográficos. La legislación no las regula pero hay listas de sustancias contaminantes donde indican que su presencia en el agua debe evitarse. Estas sustancias están presentes en el efluente del agua de salida de la EDAR de estudio porque terbutrina, terbutilazina, metolacloro y 3,4-dicloroanilina son plaguicidas utilizados en la zona y el nonilfenol es una sustancia presente en los detergentes.

Tabla 2.8: Resultados de los compuestos orgánicos del agua de salida de la EDAR de estudio

<b>Compuesto</b>	<b>Concentración EDAR (µg/L)</b>	<b>Valor bibliográfico (µg/L)</b>	<b>Referencia</b>
Cloroformo	7,6	0-20	-
Hidrocarburos	104	20-170	Mendoça et al., 2007
3,4-dicloroanilina	0,045	-	-
Terbutrina	0,077	-	-
Terbutilazina	0,89	-	-
Metolacloro	0,035	-	-
Nonilfenol technical	0,8	1,1-1,6	Farré et al., 2002

Además, es muy frecuente encontrar otros plaguicidas distintos a los hallados en el efluente de la EDAR de estudio. Estos plaguicidas son principalmente: clorpirifos, clorfenvinfos, dimetoato, isoproturón y simazina. Estas sustancias se encuentran en concentraciones de 20 – 1000 ng/L [Katsoyiannis y Samara, 2006; Nelson et al., 2007; Kuster et al., 2008; Muñoz et al., 2008].

### 3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DEL TRATAMIENTO FOTOCATALÍTICO

#### 3.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POAs)

En la actualidad, se utilizan muchos productos químicos en la vida cotidiana que contienen sustancias peligrosas y tóxicas. Éstas pueden llegar al agua por los desagües, a través de filtraciones, escorrentías... Sin embargo, las técnicas convencionales no son suficientes para eliminarlas. Los procesos de oxidación avanzada (POAs) son una alternativa que consiguen mineralizar estas sustancias. Además, los POAs desinfectan el agua por inactivación de bacterias y virus.

Los POAs están basados en la generación de especies fuertemente oxidantes, principalmente radicales hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ) [Glazé, 1987]. Los radicales generados son capaces de mineralizar los contaminantes y atacar los microorganismos.

Existen varias posibilidades de generar radicales hidroxilo, lo que da lugar a diferentes procesos de oxidación avanzada: fotocatálisis heterogénea, fotocatálisis homogénea (Foto-Fenton), ozonización, Fenton, luz ultravioleta... En la figura 3.1 se muestran algunos de estos tratamientos.

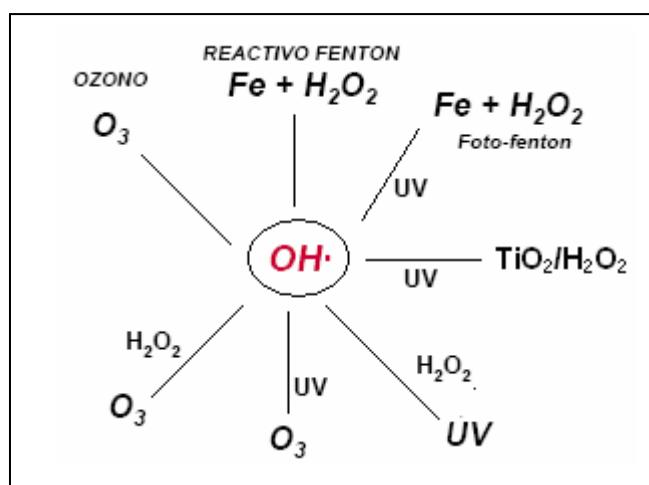


Figura 3.1: Principales procesos de oxidación avanzada

El principal inconveniente de estos tratamientos es el elevado coste de los reactivos que se utilizan (por ejemplo,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y el consumo energético para generar radiación UV [Esplugás et al, 2002] aunque se está investigando la alternativa de utilizar la energía solar [Andreozzi et al., 1999; Manzano et al., 2004]. En cambio, las ventajas que presentan estos tratamientos son numerosas:

- Consiguen la mineralización completa de los contaminantes.
- Permiten transformar contaminantes refractarios resistentes a otros métodos convencionales.
- No generan lodos durante el proceso.
- Pueden tratar contaminantes a muy baja concentración (del orden de ppb).
- No se forman subproductos de reacción o en muy baja concentración.
- Mejora las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En el caso de POAs fotoquímicos, aumentan la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica sin luz. Lo que consigue usar tanques más pequeños que hace más compactos los sistemas de tratamiento.

Estos procesos son especialmente útiles como pretratamiento para el aumento de la biodegradabilidad de las aguas residuales antes de un tratamiento biológico el cual pueda degradar los productos resultantes fácilmente.

### 3.2 FOTOCATALÍSIS HETEROGÉNEA

La fotocatálisis es uno de los procesos más investigados entre los POAs y objeto de estudio en este proyecto. Es un proceso basado en la absorción de la radiación por parte de un catalizador. En el caso de la fotocatálisis heterogénea se utilizan sólidos semiconductores como catalizador entre los que se encuentran:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entre otros. Entre todos los semiconductores estudiados el más empleado es el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). Éste presenta mayor actividad fotocatalítica, no es tóxico y es estable en soluciones acuosas [Patel et al., 1992; Barceló et al., 1993; Sun et al., 1993; Woodburn, 1993]. Además, la fotocatálisis es más efectiva al añadir una sustancia oxidante como el peróxido de hidrógeno [Hirakawa et al, 2007].

En la figura 3.2 se esquematizan los procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito. Se puede observar que una partícula de  $\text{TiO}_2$  se excita con luz suficientemente energética generando pares electrón ( $e^-_{cb}$ )-hueco ( $h^+_{vb}$ ) que se separan entre la banda de valencia y la de conducción. Ambos migran rápidamente hacia la superficie donde reaccionan con superficies adsorbidas generando radicales (procesos c y d). Los pares de electrón-hueco que no logran separarse ni reaccionar en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos a y b). Una forma de evitar estos procesos es introducir reactivos captadores de electrones como  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Finalmente, el proceso neto es la reacción entre el oxidante B y el reductor A que deben de estar adsorbidos en la superficie antes de la excitación del catalizador por la radiación.

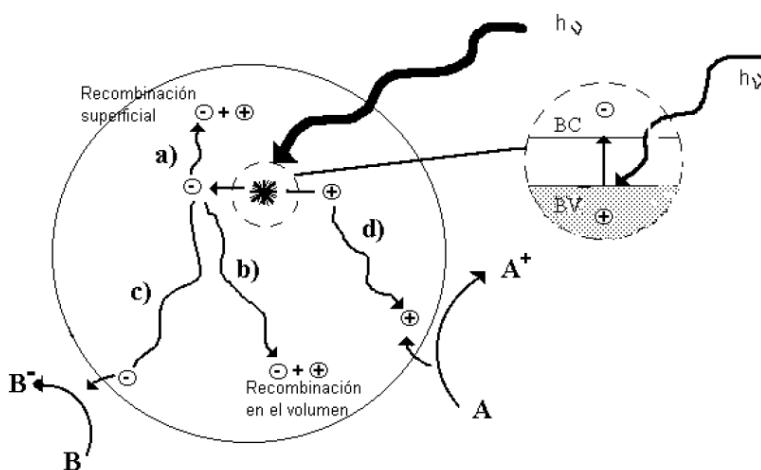


Figura 3.2: Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación.

La diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas es la fuerza impulsora del proceso de transferencia en la interfaz. En la figura 3.3 se muestran los procesos redox en la interfaz: los electrones de la banda de conducción dan lugar a la reacción de reducción  $\text{Ox}_1 \rightarrow \text{Red}_1$  mientras que los huecos fotogenerados a la de oxidación  $\text{Red}_2 \rightarrow \text{Ox}_2$ . Estas reacciones ocurren simultáneamente con lo cual el flujo de electrones es nulo y el catalizador permanece inalterado que se puede recuperar por procesos de filtración o sedimentación.

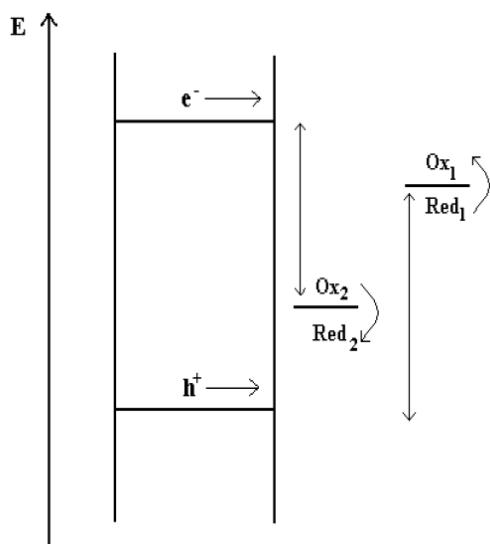
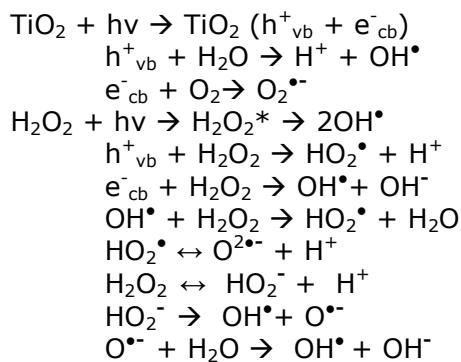


Figura 3.3: Procesos redox en la interfaz semiconductor-electrólito bajo iluminación

La formación de la gran variedad de radicales, en los procesos expuestos anteriormente, se puede explicar por las ecuaciones que se muestran a continuación debidas a la aplicación de dióxido de titanio y peróxido de hidrógeno [Auguliaro et al., 1990; Hofmann et al., 1995; Kowalska et al., 2004]:



Los radicales que intervienen activamente en los mecanismos de reacción en cadena pueden ser de dos tipos: radicales oxidantes generados por los huecos (principalmente, radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ )), y los radicales reductores formados por los electrones (principalmente, par superóxido/hidroperóxido ( $\text{O}^{2\bullet-}$  /  $\text{HO}_2^\bullet$ )) los cuales están implicados en la degradación de las sustancias peligrosas estudiadas [Watts et al., 1999; Smith et al., 2004] puesto que oxidan los contaminantes mediante la ruptura progresiva de sus enlaces.



## 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

#### 4.1.1 Obtención del agua sintética

Con el objeto de tener agua de forma continua, suficiente y similar al agua de salida de una EDAR real como la estudiada en este trabajo se instala en el laboratorio una planta piloto de lodos activos (Figura 4.1). Esta planta presenta un tratamiento biológico de fangos activados con recirculación.

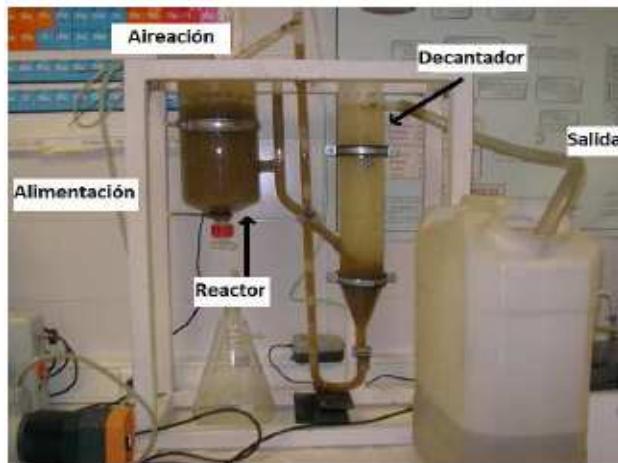


Figura 4.1: Planta piloto de lodos activos

La planta consta de un reactor biológico que contiene lodos activos, formados por microorganismos, continuamente aireados y agitados para obtener condiciones aeróbicas. Este reactor se alimenta con un agua de características similares al agua de entrada de una EDAR real. Esta alimentación es una disolución de agua destilada y los reactivos y dosis que se muestran en la tabla 4.1. Se introduce en el reactor mediante una bomba con un caudal continuo de 1 L/h. En el reactor la materia orgánica es oxidada principalmente a  $\text{CO}_2$  y nuevos microorganismos. Del reactor el agua pasa al decantador donde sedimenta el fango biológico y parte de él es recirculado al reactor para mantener constante la concentración de microorganismos en el mismo, 3000-3500 mg/L. Por la parte superior del decantador rebosa el agua y es recogida y congelada a -8°C para que no se degrade. Este agua es el que se utiliza en los tratamientos que se describen posteriormente en esta memoria.

Tabla 4.1: Reactivos y dosis de alimentación de la planta piloto

Reactivos	mg/L
Peptona de Carne	160
Extracto de Carne	110
Urea	30
Glucosa	200
NaCl	7
$\text{K}_2\text{HPO}_4$	28
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2

#### 4.1.2 Fortificación de la muestra sintética

El agua de salida de la planta piloto no contiene sustancias peligrosas. En bibliografía y en el estudio realizado de la EDAR real, que se muestra en el capítulo 2, se puede comprobar que los efluentes de salida de EDARs contienen

habitualmente sustancias peligrosas. Por ello, las muestras sintéticas obtenidas se fortifican con cloroformo, 9 plaguicidas y 4-t-nonilfenol.

Las concentraciones elegidas para fortificar las muestras sintéticas garantizan su presencia antes del tratamiento y así se puede estudiar su degradación. La concentración de cloroformo es de 50 µg/L, es elevada por ser un compuesto volátil. Los plaguicidas que se añaden son: 3,4-dicloroanilina, terbutilazina, metolacloro, clorpirifos, dimetoato, terbutrina, simazina, clorfenvinfos e isoproturon; cada uno de ellos se fortifica con 0,5 µg/L la misma concentración que el 4-t-nonilfenol uno de los nonilfenoles más frecuentes en las aguas de salida de EDARs. Las características de todas estas sustancias peligrosas se encuentran en el Anexo IV.

## 4.2 CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA SINTÉTICA

### 4.2.1 Parámetros físico-químicos

Los parámetros físico-químicos que se miden en las muestras, antes y después de los tratamientos, se presentan en la tabla 4.2 junto con las técnicas analíticas utilizadas.

Tabla 4.2: Parámetros físico-químicos medidos y técnicas analíticas utilizadas

Parámetro	Método	Instrumento	Marca/modelo	Rango	Error
pH	SM 4500-HB	pH-metro	Crison/GLP-21	1-14	≤ 0,02
Conductividad	UNE-EN ISO 27888	Conductímetro	Crison/Basic 30	0,01-19999 µS/cm	≤ 0,02 µS/cm
COD	SM 5310 B	Analizador COD	Shimadzu	0-25000 mg/L	≤ 0,01 mg/L
Turbidez	ISO 7027	Turbidímetro	HANNA LP 2000	0-1000 NTU	≤ 0,5 NTU
SS	SM 2450 D	Fotómetro multiparamétrico	Hach Lange DR2800	0-1000 mg/L	≤ 0,1 mg/L
O <sub>2</sub> Disuelto	SM 4500-0 C	Fotómetro multiparamétrico	HANNA HI 83099	0-10 mg/L	≤ 0,1 mg/L
Demanda de Cloro	SM 5710 B	-	-	-	-
Toxicidad	ISO 11348	Test de fotobacterias	LUMISTOX 300	0-100% Inhibición	≤ 0,2%

### 4.2.2 Análisis de Escherichia coli

Se realiza el análisis de Escherichia coli por el método de filtración de membrana sobre un medio de cultivo selectivo agar MacConkey (Scharlau) basado en la norma UNE-EN ISO 9308-1 [Norma UNE-EN ISO 9308-1].

### 4.2.3 Análisis de sustancias peligrosas

Se realizó un análisis de sustancias peligrosas para determinar la degradación de las mismas. A continuación, se describen los métodos de análisis para cada grupo de sustancias peligrosas. El desarrollo de la metodología de análisis de las sustancias peligrosas se muestra en el Anexo II.

- Análisis de cloroformo

La concentración de cloroformo en las muestras se determina por el método EPA 524.2 basado en el sistema del espacio de cabeza acoplado a un cromatógrafo de gases/espectrómetro de masas (HS/GC/MS) [EPA, 2005].

- Análisis de plaguicidas

Se utiliza el método 525.2 de la EPA para determinar los plaguicidas en las muestras de estudio. Este método consiste en realizar una extracción sólido-líquido y analizar el extracto mediante una cromatografía de gases acoplada a espectrofotometría de masas (CG/MS) [EPA, 2005].

- Análisis de 4-t-nonililfenol

Los nonilfenoles se determinan por el método estándar 6440 B [APHA, 2005] y el método 550 de la EPA [EPA, 2005]. Estos métodos consisten en realizar una extracción líquido-líquido y a continuación el extracto obtenido se analiza mediante una cromatografía de gases acoplada a espectrofotometría de masas (CG/MA) [EPA, 2005].

### 4.3 APLICACIÓN DEL TRATAMIENTO FOTOCATALÍTICO

#### 4.3.1 Componentes

El proceso de fotocatálisis heterogénea es el tratamiento que se ha seleccionado para realizar este proyecto. Este tratamiento se caracteriza por utilizar  $TiO_2/UV$ , además, se estudia la influencia de añadir  $H_2O_2$ . A continuación, se detallan los principales componentes para llevar a cabo los experimentos en este proyecto.

- Catalizador de dióxido de titanio

El dióxido de titanio tiene múltiples cualidades: una gran estabilidad, disponibilidad comercial, diferentes formas alotrópicas con alta fotoactividad, es inocuo para el medio ambiente, completamente reciclabl e una vez terminada la reacción, etc. Todas estas propiedades hacen que el dióxido de titanio sea el semiconductor más utilizado en fotocatálisis [Esplugas et al., 2002; Devipriya & Yesodharan, 2005].

Debido a las múltiples ventajas comentadas anteriormente es el catalizador utilizado en la experimentación en este proyecto. Se usa dióxido de titanio comercial P25 Degussa, que está formado por dos fases cristalinas en la siguiente proporción: 80% anatasa y 20% rutilo. Posee una superficie específica de 35-65  $m^2/g$ . Las dosis de dióxido de titanio que se usan son de 1 g/L y 0,5 g/L, ya que son las dosis más utilizadas en estudios previos y determinadas como óptimas en los mismos [Miguel et al., 2007; Paleologou et al., 2007; Saquib et al., 2008].

- Fuente de luz

La fotoactivación del dióxido de titanio se lleva a cabo en el UV cercano (300-370 nm) [Parsons, 2004]. Es necesario utilizar una fuente de radiación artificial para activar el catalizador. En este caso se emplea una lámpara de Xenón que se encuentra dentro de una cámara ATLAS SUNTEST CPS+/XLS+ (Figura 4.2). La cámara solar posee un filtro de cuarzo con capa selectiva de reflexión que evita que llegue la radiación de infrarrojo al interior por lo que la cámara solar produce radiación entre 290-780 nm simulando la radiación solar, objetivo principal de la utilización de este tipo de fuente lumínica. La intensidad de radiación seleccionada

es de  $500 \text{ W/m}^2$  lo que corresponde al 50% de la intensidad lumínica de la radiación solar durante el mediodía meridional [Yuranova et al., 2004]. En el Anexo V se muestra el espectro solar de la lámpara de Xenon utilizada.



Figura 4.2: Cámara solar Atlas Suntest CPS+/XLS+

- Peróxido de hidrógeno

En este proyecto se determina la influencia del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la efectividad del tratamiento fotocatalítico.

Se utiliza una solución de peróxido de hidrógeno del 30% m/m (Carlo Erba). Para comprobar la influencia se realizan experimentos sin  $\text{H}_2\text{O}_2$  y con él, con una concentración 10 mM por ser la dosis óptima en estudios previos [Hirakawa et al., 2007; Miguel et al., 2007c; Saquib et al., 2008].

#### 4.3.2 Diseño de experimentos

El diseño de experimentos se realiza con el programa MINITAB® 13. Mediante esta herramienta e introduciendo unas variables de las que se quiere conocer su efecto sobre una serie de factores respuesta, se obtiene una matriz de experimentos a realizar. Las variables consideradas, valores de las mismas y los factores respuesta estudiados se muestran en la tabla 4.3.

Tabla 4.3: Variables, valores y factores respuesta estudiados.

Variable	Tiempo	pH	Dióxido de Titanio	$\text{H}_2\text{O}_2$
Valores	10-30 (min)	3,5-8	0,5-1 (g/L)	0-10 (mM)
Factores Respuesta				
Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	SS (mg/L)	Turbidez (NTU)	Color (PCU)	$\text{O}_2$ dis. (mg/L)
				COD (mg/L)
				DC (mg/L)

#### 4.3.3 Análisis de variables

Se utiliza el programa informático MINITAB® 13 para obtener el análisis de las variables. Esta herramienta informática realiza este análisis mediante tres tipos de representaciones:

- Diagrama de Pareto: el cual muestra de una forma gráfica la significación estadística y la magnitud de las variables y sus interacciones. Los diagramas de Pareto están basados en el denominado "Principio de Pareto", según el cual en todo grupo de elementos o factores que contribuyen a un mismo efecto, unos pocos son responsables de la mayor parte de dicho efecto. El eje X representa el valor absoluto del efecto estandarizado y la línea discontinua se dibuja en función del nivel de significación, de manera que, cualquier efecto que la sobrepase es significativo estadísticamente.

- Diagrama de interacciones: la interacción entre variables ocurre cuando el cambio en la respuesta del nivel bajo al nivel alto de una de las variables no es el mismo que el cambio en la respuesta a los dos mismos niveles de la segunda variable, de manera que cuanto más paralelas son las líneas de la gráfica menos significativa es la interacción entre las variables que se representan. Por el contrario, las líneas que se cruzan o tienden a cruzarse indican la existencia de interacción entre las variables.

- Diagrama del efecto de cada variable: éste representa la media del factor respuesta obtenido para cada una de las variables y para cada uno de los niveles seleccionados. La pendiente de la recta obtenida para cada variable refleja la influencia de dicha variable sobre el factor respuesta. A mayor pendiente mayor influencia de la variable sobre el factor respuesta. Cada uno de los puntos dibujados representa la media de todos los experimentos en los que la variable a la que representa ha tomado un nivel determinado (bajo o alto). La línea roja es la media total de todos los experimentos.

#### 4.3.4 Procedimiento experimental

En primer lugar, se realizan los ensayos que se obtienen del diseño de experimentos teniendo en cuenta las variables y valores de la tabla 4.3 para obtener las condiciones de operación más favorables. Para ello, se procede de la misma forma en cada uno de los ensayos. Primero se caracteriza el agua de salida de la planta piloto descrita en el apartado 4.1. A continuación, se ajusta el pH de la muestra sintética con NaOH en caso de que el pH requerido sea 8 y con HCl pH 3,5. Seguidamente, se añaden los reactivos correspondientes en cada caso y se introduce la muestra en la cámara solar con agitación durante el tiempo de tratamiento. Los parámetros que se analizan antes y después del tratamiento son los indicados en los apartados 4.2.1 y 4.2.2. Con estos datos se analiza la influencia de las variables  $[TiO_2]$ ,  $[H_2O_2]$ , pH y tiempo de tratamiento y se determinan las condiciones de operación más favorables.

En las condiciones más favorables se aplica el tratamiento sobre muestras de agua sintética fortificada (apartado 4.1.2). En este caso, se realizan los ensayos de la misma forma pero una vez transcurrido el tiempo en la cámara solar se aplica un tratamiento de coagulación-floculación-sedimentación. Este tratamiento se lleva a cabo en un Jar-Test SBS (Figura 4.3), en el cual se agita la muestra rápidamente a 200 rpm durante 3 minutos y a continuación se realiza una agitación lenta a 40 rpm durante 15 minutos. Después se deja decantar un tiempo superior a 30 minutos. La dosis de coagulante,  $FeCl_3$ , que se añade es de 100 mg/L por ser la óptima en estudios previos [Lázaro 2008]. La muestra se caracteriza antes y después del tratamiento analizando los parámetros que se indican en el apartado 4.2.



Figura 4.3: Jar-Test SBS



## 5. RESULTADOS E INTERPRETACIÓN

### 5.1 TRATAMIENTO FOTOCATALÍTICO

#### 5.1.1 Experimentos iniciales

En primer lugar, se realizan los 16 experimentos, indicados en la tabla 5.1, que son el resultado del diseño de experimentos. Éstos se realizan sobre agua sintética obtenida en la planta piloto descrita en el apartado 4.1. En la tabla 5.2 se muestra la caracterización de la misma.

Tabla 5.1: Condiciones de operación de los experimentos a realizar

Experimento	Tiempo (min)	pH	[TiO <sub>2</sub> ] (g/L)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mM)
1	10	3,5	1,0	0
2	30	8	1,0	0
3	10	3,5	1,0	10
4	10	3,5	0,5	10
5	10	3,5	0,5	0
6	30	8	1,0	10
7	30	3,5	0,5	10
8	10	8	0,5	10
9	10	8	1,0	0
10	10	8	1,0	10
11	10	8	0,5	0
12	30	3,5	0,5	0
13	30	3,5	1,0	10
14	30	3,5	1,0	0
15	30	8	0,5	10
16	30	8	0,5	0

Tabla 5.2: Caracterización del agua sintética utilizada

Parámetro	Media	Máximo	Mínimo
pH	8,15	9,4	6,78
Temperatura (°C)	21,6	28,2	16,3
Transmitancia	88,8	96	83,3
Conductividad (mS/cm)	560	949	180
Turbidez (NTU)	81,4	210	2,87
SS (mg/L)	11	35	1
COD (mg/L)	21	41	10
O <sub>2</sub> disuelto (mg/L)	7,4	9,5	5,5
DQO (mg/L)	44	81	19

En la tabla 5.3 se muestran los valores de los distintos parámetros analizados antes y después de cada tratamiento aplicado. Tras estos ensayos, no se observan variaciones significativas en los parámetros analizados a excepción de la demanda de cloro como se muestra en la tabla 5.3. En la figura 5.1 se muestran los porcentajes de reducción de la demanda de cloro en todos los experimentos realizados. En el Anexo VI se puede ver los resultados completos de todos experimentos.

Tabla 5.3: Resultados de los ensayos realizados

Exp	TiO <sub>2</sub> (g/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	pH	Tiempo (min)	Conduct (µS/cm)	Turbidez (NTU)	SS (mg/L)	Color (PCU)	O <sub>2</sub> dis. (mg/L)	COD (mg/L)	DC (mg/L)
Inicial	0	0	0	0	7,3	250	6,7	5	20	7,3	19,7
1	1,0	0	3,5	10	2,91	375	65	27	4	8,8	18,3
2	1,0	0	8	30	7,34	300	58	21	15	7,9	17,6
3	1,0	10	3,5	10	7,24*	22,4*	60	10	0	>10	21,2
4	0,5	10	3,5	10	9,83*	45,4*	54	9	0	>10	18,8
5	0,5	0	3,5	10	3,69	319	50	5	30	7	22,6
6	1,0	10	8	30	10,23*	37,1*	67	5	0	>10	21,9
7	0,5	10	3,5	30	3,79	1193	56	9	76	>10	21,7
8	0,5	10	8	10	8,02	254	51	18	0	>10	18,1
9	1,0	0	8	10	7,61	243	63	34	22	7	16,2
10	1,0	10	8	10	9,52*	36,2*	64	12	22	>10	17,9
11	0,5	0	8	10	7,33	245	49	22	27	7,4	17,6
12	0,5	0	3,5	30	3,62	439	52	19	32	7,2	17,5
13	1,0	10	3,5	30	3,7	329	63	15	0	>10	16,9
14	1,0	0	3,5	30	3,66	409	62	16	0	7	19,3
15	0,5	10	8	30	7,28	218	47	6	23	>10	18,2
16	0,5	0	8	30	7,31	215	46	11	2	7,4	18,4
											140

\* Son experimentos que se neutralizaron con bisulfito de sodio y se produjeron interferencias en el pH y conductividad

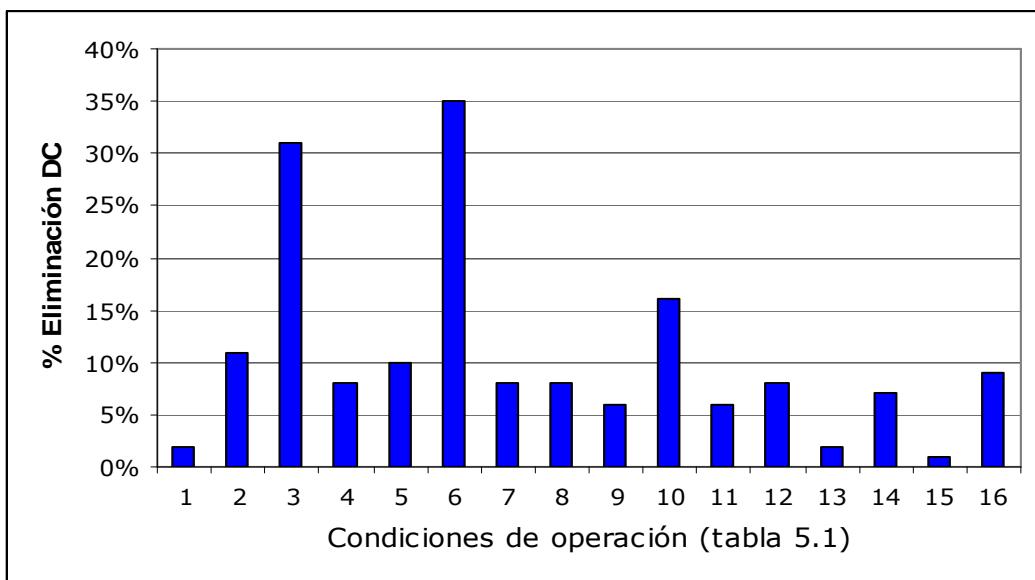


Figura 5.1: Porcentaje de reducción de demanda de cloro en los experimentos realizados (tabla 5.1)

Se puede observar que los mayores porcentajes de reducción de la demanda de cloro corresponden a los experimentos 3 (1 g/L TiO<sub>2</sub>, 10mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH 3,5 y 10 minutos de tratamiento), 6 (1 g/L TiO<sub>2</sub>, 10mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH 8 y 30 minutos de tratamiento), y 10 (1 g/L TiO<sub>2</sub>, 10mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH 8 y 10 minutos de tratamiento). Entre estas condiciones de operación, se descartan las correspondientes a pH 3,5, es decir, el experimento 3, porque trabajar a pH 8 es mejor, dado que es el del agua a tratar y además, supone un coste de tratamiento menor por no tener que utilizar reactivos para disminuir el pH. Los experimentos 6 y 10 se diferencian en el tiempo de tratamiento, 30 y 10 minutos respectivamente. Se obtiene un mayor porcentaje de reducción de la demanda de cloro en el experimento 6, por lo que es mejor trabajar con un tiempo de 30 minutos.

### 5.1.2 Análisis de variables

La demanda de cloro es el único parámetro entre los analizados que muestra variación significativa tras la aplicación de los ensayos realizados, por lo que el análisis de las variables más influyentes del proceso, TiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH y tiempo, se realiza únicamente con este factor respuesta, la DC. El análisis de las variables y la interacción de las mismas se realiza con el programa MINITAB® 13. La figura 5.2 muestra el diagrama de Pareto, el cual indica la influencia de cada parámetro por separado y la influencia de todas las interacciones posibles en el factor respuesta, porcentaje de reducción de la demanda de cloro. En la figura 5.3 se presenta el diagrama de interacciones, el cual muestra la tendencia de las interacciones entre las variables consideradas y con cuales se obtienen mejores resultados de eliminación. Por último la figura 5.4 muestra la influencia positiva o negativa de cada variable considerada sobre el porcentaje de eliminación de la demanda de cloro.

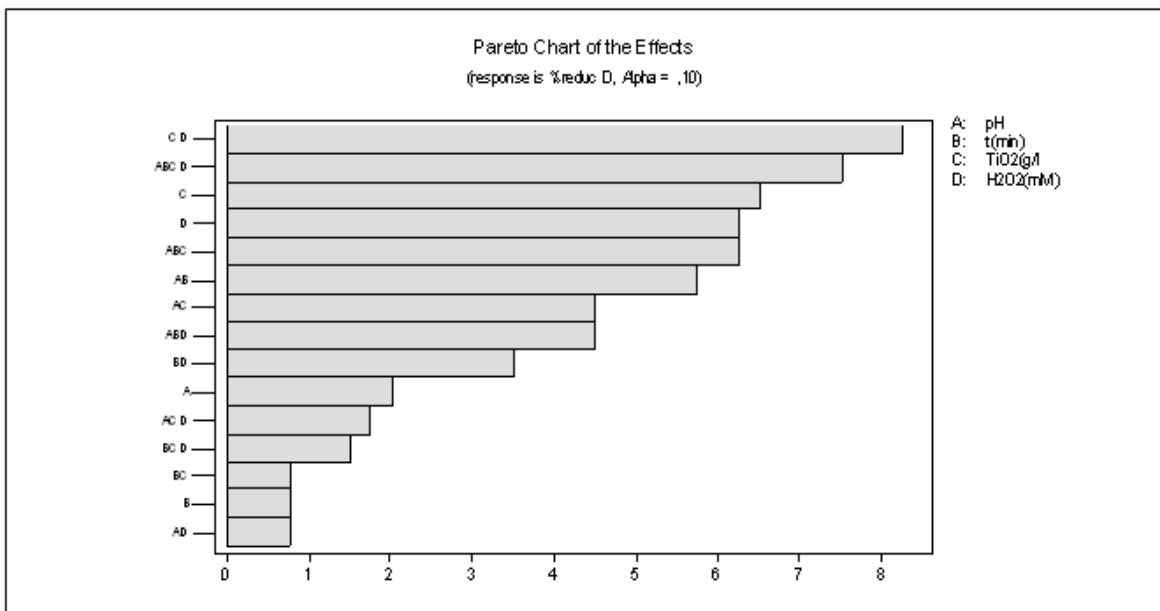


Figura 5.2: Diagrama de Pareto

La figura 5.2 muestra que las variables más influyentes son la combinación de TiO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, y la combinación de las cuatro variables consideradas. Sin embargo, las menos influyentes son la combinación de pH y TiO<sub>2</sub>, pH y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y la variable tiempo.

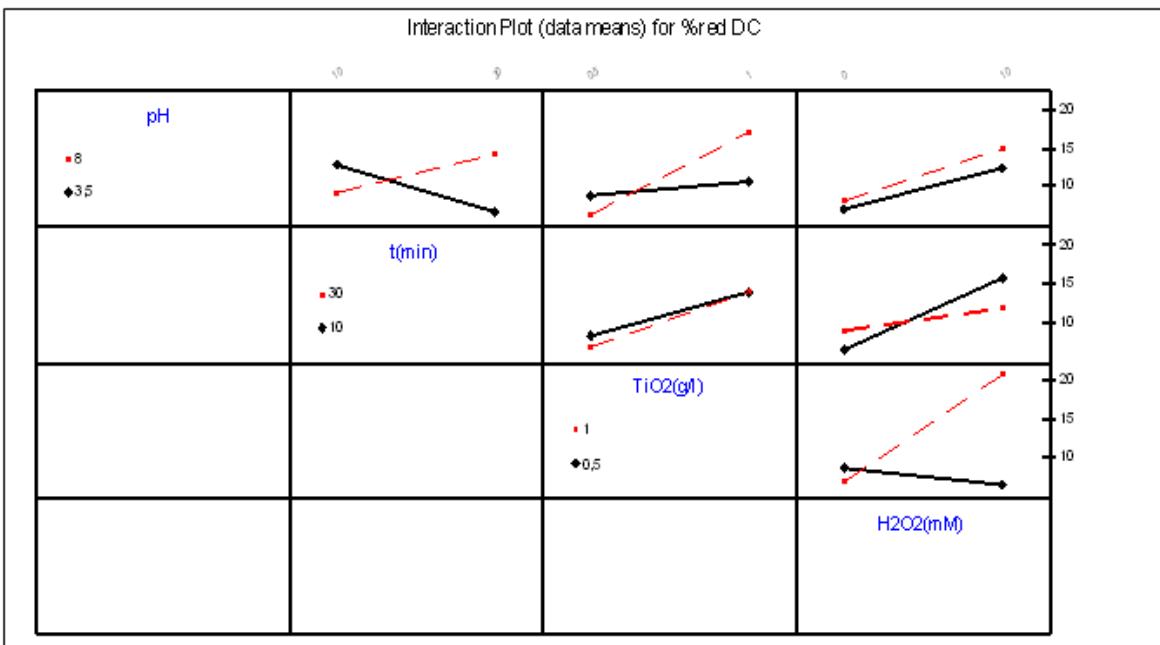


Figura 5.3: Diagrama de interacciones

Se puede observar en la figura 5.3 que los mejores resultados se obtienen en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y con la concentración mayor de TiO<sub>2</sub>, es decir, 1 g/L. El tiempo no muestra interacción con el TiO<sub>2</sub> así como el pH y el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por ser líneas paralelas.

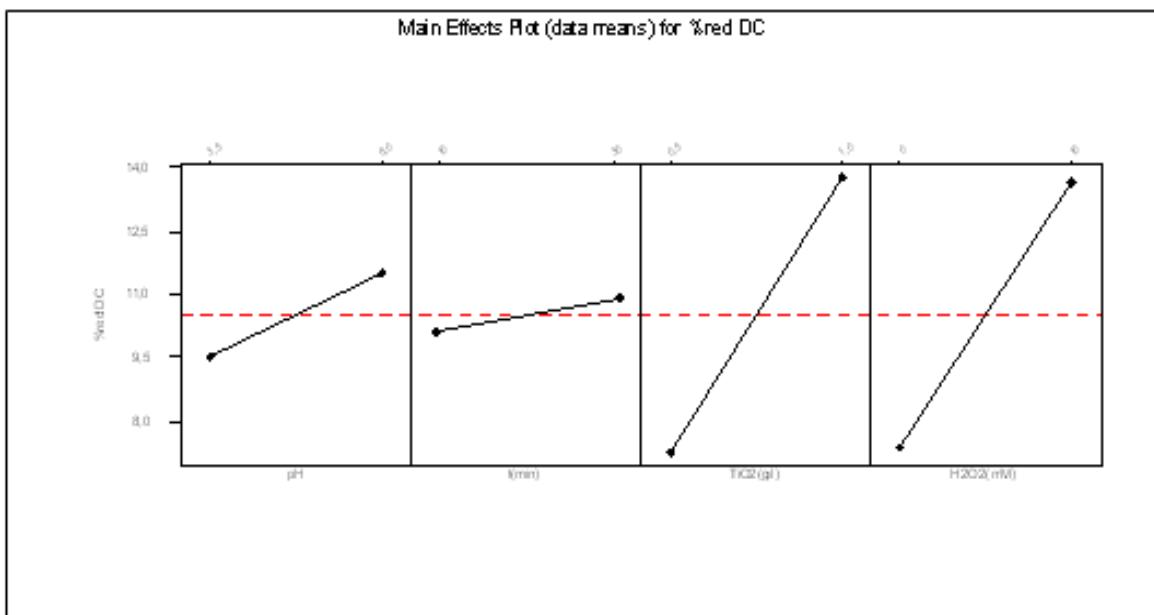


Figura 5.4: Sentido de la influencia de variables

En la figura 5.4 se observa que las cuatro variables influyen positivamente en la reducción de la demanda de cloro. La mayor influencia es la del  $\text{TiO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  ya que muestran una mayor pendiente.

Con el fin de comprobar que las condiciones de operación del experimento 6 (pH 8, 30 minutos y 1 g/L  $\text{TiO}_2$ ) son las más favorables y además, ver si el tratamiento desinfecta se repite el ensayo con y sin  $\text{H}_2\text{O}_2$ . En este caso se miden los parámetros de sólidos en suspensión (SS), turbidez, demanda de cloro (DC) y además, toxicidad y *Escherichia-coli* (e-coli). Los resultados se muestran en la tabla 5.4.

Tabla 5.4: Resultados de los experimentos en las condiciones de operación: pH 8, 30 minutos y 1 g/L  $\text{TiO}_2$  con y sin  $\text{H}_2\text{O}_2$ 

Experimento	SS (mg/L)	Turbidez (NTU)	DC (mg $\text{Cl}_2$ /L)	Toxicidad (% Inh)	e-coli (UFC/100mL)
Inicial	19	36	149	4	$4,27 \cdot 10^7$
$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (pH 8, 30 min)	2	10	97	99	0
$\text{TiO}_2/\text{UV}$ (pH 8, 30 min)	4	12	131	25	$9,5 \cdot 10^5$

Se puede observar que todos los parámetros analizados se reducen excepto la toxicidad. En el caso del experimento con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la toxicidad es elevada debido a la presencia del mismo puesto que no se consume totalmente y además, el  $\text{TiO}_2$  puede producirlo [Ohno et al., 2003]. Esta puede ser la causa de que la toxicidad aumente en el del tratamiento sin  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Hay que destacar que la desinfección es completa en el caso del tratamiento fotocatalítico con  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## 5.2 ELIMINACIÓN DE SUSTANCIAS PELIGROSAS

Los resultados de la tabla 5.3 indican que el tratamiento, cuyas condiciones de operación son pH 8, 30 minutos y 1 g/L  $\text{TiO}_2$ , reduce los parámetros considerados en la legislación para la regeneración de aguas depuradas, RD 1620/2007. El tratamiento con  $\text{H}_2\text{O}_2$  puede resultar más adecuado por reducir en mayor grado los parámetros de estudio pero produce una elevada toxicidad. Por ello, se realizan los dos tratamientos,  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  a pH 8 y durante 30 min y

$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  a pH 8 y durante 30 min para estudiar la degradación de las sustancias peligrosas objeto de estudio. Para realizar estos ensayos se utiliza agua sintética fortificada con las sustancias peligrosas detalladas en el apartado 4.1.2.

Los parámetros que se analizan en estos ensayos son: sólidos en suspensión (SS), turbidez, demanda de cloro (DC) y además, toxicidad y *Escherichia-coli* (e-coli). En la tabla 5.5 se muestran los resultados que se obtuvieron que son reproducibles a los obtenidos anteriormente.

Tabla 5.5: Resultados de los experimentos realizados con agua fortificada

Experimento	SS (mg/L)	Turbidez (NTU)	DC (mg Cl <sub>2</sub> /L)	Toxicidad (%inh)	e-coli (UFC/100mL)
Inicial	12	39	89	7	$5,2 \cdot 10^5$
$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (pH 8, 30 min)	1	6	64	98	0
$\text{TiO}_2/\text{UV}$ (pH 8, 30 min)	3	7	79	20	$8 \cdot 10^3$

Además de estos parámetros, en ambos tratamientos, se analiza la degradación de cloroformo, 4-t-nonilfenol y los 9 plaguicidas de estudio en este proyecto por los métodos explicados en el apartado 4.2.3. En la figura 5.5 se puede observar el porcentaje de eliminación del cloroformo y 4-t-nonilfenol y en la figura 5.6 el porcentaje de eliminación de los 9 plaguicidas.

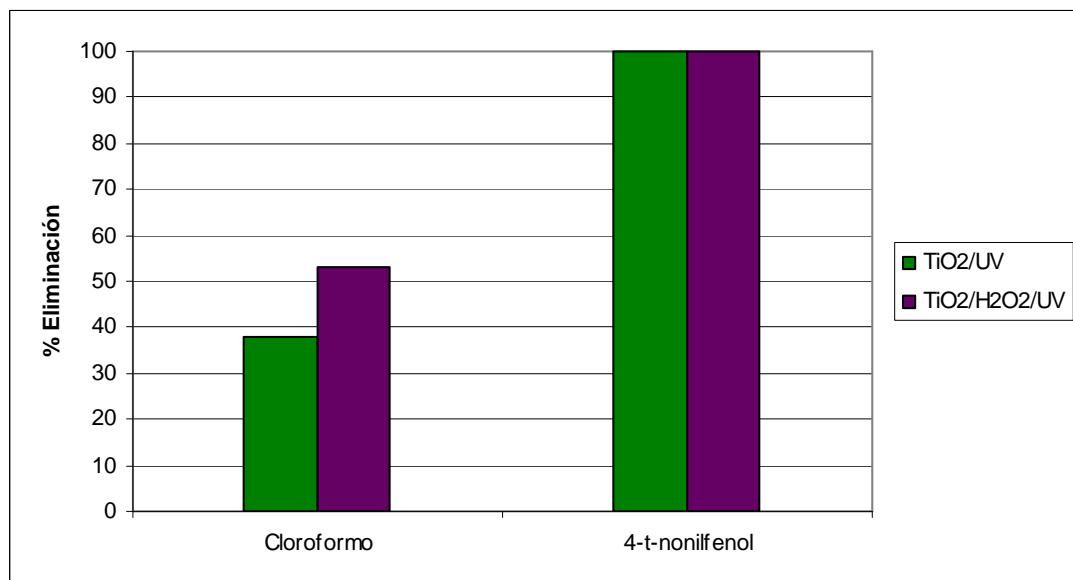


Figura 5.5: Porcentaje de eliminación de cloroformo y 4-t-nonilfenol en los tratamientos  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  y  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

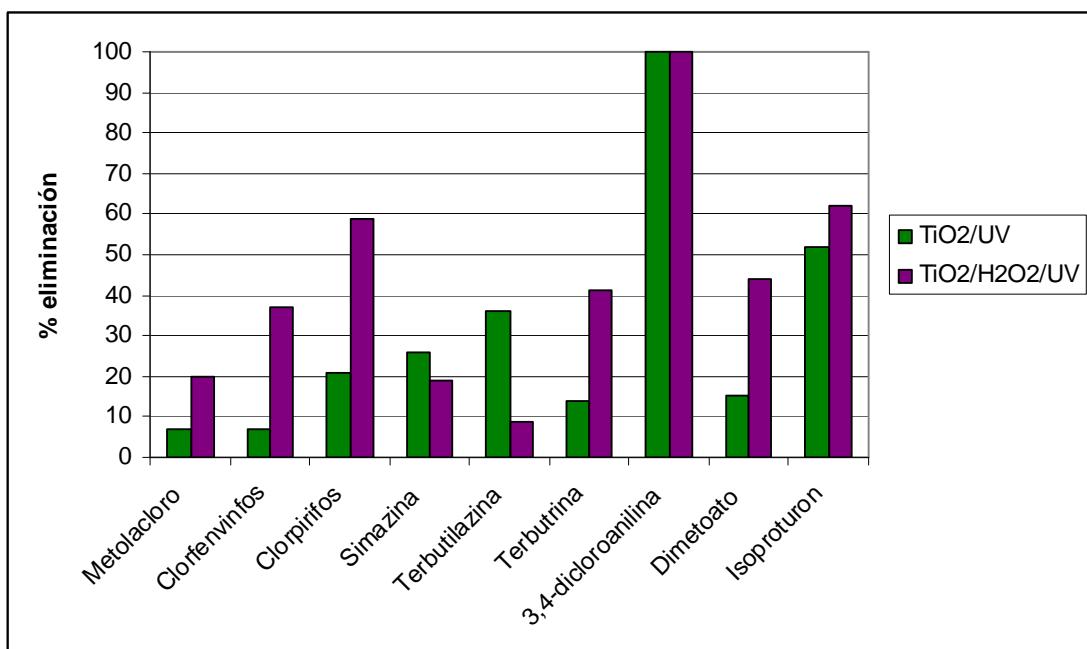


Figura 5.6: Porcentaje de eliminación de plaguicidas en los tratamientos TiO<sub>2</sub>/UV y TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

En la figura 5.5, se puede observar que el cloroformo se degrada un 38% a través de TiO<sub>2</sub>/UV y un 58% para el tratamiento con TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. En esta misma figura se puede ver que el 4-t-nonilfenol se degrada completamente con los dos tratamientos. Por lo tanto, la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es favorable para la eliminación de cloroformo pero no es necesario para eliminar el 4-t-nonilfenol.

En el caso de los plaguicidas (figura 5.6), se puede observar que se degradan parcialmente todos con ambos tratamientos. El plaguicida que se elimina en mayor proporción es la 3,4-dicloroanilina que se degrada completamente con ambos tratamientos por lo que el uso del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> resulta innecesario. Los plaguicidas clorpirifos, terbutrina, dimetoato e isoproturon presentan un porcentaje de degradación mayor del 40% en el tratamiento con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Cuando no se utiliza H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, estos plaguicidas poseen un porcentaje de eliminación menor del 20% excepto el isoproturon que se degrada un 52%. El resto de plaguicidas, terbutilazina, metolacloro, clorfenvinfos y simazina, se degradan por debajo del 40% en ambos tratamientos. Metolacloro y clorfenvinfos se degradan en mayor medida con el tratamiento con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sin embargo, para terbutilazina y simazina la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> empeora el proceso.

En general, para el conjunto de los plaguicidas estudiados, el tratamiento TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV se obtiene una degradación promedio de un 36%. Por el contrario, el tratamiento TiO<sub>2</sub>/UV obtiene una degradación del 24%.

En resumen, los dos tratamientos, TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV y TiO<sub>2</sub>/UV son eficaces para eliminar las sustancias peligrosas habituales en el agua de salida de una EDAR. El uso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mejora la degradación de todas las sustancias excepto en el caso de la terbutilazina y la simazina. Tampoco es necesario en la degradación del 4-t-nonilfenol y la 3,4-dicloroanilina puesto que son degradados completamente con ambos tratamientos.

### 5.3 COSTES DE TRATAMIENTO

En base a los resultados obtenidos en este proyecto, se realiza un análisis de los costes que supondría la regeneración de aguas depuradas con los dos

tratamientos estudiados,  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  y  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ . Además, hay una etapa adicional de coagulación-floculación-decantación para eliminar el  $\text{TiO}_2$ .

El análisis de los costes del tratamiento es el asociado a la adición de reactivos no se tiene en cuenta el personal, equipos, energía... En la tabla 5.6 se muestran los precios de los reactivos que se utilizarían en el proceso completo de regeneración para 1  $\text{m}^3$  de agua tratada.

Tabla 5.6: Costes de los reactivos

Reactivos	Precio
Cloruro de hierro (III) hexahidratado	0,15 €/kg
$\text{H}_2\text{O}_2$ (30%)	0,21 €/kg
$\text{TiO}_2$	1,74 €/kg

Estos reactivos se utilizan en las siguientes dosis: 166 mg/L de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ , 10 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  y 1 g/L de  $\text{TiO}_2$ . Por tanto el coste de adicionar cada reactivo por  $\text{m}^3$  de agua tratada es de:

- Cloruro de hierro (III) hexahidratado: 166 mg/L

$$\frac{166 \text{ mg}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{10^6 \text{ mg}} \cdot \frac{0,15 \text{ €}}{1 \text{ kg}} \cdot \frac{10^3 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} = 0,0249 \text{ €/m}^3$$

- Peróxido de oxígeno: 10 mM

$$\frac{10 \text{ mmol}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{34 \text{ mg}}{1 \text{ mmol}} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{10^6 \text{ mg}} \cdot \frac{0,21 \text{ €}}{1 \text{ kg}} \cdot \frac{10^3 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} = 0,0714 \text{ €/m}^3$$

- Óxido de titanio: 1 g/L

$$\frac{1 \text{ g}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{10^3 \text{ g}} \cdot \frac{1,74 \text{ €}}{1 \text{ kg}} \cdot \frac{10^3 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} = 1,74 \text{ €/m}^3$$

El coste del tratamiento  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  es de 1,765 €/m<sup>3</sup> y el del tratamiento  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  es de 1,836 €/m<sup>3</sup>.

La desventaja de estos tratamientos son los elevados costes determinados anteriormente. El reactivo que aumenta los costes es la utilización del dióxido de titanio. Sin embargo, este coste puede ser inferior debido a que se aplica posteriormente el tratamiento de coagulación-floculación-decantación y en él se puede eliminar el  $\text{TiO}_2$  y aplicar posteriormente un proceso de reutilización [Canché, 2007; Martín, 2007; Mosteo et al., 2009]. Otra forma de reducir costes sería fijando el catalizador en una fase sólida de forma que el  $\text{TiO}_2$  queda inmovilizado pudiéndose reutilizar [Caballero et al., 2009; Kitsiou et al., 2009; Shi et al., 2009].

## 6. CONCLUSIONES

Conclusiones relativas al análisis de la EDAR municipal real:

- El agua de salida de la EDAR de estudio contiene una elevada turbidez, una elevada concentración de sólidos en suspensión y presencia de gérmenes patógenos y sustancias peligrosas. Estos contaminantes impiden su reutilización sin previo tratamiento para muchos de los usos establecidos en el RD 1620/2007.
- Los microorganismos detectados en la EDAR de estudio son los habituales en este tipo de aguas, como *escherichia coli*, *enterococcus faecalis*, *pseudomonas aeruginosa*, *staphylococcus aureus* y *clostridium perfringens*. No se detectó ni *legionella* ni *salmonella*.
- Las sustancias peligrosas detectadas en el efluente de la EDAR son cloroformo, 4-t-nonilfenol, y 4 plaguicidas: 3,4-dicloroanilina, metolacloro, terbutilazina, terbutrina.
- Se comprueba, midiendo parámetros físico-químicos y biológicos, que el agua procedente de una planta piloto de lodos activos a escala de laboratorio tiene similares características al agua de una depuradora real, con lo que se puede considerar apta para la aplicación de tratamientos de regeneración de aguas depuradas a escala de laboratorio.

Conclusiones relativas al estudio bibliográfico de las aguas de salida de EDARs:

- Los valores de los parámetros DQO, turbidez y sólidos en suspensión son elevados en la mayoría de las EDARs. Sin embargo, estos valores como los valores de los demás parámetros físico-químicos medidos (conductividad, pH, COD, demanda de cloro...) dependen del tipo de tratamiento de depuración aplicado así como de la zona en la que está situada la EDAR.
- En general, la concentración de microorganismos en las EDARs es elevada. Bacterias de origen fecal como *Escherichia Coli* o *Enterococcus faecalis* así como *salmonella* o *clostridium* se detectan con frecuencia en las aguas de salida de planta.
- Metales como plomo, mercurio, cobre, cadmio, cromo, zinc, arsénico, hierro, manganeso y níquel son los principales contaminantes inorgánicos presentes en los efluentes de las EDARs. También, se pueden encontrar aniones como sulfatos, nitratos, nitritos, cloruros o cianuros.
- La contaminación orgánica es debida a sustancias presentes en productos farmacéuticos, de higiene personal, plaguicidas... que en general son sustancias peligrosas.
- Las sustancias peligrosas más frecuentes en el agua de salida de una EDAR son: cloroformo, 4-t-nonilfenol y 9 plaguicidas: clorfenvinfos, clorpirimifos, 3,4-dicloroanilina, dimetoato, isoproturon, metolacloro, simazina, terbutilazina y terbutrina.

Conclusiones relativas al tratamiento fotocatalítico aplicado:

- Se comprueba que las variables más influyentes en la aplicación del tratamiento fotocatalítico es la adición de  $H_2O_2$  y la concentración de  $TiO_2$ . El tiempo no influye significativamente.

- El pH no es una variable influyente en el tratamiento fotocatalítico. En consecuencia el tratamiento puede aplicarse a pH 8, pH que presenta habitualmente este tipo de aguas, lo cual no supone un coste adicional en el tratamiento.
- La demanda de cloro es el único parámetro de los estudiados en el que se observan variaciones significativas tras aplicar los tratamientos fotocatalíticos con distintas condiciones de operación.
- El mayor porcentaje de reducción de la demanda de cloro se obtiene al aplicar el tratamiento consistente en 1 g/L de  $\text{TiO}_2$ , 10 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a un pH de 8 y durante 30 minutos de tratamiento en la cámara solar.
- El tratamiento fotocatalítico  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  provoca una mayor reducción en los parámetros de estudio (sólidos en suspensión, turbidez, demanda de cloro...) que el tratamiento  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ .
- La toxicidad de las muestras de agua tras el tratamiento  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  es elevada debido a la presencia del  $\text{H}_2\text{O}_2$  que no ha sido consumida en el tratamiento.
- Se consigue una desinfección completa en las muestras de agua después de la aplicación del tratamiento fotocatalítico con  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Conclusiones relativas a la degradación de sustancias peligrosas y costes de tratamiento:

- En general, se obtienen mejores porcentajes de eliminación de las sustancias peligrosas con el tratamiento  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  a excepción de los plaguicidas simazina y terbutilazina. Además, las sustancias 4-t-nonilfenol y 3,4-dicloroanilina se degradan completamente con los dos tratamientos.
- El cloroformo se degrada un 38 % con el tratamiento fotocatalítico,  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ . En cambio, con el tratamiento  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  se consigue un porcentaje de eliminación de cloroformo mayor, 58%.
- El porcentaje promedio de la degradación de los plaguicidas con el tratamiento fotocatalítico  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  es del 24%. La degradación aumenta con la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  hasta un 36%.
- El coste debido a la adición de reactivos con el tratamiento fotocatalítico,  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ , y el tratamiento posterior de coagulación floculación es de 1,765 €/m<sup>3</sup> de agua tratada. Con el tratamiento fotocatalítico con  $\text{H}_2\text{O}_2$  y el posterior de coagulación-floculación el coste es de 1,836 €/m<sup>3</sup> de agua tratada. Estos costes son tan elevados por el uso de  $\text{TiO}_2$  pero se puede reutilizar lo que disminuiría el coste total de los dos tratamientos.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the examination of water and wastewater 21th Edition (2005) Washington D.C.
- Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery". *Catalysis Today* 53, 51-59 (1999).
- Auguliaro V., Daví E., Palmisano L., Schiavello L., Sclafani A. "Influence of hydrogen peroxide on the kinetics of phenol photodegradation in aqueous titanium dioxide dispersion". *Applied Catalysis*, 65; 101-116 (1990).
- Avinash M.K., Pravin D.N., Oza G.H., Shankar H.S. "Treatment of municipal wastewater using laterite-based constructed soil filter". *Ecological engineering*, volumen 35; 1051-1061 (2009).
- Barceló D., Durand G., DeBertrand N. "Photodegradation of the Organophosphorus Pesticides Cholrpyrifos, Fenamiphos and Vamidothion in Water" *Toxicological and Environmental Chemistry*, 38, 183-199 (1993).
- Bourrouet A., García J., Mujeriego R., Peñuelas G. "Faecal bacteria and bacteriophage inactivation in a full-scale UV desinfection system used for wastewater reclamation". *Water Science and Technology*, 43(10), 187-194 (2001).
- Caballero L., Whitehead K.A., Allen N.S., Verran J. "Inactivation of Escherichia coli on immobilized TiO<sub>2</sub> using fluorescent light". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 202, Issues 2-3, 25, 92-98, (2009).
- Canché J.A. "Estudio de la aplicación de tecnologías de oxidación avanzada basadas en dióxido de titanio, peróxido de hidrógeno y luz ultravioleta como complemento a la cloración en tratamientos de potabilización de aguas naturales". (2007).
- Cortés S., Ormad P., Puig A., Ovelleiro J.L. "Study of the advanced oxidation processes of chlorobenzenes in water". *Ozone Science and Engineering*, 118, 291-298 (1996).
- Devipriya S., Yesodharan S. "Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water". *Solar Energy Materials and Solar Cells* 86, 309-348 (2005).
- Directiva 91/271/CEE del Consejo, del 21 de mayo de 1991, relativa al tratamiento de las agua residuales urbanas. (D.O.C.E. nº L 135, de 30/05/91).
- Eaton A.D., Clesceri L.S., Rice W.E., Greenberg A.E. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater". 21st Edition. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) & Water Environment Federation (WEF) ISBN: 9780875530475 (2005).
  - Method 2120: Color.
  - Method 2350-B: *Oxidant demand/requierement. Chlorine demand*.2-40.
  - Method 2540-D: *Determination of suspended solids. Gravimetric Method*.

- Method 3120 B: *Metals by plasma emission Inductively Coupled Plasma (ICP)*. 3-38.
  - Method 3500-Ca-B: *EDTA-Trimetric Method*.
  - Method 3500 Mg-B: *Magnesium. Calculation method*.3-83.
  - Method 4110-B: *Ion Chromatography with Chemical Suppression of Eluent Conductivity*. 4-2.
  - Method 4500-CN- (apartados A, B, C y E) & tabla 1060:I.
  - Method 4500 H-B: *Determination of pH. Electrometric method*.
  - Method 4500-O C: *Oxygen dissolved. Azide modification*. 4-131.
  - Method 4500-P B, C: *Phosphorous. Sample preparation*;
- Vanadomolybphosphoric Acid Colorimetric Method; Ascorbic Acid Method.*
  - Method 5210 B: *Determinación de la demanda bioquímica de oxígeno en cinco días*.
  - Method 5310-B: *Total Organic Carbon. High Temperature Combustion Method*.
  - Method 5520 C: *Oil and Grease. Partition-Infrared Method*. 5-37.
  - Method 5520 F: *Oil and Grease. Hidrocarbons*. 5-39.
  - Method 5540 C: *Surfactants. Anionic surfactants as MBAS*.5-47.
  - Method 6200: *Volatile Organics Compounds*.
  - Method 6410: *Extractable Base/Neutrals and Acids*.
  - Method 6440B: *Liquid-liquid Extraction Chromatographic Method*.
- Environmental Protection Agency (EPA), 2005.
- Esplugas S., Giménez J., Contreras S., Pascual E., Rodríguez M. "Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation". Water Research 36, 1034-1042 (2002).
- Farré M., Klöter G., Petrovic M., Alonso., López de Alda M.J., Barceló D. "Identification of toxic compounds in wastewater treatment plants during field experiment". Analytica Chimica Acta, volume 456; 19-30 (2002).
- Folch M., Alcalde L., Enguídanos S., Salgot M., Tapia J., Martínez F. "Reutilización de efluentes secundarios: sistemas de regeneración. Secondary effluent reuse: Reclamation systems". XXXI Congreso InterAmericano Aidis. Santiago de Chile (2008).
- Glaze W.H. "Drinking water treatment with ozone". Environmental Science and Technology 21; 224-230 (1987).
- Hassani M. "Estudio de los mecanismos de ensuciamiento y bioensuciamiento de las membranas de osmosis inversa en la regeneración de las aguas residuales urbanas". Tesis Doctoral. Universidad de Cádiz, (2007).
- Hassanli A.M., Javan M., Saadat Y. "Reuse of municipal effluent with drip irrigation and evaluation the effect on soil properties in a semi-arid area". Environmental Monitoring and Assessment 144; 151-158 (2008).
- Hernando M.D., Malato O., Farré M., Fernández-Alba A.R., Barceló D. "Application of ring study: Water toxicity determinations by bioluminescence assay with *Vibrio fischeri*". Talanta, volume 69; 370-376 (2006).

- Hirakawa T., Yawata K., Nosaka Y. "Photocatalytic reactivity for  $O_2^{\bullet-}$  and  $OH^{\bullet}$  radical formation in anatase and rutile  $TiO_2$  suspension as the effect of  $H_2O_2$  addition". *Applied Catalysis*, 325; 105-111 (2007).
- Hofmann M.R., Martín S.T., Choi W., Bahnemann D.W. "Environmental applications of semiconductor photocatalysis". *Chemistry Review*, 69-96 (1995).
- Ibarz C., Lanao M., Miguel N., Ovelleiro J.L. IOA-IUVA World Congress Los Angeles, California (2007a).
- Ibarz C., Lanao M., Miguel N., Ormad M.P., Ovelleiro J.L. "International Conference & Exhibition. Sustainable Agri-Food Industry. Use of Ozone & Related Oxidants". Valencia (2007b).
- Ibarz C., Lanao M., Ormad M.P., Miguel N., Ovelleiro J.L. 1<sup>st</sup> International Congress on Green Process Engineering. Tolouse (2007b).
- Imai A., Fukushima T., Matsuhide K., Kim Y., Cho K.I. "Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants". *Water Research*, volume 36; 856-870 (2002).
- Kalavrouziotis I.K., Koukoulakis P.H., Sakellariou-Makrantonaki M., Papanikolau C. "Effects of treated municipal wastewater on the essential nutrient interactions in the plant of *Brassica oleracea* var. *Italica*". *Desalination*, volume 242; 297-312 (2009).
- Katsoyiannis and Samara. "Persistent organic pollutants (POPs) in the sewage treatment plant of Thessaloniki, Northem Greece: occurrence and removal". *Water Research*, volume 38; 2685-2698 (2006).
- Kitsiou V., Filippidis N., Mantzavinos D., Poulios I. "Heterogeneous and homogeneous photocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid in aqueous solutions". *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 86, Issues 1-2, 2, Pages 27-35 (2009).
- Kowalska E., Janczarek M., Hupta J., Gryniewic M. " $H_2O_2/UV$  enhanced degradation of pesticides in wastewater". *Water Science and Technology*, 49, 261-266 (2004).
- Kuster M., López de Alda M.J., Hernando M.D., Petrovic M., Martín-Alonso J., Barceló D. "Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain)". *J. Hydrology*, volume 358; 112-123 (2008).
- Lanao M., Ormad M.P., Goñi P., Miguel N., Ovelleiro J.L. "International Conference & Exhibition. Sustainable Agri-Food Industry. Use of Ozone & Related Oxidants". Valencia (2007a).
- Lanao M., Ormad M.P., Ibarz C., Martinez M.C., Ovelleiro J.L. 1<sup>st</sup> International Congress on Green Process Engineering. Tolouse (2007b).

- Lázaro P. "Regeneración de aguas depuradas mediante procesos físico-químicos y desinfección convencional". Proyecto Fin de Carrera. Escuela Universitaria De Ingeniería Técnica Industrial de Zaragoza, 2008.
- Llorente C., Leyda L., Costa S., Sala L., Muñoz J. "Tratamiento avanzado del efluente secundario de la EDAR de Castell-Platja d'Aro (Costa Brava, Girona) con tecnologías de membrane". Consorci de la Costa Brava, 2007.
- Manzano M.A., Perales J.A., Sales D., Quiroga J.M. "Using solar and ultraviolet light to degrade PCBs in sand and transformer oils". Chemosphere 57, 645-654 (2004).
- Martín S. "Estudio de técnicas de oxidación avanzada basadas en el ozono para la eliminación de sustancias húmicas en las aguas del Ebro" (2007).
- Mendoça E., Cunha M.A., Picado A., Leitão S., Paixão S.M., Silva L., Brito F. 2Avaliação Directa da Toxicidade de Águas Residuais: Um caso de Estudo". Recursos Hídricos 28(1); 84-92 (2007).
- Miguel N. "Estudio de la eliminación de plaguicidas presentes habitualmente en agua de la Cuenca del Ebro mediante procesos de oxidación avanzada". Tesis doctoral. Zaragoza, 2010.
- Miguel N., Ibarz C., Lanao M., Ovelleiro J.L. IOA-IUVA World Congress Los Angeles, California (2007a).
- Miguel N., Ibarz C., Lanao M., Ormad M.P., Ovelleiro J.L. "International Conference & Exhibition. Sustainable Agri-Food Industry. Use of Ozone & Related Oxidants". Valencia (2007b).
- Miguel N., Ormad M.P., Mosteo R., Ibarz C., Ovelleiro J.L. "Degradación de plaguicidas mediante procesos de oxidación avanzada con TiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, y radiación UV" (2007c).
- Ministerio de Medio Ambiente. Programa A.G.U.A. 2008
- Molleda P., Blanco I., Ansola G., de Luis E. "Removal of wastewater pathogen indicators in a constructed wetland in Leon, Spain". Ecological Engineering, volumen 33; 252-257 (2008).
- Mosteo R., Miguel N., Martín-Muniesa S., Ormad M.P., Ovelleiro J.L "Evaluation of trihalomethane formation potential in function of oxidation processes used during the drinking water production process". Journal of Hazardous Materials 172, 661-666 (2009).
- Mujeriego R. "Manual práctico de riego con agua residual municipal regenerada". Ed. R. Mujeriego. Universidad Politécnica de Cataluña, (1990).
- Muñoz I., Gómez M.J., Molina-Díaz A., Huijbregts M.A.J., Fernández-Alba A.R., García-Calvo E. "Ranking potencial impacts of priority and emerging pollutants in

urban wastewater through life cycle impact assessment". *Chemosphere*, volume 74; 37-44 (2008).

- Nelson J., Bishay f., Van Roodsebar A., Ikonomon M., Low F. "The use of in Vitro bioassays to quantify endocrine disrupting Chemicals in municipal wastewater treatment plant effluents". *Science of the total environment* 374, 80-90 (2007).
- Ohno T., Tokieda K., Higashida S., Matsumura M. "Synergism between rutile and anatase TiO<sub>2</sub> particles in photocatalytic oxidation of naphthalene". *Applied Catalysis A: General*, 244 (2), 383 – 391 (2003).
- Paleologou A., Marakas H., Xekoukoulotakis N.P., Moya A., Vergara Y., Kalogerakis N., Gikas P., Mantzavinos D., "Desinfection of water and wastewater by TiO<sub>2</sub> photocatalysis, sinolysis and UV-C irradiation". *Catalysis Today* 129, 136-142 (2007).
- Parsons, S. "Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater treatment". IWA. ISBN: 1843390175 (2004).
- Patel R., Sungden J.K., "Photodegradation of aqueous solutions of dequalinium chloride". *Pharmazie*, 47, 113-115 (1992).
- Primo O. "Mejoras en el tratamiento de lixiviados de vertedero de RSU mediante procesos de oxidación avanzada". Tesis Doctoral. Universidad de Cantabria. (2008).
- Real Decreto 1620/2007 de 7 de diciembre, por el que se establece el regimen jurídico de la reutilización de aguas depuradas (BOE nº 294, de 08/12/07).
- Saquib M., Abu Tariq M., Haque M.M., Muneer M., "Photocatalytic degradation of diperse blue 1 using UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process". *Journal of Environmental Management* 88, 300-306 (2008).
- Shi J.W., Chen S.H., Wang S.M, Wu P., Xu G.H. "Favorable recycling photocatalyst TiO<sub>2</sub>/CFA: Effects of loading method on the structural property and photocatalytic activity". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (2009).
- Standard methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA-AWWA-WPCF. Edición 21.
- Sun Y.F., Pignatello J.J. "Activation of hydrogen peroxide by iron (III) chelates for abiotic degradation of herbicides and insecticides in water". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 41, 308-312 (1993).
- UNE-EN ISO 5663/840: *Determination of Kjeldahl-nitrogen Method alter mineralization with selenium*.
- UNE-EN ISO 7888:1985: *Determinación de conductividad por el método electrométrico*.
- UNE-EN ISO 7899-2. *Detección y recuento de enterococos intestinales. Parte 2: Método de filtración de membrana*. Mayo 2001.

- UNE-EN ISO 9308-1. *Detección y recuento de Escherichia coli y de bacterias coliformes*. Parte 1: Método de filtración en membrana. Octubre 2001.
- UNE-EN 13506:2002 *Determinación del mercurio por espectrometría de fluorescencia atómica*.
- UNE-EN 26461-2. *Detección y recuento de los esporos de microorganismos anaerobios sulfuroreductores (clostridia)*. Parte 2: Método de filtración por membrana. Junio 1995.
- Weinberg S., Cook J. "Segmented flow injection, UV digestion, and amperometric detection for the determination of total cyanide in wastewater treatment plant effluents". *Anal. Chem.*, 74; 6055-6063 (2002).
- Wéry N., Lhoutellier C., Ducray F., Degenès J-P., Godon J-J. "Behaviour of pathogenic and indicator bacteria during urban wastewater treatment and sludge composting, as revealed by quantitative PCR". *Water Research*, volumen 42; 53-62 (2008).
- Woodburn K.B., Batzer F.R., White F.H., Schultz H.D. "The Aqueous Photolysis Of Triclopyr" *Environmental Science and Technology*, 12, 43-55 (1993).
- Yuranova T., Enea O., Mielczarski J., Albers P., Kiwi J., "Fenton Immobilized Photo-assisted catalysis through a Fe/C structured fabric". *Applied Catalysis B* 49, 39-50 (2004).
- Zheng A., Dzombak D.A., Luthy R.G., Sawyer B., Lazouskas W., Tata P., Delaney M.F., Zilintinkevitch L., Sebroski J.R., Swartling R.S., Drop S., Flaherty J. "Evaluation and testing of analytical methods for cyanide species in municipal and industrial contaminated Waters". *Environmental Science & technology*, volume 37 nº1, 107-115 (2003).

Páginas web:

[www.Atlas-mts.com](http://www.Atlas-mts.com)

