



**Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza**

FORMACIÓN DE SUBPRODUCTOS EN PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA APLICADOS EN LA REGENERACIÓN DE AGUAS DE SALIDA DE DEPURADORA

Realizado por:

Alberto Lanuza Val

Ponente: Rosa Mosteo Abad

Director: Jorge Jesús Rodríguez Chueca

Ingeniería Técnica Industrial, Especialidad: Química Industrial

***Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio
Ambiente***

Septiembre 2012

RESUMEN

Las aguas que se reutilizan son aguas que ya han sido sometidas a un tratamiento de EDAR, pero posteriormente se les somete a un tratamiento adicional o complementario que permite adecuar su calidad al uso que vaya a destinarse. Estos tratamientos tienen el fin de que éste bien sea apto para diversos fines y consumos, y se llevan a cabo en Estaciones Regeneradoras de aguas residuales depuradas (ERAR). La calidad final del agua debe cumplir las especificaciones establecidas en el Real Decreto 1620/2007, en el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas.

Unos de los principales objetivos en la regeneración de aguas es la desinfección de estas de agentes patógenos y otras sustancias. El grado de desinfección dependerá de la cantidad de materia orgánica y de la materia en suspensión presente.

En la actualidad, se esta produciendo la sustitución de agentes como el cloro por otros desinfectantes o por otro tipo de procesos. En los últimos años se están desarrollando una serie de Procesos Avanzados de Oxidación (POA's), que se basan en la generación de especies reactivas del oxígeno, altamente reactivas y de ataque poco selectivo, y que son capaces de degradar un gran numero de contaminantes mediante mecanismos en los cuales entra en juego una serie de radicales.

El objetivo principal de este proyecto se basa en la determinación de subproductos generados durante los procesos de oxidación avanzada utilizados en la regeneración de aguas.

Los procesos estudiados de oxidación avanzada son la ozonización, radiación UV, H_2O_2 /radiación y proceso FotoFenton.

La formación de los subproductos esta directamente relacionada con la presencia de radicales hidroxilo capaces de oxidar los cloruros presentes en las muestras sintéticas tratadas. El proceso que más trihalometanos genera es el de radiación UV, seguido del proceso Fenton, el H_2O_2 /radiación y finalmente la ozonización, que es el proceso con menor formación de estos subproductos.

INDICE

RESUMEN	3
CAPÍTULO 1. ALCANCE Y OBJETIVOS	7
CAPÍTULO 2. REGENERACIÓN DE AGUAS DE SALIDA DE DEPURADORA....	9
2.1 PROBLEMÁTICA: REUTILIZACIÓN DE AGUAS DE SALIDA DE EDAR.	9
2.1.1 Contaminantes residuales de las aguas de salida de EDAR.....	11
2.1.2 Legislación: RD 1620/2007.....	13
2.2 TRATAMIENTOS DE REGENERACIÓN CONVENCIONALES	15
2.2.1 Coagulación-floculación	15
2.2.2 Desinfección	18
2.3 PROCESOS DE REGENERACIÓN BASADOS EN TÉCNICAS DE OXIDACIÓN AVANZADA	23
CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	31
3.1 MUESTRAS.....	31
3.2 METODOLOGÍA ANALÍTICA	32
3.2.1 pH	32
3.2.2 Temperatura	32
3.2.3 Conductividad.....	33
3.2.4 Turbidez.....	33
3.2.5 Trihalometanos (THM's).....	34
3.3 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POA's)	35
3.3.1 Ozonización	35
3.3.2 Ultravioleta (UV).....	37
3.3.3 H ₂ O ₂ / Radiación solar.....	38
3.3.4 Reacción Fenton.....	38
CAPÍTULO 4. RESULTADOS	41
4.1 PROCESO BASADO EN EL OZONO	41
4.2 PROCESOS BASADOS EN LA RADIACIÓN ULTRAVIOLETA (UV)	44
4.3 PROCESOS H ₂ O ₂ / RADIACIÓN	48
4.4 REACCIÓN FOTOFENTON	53
4.5 PRODUCCIÓN DE SUBPRODUCTOS EN LAS DIFERENTES TÉCNICAS DE OXIDACIÓN AVANZADA	59

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	61
---------------------------------------	-----------

CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA	63
---------------------------------------	-----------

Capítulo 1. Alcance y objetivos

El agua es uno de los principales recursos que poseemos y debe ser tratado consecuentemente para eliminar cualquier especie o sustancia que la contamine, es decir, que produzca alteraciones en su composición natural.

Las aguas que se reutilizan son aguas que ya han sido sometidas a un tratamiento de EDAR, pero posteriormente se les somete a un tratamiento adicional o complementario que permite adecuar su calidad al uso que vaya a destinarse. Estos tratamientos tienen el fin de que éste bien sea apto para diversos fines y consumos, y se llevan a cabo en Estaciones Regeneradoras de aguas residuales depuradas (ERAR). La calidad final del agua debe cumplir las especificaciones establecidas en el Real Decreto 1620/2007, en el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas.

Unos de los principales objetivos en la regeneración de aguas es la desinfección de estas de agentes patógenos y otras sustancias. El grado de desinfección dependerá de la cantidad de materia orgánica y de la materia en suspensión presente.

En la actualidad, se está produciendo la sustitución de agentes como el cloro por otros desinfectantes o por otro tipo de procesos. En los últimos años se están desarrollando una serie de Procesos Avanzados de Oxidación (POA's), que se basan en la generación de especies reactivas del oxígeno, altamente reactivas y de ataque poco selectivo, y que son capaces de degradar un gran número de contaminantes mediante mecanismos en los cuales entra en juego una serie de radicales.

En este proyecto se profundiza en la aplicación de estos procesos de oxidación avanzada utilizados para la regeneración de aguas depuradas. Este estudio viene determinado por la formación de una serie de subproductos durante los POA's seleccionados con el objetivo de conocer su posible formación y su concentración, así como los parámetros relacionados del agua que se va a tratar.

Los procesos de oxidación a estudiar son:

- Ozonización

- Radiación UV
- H_2O_2 / Radiación solar
- Proceso de reacción FotoFenton

La principal característica de estos procesos es que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interaccionar con los compuestos orgánicos del medio. La diferencia entre estos procesos es la forma en la que generan dichos radicales.

Para realizar esta experimentación se utilizará como muestra de agua residual depurada, agua de salida de la planta piloto de lodos activos ubicada en el laboratorio del grupo de Calidad y Tratamiento de las aguas de la Universidad de Zaragoza.

El objetivo principal de este proyecto se puede dividir en los siguientes objetivos “secundarios”:

- Recopilar información bibliográfica de los procesos de oxidación avanzada junto con el funcionamiento de estos y la calidad final del agua tratada.
- Estudiar la aplicación de los tratamientos propuestos y la influencia de los parámetros implicados (pH, conductividad, turbidez, concentración de hierro, tiempo de exposición,...)
- Conocer la influencia del proceso de oxidación avanzada sobre la generación de subproductos.

Capítulo 2. Regeneración de aguas de salida de depuradora

2.1 Problemática: Reutilización de aguas de salida de EDAR.

En las últimas décadas se ha multiplicado la población y se ha producido un aumento significativo en la actividad del hombre y en su calidad de vida. Debido a estos factores el consumo de agua se ha incrementado considerablemente. En todos los países los recursos de agua son limitados, y en muchos de ellos escasos. Según datos del Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente la distribución de los consumos de agua en España es: 12 % para el abastecimiento en ciudades, 13% para uso industrial y un 75 % para fines agrícolas.

Este organismo realiza también una distinción entre reutilización y reciclaje del agua:

- Reciclaje: Significa su utilización por otra aplicación diferente a la previa. Ejemplos: Irrigación de jardines, usos estéticos o protección contra incendios.
- Reutilización: Uso del agua en la misma aplicación para la cual fue originalmente utilizada. Puede requerir un tratamiento antes de que sea usada nuevamente.

Si la reutilización de aguas depuradas fuera directa nos podríamos encontrar con los siguientes problemas:

- Riesgos para la salud.
- Elementos obstruyentes
- Elementos traza y metales pesados
- Problemas por presencia de nutrientes y materia orgánica
- Riesgo de la salinidad

En la tabla 1 se pueden ver las distintas formas de reutilización de aguas y sus problemas correspondientes.

Tabla 1. Usos del agua reutilizada y sus correspondientes problemas.

USOS	PROBLEMAS
Agrícola	Efectos de la calidad del agua particularmente sobre los cultivos y suelos.
Riego de parques, jardines, viales, campos de golf y otros deportes	Problemas sanitarios patógenos. Posibilidad de contaminación de las aguas subterráneas por mal manejo
Industria	Depósitos, corrosión, acción microbiana. Problemas sanitarios
Recarga artificial	Colmatación, incorporación de productos químicos, sólidos disueltos, metales, patógenos
Laminas de agua (lagos, estanques, rios)	Problemas de eutrofización. Problemas sanitarios.
Usos domésticos no potables	Problemas sanitario Corrosión, sedimentación Acción microbiana
Abastecimiento	Productos químicos y tóxicos Problemas sanitarios.

Debido a esta serie de problemas en la reutilización del agua, actualmente se procede a la regeneración de estas, de esta forma se puede hacer un uso menos peligroso y contaminante.

Las principales ventajas del uso de las aguas regeneradas son:

- Aportar recursos hídricos adicionales y liberar otros recursos de mejor calidad para usos más exigentes.
- Reduce los aportes contaminantes a los cursos naturales de agua.
- Ahorro energético al evitar aportes adicionales de agua desde zonas más alejadas a la planta de regeneración de agua.
- Reducción de aportes de dióxido de carbono a la atmósfera.
- Reducción del consumo de fertilizantes debido a la presencia de nitrógeno y fósforo en las aguas regeneradas

2.1.1 Contaminantes residuales de las aguas de salida de EDAR

Según la Directiva 91/271/CEE en función de la zona en la que se realice el vertido (normal, sensible o menos sensible) y del número de habitantes equivalentes de la aglomeración urbana, se exige un tipo de tratamiento u otro.

En la tabla 2 se puede observar los tratamiento a seguir según las características del agua.

Tabla 2. Requerimiento de la Directiva 91/271/CEE.

NORMALES	Aguas dulces y estuarios	T. adecuado dic-05 art.7	T. secundario ⁽¹⁾ dic-05 art.4.1.	T. secundario ⁽¹⁾ dic-05 art.4.1.	T. secundario ⁽¹⁾ dic-00 art.4.1.	T. secundario ⁽¹⁾ dic-00 art.4.1.
	Aguas costeras	T. adecuado dic-05 art.7	T. adecuado dic-05 art.7	T. secundario dic-05 art.4.1.	T. secundario dic-00 art.4.1.	T. secundario dic-00 art.4.1.
SENSIBLES	Aguas dulces y estuarios	T. adecuado dic-05 art.7	T. secundario ⁽¹⁾ dic-05 art.4.1.	T. más riguroso ⁽¹⁾ dic-98 art.5.2.	T. más riguroso ⁽¹⁾ dic-98 art.5.2.	T. más riguroso ⁽¹⁾ dic-98 art.5.2.
	Aguas costeras	T. adecuado dic-05 art.7	T. adecuado dic-05 art.7	T. más riguroso dic-98 art.5.2.	T. más riguroso dic-98 art.5.2.	T. más riguroso dic-98 art.5.2.
MENOS SENSIBLES	Estuarios	T. adecuado dic-05 art.7	T. menos riguroso ⁽²⁾ dic-05 art.6.2.	T. secundario dic-05 art.4.1.	T. secundario dic-00 art.4.1.	T. secundario dic-00 art.4.1.
	Aguas costeras	T. adecuado dic-05 art.7	T. adecuado dic-05 art.7	T. menos riguroso ⁽²⁾ dic-05 art.6.2.	T. menos riguroso ⁽²⁾ dic-05 art.6.2.	T. secundario dic-00 art.4.1.

(1) Zonas de alta montaña >1.500 m de altitud. Tratamiento secundario menos riguroso para DBO₅ y SS incluso en caso de requerir tratamiento más riguroso para N y/o P

(2) El tratamiento menos riguroso, indicado para zonas menos sensibles, deberá ser equivalente como mínimo a un tratamiento primario

De la misma forma, en la Tabla 3 se puede ver los límites establecidos por la Directiva 91/271/CEE para los parámetros de DQO, DBO y SST, relacionados con los contaminantes mayoritarios de las aguas residuales urbanas, materia orgánica (DBO y DQO) y sólidos en suspensión (SST). Además de estos contaminantes en las aguas residuales también están presentes aceites y grasas, así como nutrientes (fósforo y nitrógeno), aunque solo se marcan límites de vertido para los nutrientes cuando el agua residual depurada se vierte a zona sensible a la eutrofización

Tabla 3. Requisitos para los vertidos de aguas en la salida de EDAR.

Parámetros	Concentración	Porcentaje mínimo de reducción (b)
DBO ₅ (c) (a 20° C sin nitrificación)	25 mg/L O ₂	70-90 %
DQO	125 mg/L O ₂	75 %
Total sólidos en suspensión	35 mg/L (d)	90 % (d)

(b) Reducción relacionada con la carga del caudal de entrada.

(c) Este parámetro puede sustituirse por otro: carbono orgánico total (COT) o demanda total de oxígeno (DTO), si puede establecerse una correlación entre la DBO₅ y el parámetro sustituto.

(d) Este requisito es optativo. Los análisis de vertidos procedentes de sistemas de depuración por lagunaje se llevarán a cabo sobre muestras filtradas; no obstante, la concentración de sólidos en suspensión en las muestras de agua sin filtrar no deberá superar los 150 mg/L.

2.1.2 Legislación: RD 1620/2007

Desde el año 2007 existe un régimen jurídico sobre la reutilización de las aguas de salida de depuradora.

Este Real Decreto, aprobado el 7 de Diciembre de 2007, establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas en España. Para ellos se establece una regulación reglamentaria más completa y detallada que posibilite las soluciones necesarias respecto de la reutilización, se define el concepto de reutilización y se introduce la denominación de aguas regeneradas.

Definiciones

A) Reutilización de aguas: aplicación, antes de su devolución al dominio público hidráulico y al marítimo terrestre para un nuevo uso privativo de las aguas que, habiendo sido utilizadas por quién las derivó, se han sometido al proceso o procesos de depuración establecidos en la correspondiente autorización de vertido y a los necesarios para alcanzar la calidad requerida en función de los usos a que se van a destinar.

B) Aguas depuradas: aguas residuales depuradas que, en su caso, han sido sometidas a un proceso de tratamiento que permita adecuar su calidad a la normativa de vertidos aplicable.

C) Aguas regeneradas: aguas residuales depuradas que, en su caso, han sido sometidas a un proceso de tratamiento adicional o complementario que permite adecuar su calidad al uso al que se destinan.

Usos admitidos para las aguas regeneradas

Las aguas regeneradas podrán utilizarse para los usos indicados en el anexo I.A del RD 1620/2007:

- Uso urbano
- Uso agrario
- Uso industrial

- Uso recreativo
- Uso ambiental

En los supuestos de reutilización del agua para usos no contemplados en el anexo I.A, el organismo de cuenca exigirá las condiciones de calidad que se adapten al uso más semejante de los descritos en el mencionado anexo.

En todos los supuestos de reutilización de aguas, el organismo de cuenca solicitará de las autoridades sanitarias un informe previo que tendrá carácter circulante.

Usos no admitidos para aguas regeneradas

Se prohíbe la reutilización de aguas para los siguientes usos:

- a) Para el consumo humano, salvo situaciones de declaración de catástrofe en las que la autoridad sanitaria especificará los niveles de calidad exigidos a dichas aguas y los usos
- b) Para los usos propios de la industria alimentaria
- c) Para uso en instalaciones hospitalarias y otros usos similares
- d) Para el cultivo de moluscos filtradores en acuicultura
- e) Para el uso recreativo como agua de baño
- f) Para el uso en torres de refrigeración y condensadores evaporativos
- g) Para el uso en fuentes y láminas ornamentales en espacios públicos o interiores de edificios públicos
- h) Para cualquier otro uso que la autoridad sanitaria o ambiental considere un riesgo para la salud de las personas o un perjuicio para el medio ambiente, cualquiera que sea el momento en el que se aprecie dicho riesgo o perjuicio.

Los criterios de calidad para la reutilización de las aguas según usos vienen marcadas en el anexo IA del RD 1620/2007.

2.2 Tratamientos de regeneración convencionales

La conciencia del agua como recurso escaso ha cambiado el planteamiento general a la hora de tratar las aguas residuales. El objetivo ya no consiste solo en conseguir un agua más o menos depurada que pueda verterse en un cauce natural, sino en aprovechar esas aguas para otros usos de modo directo, es decir, su reutilización.

Para la reutilización de este agua se deben realizar una serie de tratamientos adicionales a los aplicados en EDAR, esto es debido a que no se han eliminado por completo todos los contaminantes. Algunos de estos los contaminantes habituales en el agua a la salida de EDAR son:

- Materia orgánica: No peligrosa y peligrosa.
- Sólidos en suspensión.
- Agentes biológicos: gérmenes patógenos. Helmintos, protozoos y virus.
- Contaminantes inorgánicos.

Por lo tanto, para la reutilización de este agua se debe completar una serie de procesos de regeneración que puedan eliminar o reducir considerablemente estos contaminantes.

El RD 1620/2007 define aguas regeneradas como “ Aguas residuales depuradas que, en su caso, han sido sometidas a un proceso de tratamiento adicional o complementario que permite adecuar su calidad al uso al que se destinan”. Estos tratamientos adicionales pueden ser procesos físico-químicos como la coagulación-floculación o la desinfección. A continuación, se describen los procesos utilizados convencionalmente en las ERAR.

2.2.1 Coagulación-floculación

La coagulación-floculación tiene como finalidad la eliminación de las partículas coloidales del agua, cuya elevada estabilidad hace que no puedan ser eliminados por procesos convencionales. A su vez, también permite la eliminación de sólidos en

suspensión del orden del 60 % al 90 % y elimina la DBO-DQO contenida en los sólidos en suspensión retirados. [Metcalf – Eddy, 1977]

Los **coloides** son partículas de gran volumen y poco peso, con propiedades superficiales especiales y cargados eléctricamente. Algunos coloides son: arcillas, proteínas, óxidos metálicos hidratados, etc., y normalmente, estos coloides de las aguas residuales están en forma de anión.

Para poder separar las partículas coloidales del agua será necesario desestabilizarlas, permitiendo así su agregación, que será un paso indispensable para su eliminación.

Existen diversos mecanismos por los que las partículas entran en contacto:

- Floculación pericinética: Por el movimiento térmico de las partículas.
- Decantación primaria: Por el movimiento real de sedimentación de las partículas.
- Floculación ortocinética: Por el movimiento del fluido que contiene a las partículas.

Existe una serie de parámetros importantes en el proceso de coagulación-floculación:

- Características del sólido: Composición y edad del sólido, concentración de sólidos, influencia de su superficie,...
- Características del líquido: Temperatura, alcalinidad, acidez del medio y fuerza iónica del líquido.
- Parámetros externos: Agitación, tiempo de coagulación y dimensiones del recipiente.
- Características de los aditivos (Coagulante y floculante): Naturaleza, peso molecular, forma de preparación y adición, ...

Los coagulantes son productos químicos que en solución suministran una carga eléctrica contraria a la de las partículas coloidales. Los coagulantes más utilizados en el tratamiento de aguas son:

- Cloruro Férrico
- Sulfato de aluminio
- Sulfato Férrico
- Policloruro de aluminio
- Cal o sosa

De la misma forma, los polímeros son sustancias químicas que permiten mejorar la coagulación y pueden clasificarse en:

- Polímeros naturales: polisacáridos, gomas, gelatinas y alginatos.
- Polímeros sintéticos: no iónicos, aniónicos y catiónicos.

Las aplicaciones habituales de la coagulación-floculación son en las plantas de aguas urbanas pero tiene otras aplicaciones también muy importantes; para tratar aguas industriales, para mejorar la separación de productos tóxicos o no biodegradables, para afino de agua tratada o eliminación del fósforo, etc..

Respecto a las ventajas e inconvenientes de la coagulación-floculación, indicar que ntre las posibles ventajas se destacan la siguientes:

- En el caso de incidencia de vertidos industriales, puede constituir un pretratamiento obligado de las aguas residuales para permitir su tratamiento biológico.
- Presenta menos sensibilidad a los aumentos de caudal y a la presencia de sustancias tóxicas en el vertido de aguas residuales. Permite la separación y/o eliminación de metales.

- También tiene menor sensibilidad que el tratamiento biológico a la presencia de elevada salinidad en el vertido.
- Permite trabajar de forma intermitente , siendo su puesta en marcha inmediata frente a los 15-20 días de los procesos biológicos.
- Puede ser utilizado para la reducción del fósforo del agua pudiendo llegar a sustituir a dicho tratamiento terciario.

Entre las desventajas nos encontramos con el coste de los reactivos químicos, la mayor producción de fangos y en algunos casos la necesidad de neutralizar el efluente del proceso.

2.2.2 Desinfección

El proceso de desinfección, tal como se aplica en el tratamiento del agua, debe diferenciarse del proceso de esterilización. Este último proceso implica la total destrucción o inactivación de todos los microorganismos, incluyendo bacterias, quistes de amebas, algas, esporas y virus. La desinfección no destruye todos los microorganismos ni siquiera los patógenos. Por ejemplo, los virus de la polio y la hepatitis no se destruyen totalmente por las técnicas corrientes de desinfección. Los desinfectantes químicos que destruyen o inactivan solamente bacterias se llaman bactericidas.

El mecanismo de destrucción de los organismos en la desinfección depende principalmente de la naturaleza del desinfectante y del tipo de organismo. Aunque los mecanismos de desinfección no están completamente esclarecidos, existe evidencia de que la mayor parte de los desinfectantes destruyen la proteína celular, principalmente por inactivación de los sistemas enzimáticos críticos.

1. CLORACIÓN

De todos los procesos fisicoquímicos usados hoy en día, la cloración es el proceso que más historia tiene en el control de la calidad del agua. Para realizar este proceso se pueden utilizar distintos reactivos como el cloro y el hipoclorito.

Las principales características del cloro como desinfectante se resumen a continuación:

- ⇒ Destruye los organismo patógenos del agua en condiciones ambientales y en tiempos cortos.
- ⇒ Es de fácil aplicación, manejo sencillo y bajo costo.
- ⇒ En las dosis utilizadas en la desinfección de las aguas no constituye riesgo para el hombre.
- ⇒ Deja un efecto residual que protege el agua de una posterior contaminación en la red de distribución.

El cloro, en condiciones normales de presión y temperatura, es un gas verde, dos veces y medio más pesado que el aire. Algunas de sus sales también tienen poder desinfectante. Las más usadas son el hipoclorito de calcio y el hipoclorito de sodio, cuya eficiencia bactericida es idéntica a la del cloro y que producen reacciones similares en el agua. Se emplean en plantas pequeñas, piscinas y pozos, pues los hipocloradores son más sencillos y económicos. [Cánepa et al, 2004]

La opción de cloración con una solución de hipoclorito de sodio a pesar de ser corrosiva es mucho menos peligrosa. La desventaja de este tipo de tratamiento es el coste que conlleva ya que es considerablemente más alto que en la cloración con cloro gaseoso.

Como ventaja, se puede decir que la desinfección basada en la cloración es un proceso sencillo, y los sistemas de tratamiento utilizados no requieren experiencia técnica extensa.

Como inconveniente, este tratamiento tiene una serie de efectos adversos, entre los más notorios se encuentra el sabor desagradable del agua tratada. Pero hay algunos efectos posteriores mucho más significativos, por ejemplo, la oxidación de la materia orgánica

durante la desinfección produciendo una serie de compuestos carcinógenos denominados trihalometanos. Valero (2008) detectó concentraciones de THMs próximas a 600 ppb en aguas regeneradas mediante coagulación-floculación y desinfección convencional.

Dentro del grupo de subproductos que se pueden formar en los procesos avanzados de oxidación aplicados en la regeneración de aguas se ha elegido la determinación estos subproductos, ya que son unas sustancias muy nocivas caracterizadas por ser potencialmente carcinógenas.

Según la Agencia de Salud Pública de Barcelona, los trihalometanos se definen como: “compuestos químicos volátiles que se generan durante el proceso de potabilización o regeneración del agua por reacción de la materia orgánica, aun no tratada, con el cloro utilizado para desinfectar”.

En este proyecto se ha utilizado el cloroformo como base de estudio, ya que es uno de los trihalometanos más importantes y además, se suele utilizar como indicador de este tipo de contaminación.

En la tabla 4 se incluye información de trihalometanos.

Tabla 4. Trihalometanos comunes

Fórmula Molecular	Nombre (IUPAC)	Nombre común	Otros nombres
CHF ₃	trifluorometano	fluoroformo	Freón 23, R-23, HFC-23 metil trifluoruro
CHClF ₂	clorodifluorometano	-	R-22, HCFC-22
CHCl₃	triclorometano	cloroformo	metil tricloruro
CHBrCl ₂	bromodiclorometano	-	-
CHBr ₂ Cl	dibromoclorometano	-	-
CHBr ₃	tribromometano	bromoformo	metil tribromuro
CHI ₃	triiodometano	iodoformo	metil triioduro

2. RADIACIÓN UV

La luz ultravioleta (UV), proceso utilizado en este proyecto, es una alternativa establecida y de creciente popularidad al uso de productos químicos para la desinfección de agua, agua residual y de aguas industriales de varias calidades. La energía de la luz ultravioleta que se encuentra entre las longitudes de onda de 200 a 300 nanómetros es letal para todos los microorganismos, que tiene un máximo de eficacia a 254 nm.

Existen dos tipos de instalaciones para el tratamiento de agua con luz UV. Por un lado están las que poseen lámparas sumergidas en agua y por otro las que tienen las lámparas fuera del agua. En las primeras, la lámpara debe estar en un espacio aislado para lo que se rodea con una camisa de cuarzo que es un material transparente a los rayos UV. Solo el cuarzo presenta esa característica, y de los plásticos, solo el PTFE (Teflón) es parcialmente transmisible. En el segundo tipo, las lámparas están suspendidas a ras del agua.

La inactivación por luz ultravioleta se produce mediante la absorción directa de la energía ultravioleta por el microorganismo y una reacción fotoquímica intracelular resultante que cambia la estructura bioquímica de las moléculas (probablemente en las nucleoproteínas) que son esenciales para la supervivencia del microorganismo. Está demostrado que, independientemente de la duración y la intensidad de la dosificación, si se suministra la misma energía total, se obtiene el mismo grado de desinfección. La luz ultravioleta tiene la capacidad de tratar el agua sin producir cambios físicos o químicos considerables. No se conoce que haya efectos directos adversos sobre la salud de los consumidores de agua desinfectada con luz ultravioleta. .

La dosis UV se define como el producto de la intensidad UV y el tiempo. El grado en que se produce la destrucción o inactivación de microorganismos por la radiación UV está directamente relacionado con la dosis de UV. Ésta se calcula como se muestra en la ecuación 1.

$$D = I \cdot t$$

(Ecuación 1)

Donde:

D = Dosis UV, $\text{mW} \cdot \text{s}/\text{cm}^2$

I = intensidad, mW/cm^2

t = tiempo de exposición, s

Cuando los microorganismos están expuestos a la radiación UV, una fracción constante de la población se inactiva durante cada incremento progresivo en el tiempo. Esta relación dosis-respuesta indica que una alta intensidad durante un corto período de tiempo, consigue la misma mortalidad que más baja intensidad durante un tiempo más largo.

Las principales ventajas de la desinfección por radiación UV son entre otras una insignificante formación de subproductos durante la desinfección, ausencia de efectos dañinos sobre la salud humana u organismos acuáticos y que no afecta al sabor ni al olor del agua tratada. Además los tiempos de contacto necesarios son muy cortos. [Cercos, 2008]

Entre las principales desventajas de esta técnica se encuentra el precio ya que es una tecnología cara y que se trata de un método de desinfección sin efecto residual como ya se ha comentado.

2.3 Procesos de regeneración basados en técnicas de oxidación avanzada

Los **procesos de oxidación avanzada** se definen como aquellos procesos de oxidación que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interaccionar con los compuestos orgánicos del medio. Estos métodos utilizan la elevada capacidad oxidante de los radicales OH^\cdot y se diferencian entre sí en la forma en la que generan dichos radicales.

Los radicales hidroxilo (OH^\cdot) tienen un alto poder oxidante superior a otros oxidantes tradicionales, como el ozono, el agua oxigenada, el dióxido de cloro y el cloro. Además, la baja selectividad de estos radicales hace que sean idóneos para su aplicación en tratamientos de aguas con fines oxidantes.

Algunos de los procesos de oxidación más importantes se resumen en la tabla 5.

Tabla 5. Procesos de oxidación avanzada. [Parsons, 2004]

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino ($\text{O}_3/\text{OH}^\cdot$)	Fotólisis directa en el UV
Ozonización con H_2O_2	Fotólisis del agua en el UV del vacío(UVV)
Procesos Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	UV/ O_3
Oxidación electroquímica	Foto-fenton
Tratamientos con haces de electrones	Fotocatálisis heterogénea
Plasma no térmico	
Descarga electrohidráulica-Ultrasonido	

Estos procesos tienen una serie de ventajas frente a los convencionales:

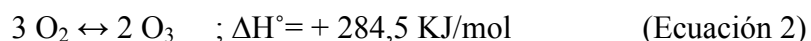
- Capacidad potencial para llevar a cabo una profunda mineralización de los contaminantes orgánicos y oxidación de los compuestos inorgánicos hasta dióxido de carbono e iones.
- Reactividad con la mayoría de compuestos orgánicos, hecho principalmente interesante si se quiere evitar la presencia de subproductos potencialmente tóxicos presentes en los contaminantes originales que pueden crearse mediante otros métodos.
- Descomposición de los reactivos utilizados como oxidantes en productos inocuos.

Los tratamientos de oxidación más importantes y estudiados en este proyecto son:

Ozonización:

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

Su molécula O_3 se produce de manera artificial por medio de un ozonizador a partir de la activación de la molécula de oxígeno ambiental O_2 mediante una reacción endotérmica. La reacción global de formación de ozono a partir del oxígeno se puede formular mediante la ecuación 2:



La primera aplicación del ozono y la más extendida ha sido la desinfección de las aguas. Es la forma más activa del oxígeno, capaz de destruir virus, bacterias, parásitos, priones, hongos, mohos, esporas y otros muchos contaminantes por oxidación en pocos segundos. También actúa con gran rapidez sobre la materia orgánica debido a su alto poder de oxidación, superior al del cloro y al de otros agentes químicos utilizados normalmente. El ozono es capaz además de eliminar sustancias peligrosas como plaguicidas.

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

En la figura 1 se muestra un esquema de las reacciones que tienen lugar a partir del O_3 .

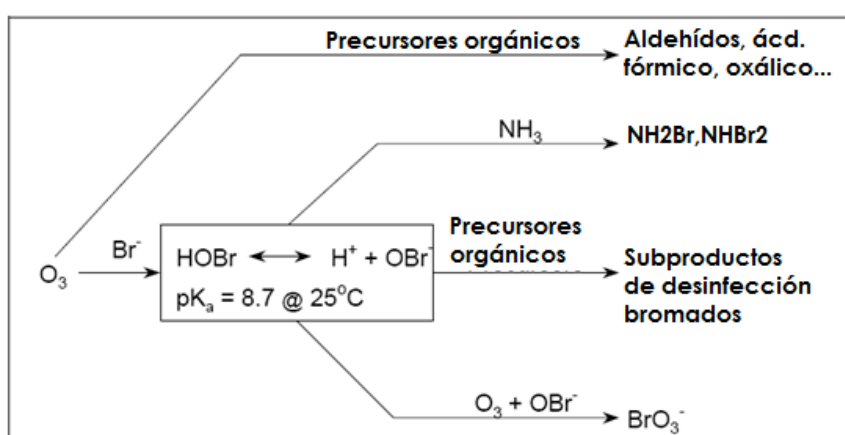


Figura 1. Esquema de reacción a partir del O_3 .

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

- *Mecanismo directo:*

La ecuación 3 trata de una oxidación directa del sustrato orgánico mediante el ozono molecular. Son procesos más selectivos donde el ozono molecular actúa principalmente como dipolo o como agente electrófilo. Presenta cinéticas de 2º orden:

$$-\frac{dM}{dt} = k [O_3][M] \quad k = 1 - 100 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{Ecuación 3})$$

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

- *Mecanismo indirecto:*

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

$$-\frac{dM}{dt} = k [OH][M] \quad 10^8 \leq k \leq 10^{10} M^{-1} s^{-1} \quad (\text{Ecuación 4})$$

Los sustratos típicos que reaccionan con el ozono según la ecuación 4 son hidrocarburos saturados y derivados halogenados, ácidos alifáticos, aldehídos, cetonas, alcoholes, hidrocarburos aromáticos desactivados, etc.

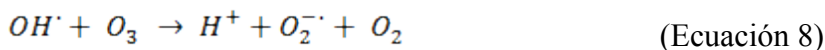
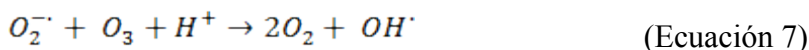
Los factores que favorecen la vía radicalaria son el medio básico (OH⁻), adición de H₂O₂, radiación UV, ácido fórmico, Fe³⁺, etc. El ozono actúa de forma radicalaria mediante la descomposición de éste a pH neutro a través de reacciones en cadena, las cuales se presentan a continuación (Kuo et al, 1999):

Etapas de iniciación:



En las ecuaciones 5 y 6, los iniciadores son los compuestos capaces de inducir la formación del ión superóxido (O₂⁻) a partir de una molécula de ozono. Éstos pueden ser iones hidroxilo (OH⁻), radicales hidroperóxido (HO₂[•]) y algunos cationes, o bien orgánicos como el ácido glioxálico, ácido fórmico o sustancias húmicas.

Etapas de propagación:



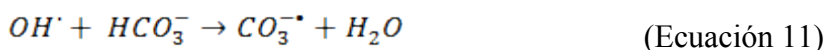
Los promotores o propagadores de las reacciones en cadena son todas las moléculas orgánicas e inorgánicas capaces de regenerar el ion superóxido ($O_2^{\cdot-}$) a partir de un radical hidroxilo (OH^{\cdot}). Los más comunes son los compuestos que incluyen grupos arilo, ácido fórmico, ácido glioxálico,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

Etapas de finalización:

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



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



Tratamiento H₂O₂ / radiación:

La luz promueve reacciones de oxidación iniciadas por la presencia de radicales libres. Para que estos procesos se lleven a cabo es necesaria la presencia de agentes oxidantes, que permiten la formación de dichos radicales, de los cuales el más reconocido y utilizado es el peróxido de hidrógeno. Otro también bastante reconocido sería el ozono.

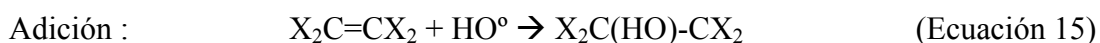
Entre los distintos procesos de aplicación para el tratamiento de aguas, la combinación de radiación y el peróxido de hidrógeno es muy interesante cuando se desea un agua con un alto grado de pureza. Este POA implica la formación de radicales hidroxilo. El peróxido de hidrógeno es un potente agente oxidante no selectivo y una excelente fuente de radicales libres; es además un aditivo deseable ecológicamente y que durante su descomposición únicamente se genera agua y/o oxígeno.

El éxito de este proceso radica en la formación estequiométrica de radicales hidroxilo (OH[°]) a partir de la descomposición fotocatalítica del H₂O₂.

El mecanismo más aceptado para la fotólisis de H₂O₂ es la ruptura del enlace O-O por la acción de la radiación.



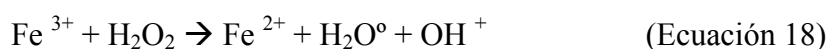
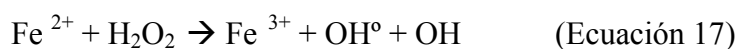
El rendimiento cuántico de este proceso es muy elevado, formándose como máximo dos radicales hidroxilo, e invariable con la longitud de onda aplicada. Los radicales reaccionan con la materia orgánica según las reacciones:



Cabe anotar que los radicales hidroxilo no reaccionan, o lo hacen lentamente, con alcanos poli, per-clorados o fluorados ya que no pueden generarse radicales C-centrados por abstracción del hidrógeno.

FotoFenton ($\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$):

La adición de sales de hierro como catalizador en presencia de peróxido de hidrogeno, conocida como reactivo Fenton, es uno de los métodos clásicos de producción de radicales hidroxilo resultando así uno de los agentes oxidantes más potentes a pH ácidos (pH 3-5). El hierro puede ser añadido como sal ferrosa o férrica. Estos radicales inician una cadena de reacciones para eliminar toda la materia oxidable.



Por otro lado, la reacción UV/visible acelera las reacciones Fenton, favoreciéndose así la degradación de contaminantes orgánicos, incluidos compuestos aromáticos y alifáticos. Este reactivo presenta una mayor efectividad a pH ácido, debido a la aparición de hidróxidos de hierro como precipitados coloidales a pH mayor a 5, lo cual hace necesario su separación mediante un proceso adicional de tipo coagulación, sedimentario o filtración. Además, algunos intermedios de reacción pueden alterar la reactividad del hierro debido a la formación de complejos. Cuando se tienen pH menores a 3 la reacción es autocatalítica, ya que el Fe(III) descompone el H_2O_2 en O_2 y H_2O .

En las reacciones Fenton tradicional el Fe^{2+} actúa como catalizador en la descomposición del H_2O_2 dando lugar a la formación de radicales OH, en esta reacción los iones Fe^{3+} se van acumulando a medida que los Fe^{2+} se consumen y la reacción se detiene finalmente. En este proceso se intenta solucionar este problema mediante la regeneración fotoquímica de los iones Fe^{2+} reduciendo el ión férrico según la reacción:



Capítulo 3. Procedimiento experimental

3.1 Muestras

La muestra utilizada para realizar los experimentos basados en POAs, con el objetivo de tratar aguas de salida de EDAR, corresponde con agua de salida de una planta piloto de lodos activos ubicada en el laboratorio del grupo de Calidad y Tratamiento de las aguas. Esta planta de lodos activos se muestra en la figura 2.

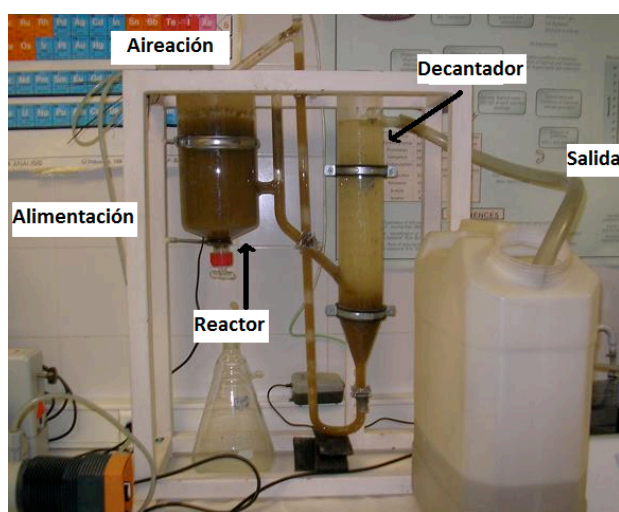


Figura 2. Planta piloto de lodos activos.

La planta consta de un reactor biológico de 3L y un decantador de 2 L, junto con un sistema de aireación y agitación que suministra el oxígeno necesario a las bacterias encargadas de la depuración, además de homogeneizar los fangos activados.

El reactor es alimentado por agua residual sintética, que simula un agua residual urbana, donde se produce el proceso de degradación de la materia orgánica y a continuación pasa por un decantador donde el fango biológico es separado del agua. Parte de este fango se recircula y la otra parte se extrae del sistema. La parte recirculada tiene la función de mantener una concentración de microorganismos adecuada para el sistema, similar a la concentración obtenida en una EDAR real.

El agua clarificada rebosa en el decantador y se recoge en una garrafa. Si no se va a analizar en las 24 horas siguientes a su extracción se conserva congelada.

El agua sintética de trabajo se prepara con agua y los siguientes reactivos:

- Glucosa: 200 mg/l de agua
- Peptona de carne: 160 mg/l de agua
- Extracto de carne: 110 mg/l de agua
- Urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) : 30 mg/l de agua
- NaCl : 7 mg/l de agua
- $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 4 mg/l de agua

3.2 Metodología analítica

En este proyecto se analizan los parámetros que se describen a continuación:

3.2.1 pH

El pH es la medida del grado de acidez o alcalinidad de un medio acuoso y se define como: $-\log [\text{H}^+]$. Para la determinación del pH-metro marca CRISON, modelo GLP. La metodología empleada se basa en el método 4500-HB del Standard Methods (APHA, 2005). Antes de la realización de la medida, el aparato debe ser calibrado. Para ello, se utilizan disoluciones tamponadas a pH 7,00 y 4,01 preparadas ya por la propia marca del pH-metro, CRISON.

3.2.2 Temperatura

Normalmente se mide con el propio pH-metro, ya que este contiene una sonda de temperatura. No es necesario ningún calibrado.

3.2.3 Conductividad

La conductividad es la expresión numérica de la capacidad del agua de transportar la corriente eléctrica. Esta medida indica la cantidad total de iones en el agua. La determinación se realiza mediante un conductímetro de la marca CRISON, modelo Basic 30 con rango de 0,01-19999 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y con error $\leq 0,02 \mu\text{S}/\text{cm}$, según la Norma UNE-EN 27888. Previamente a la medida de la conductividad se ha de calibrar el conductímetro utilizando una disolución tampón con valor de 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$, también proporcionada en la compra del conductímetro por la propia empresa.

3.2.4 Turbidez

La turbidez es la propiedad óptica de una muestra de dispersar o 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 materia sin disolver en suspensión. Para medirla se utiliza un turbidímetro Hanna LP 2000 (error $\leq 0,2 \text{ NTU}$), según la norma ISO 7027.

Previamente a la medida se debe calibrar utilizando agua destilada como solución-blanco. Los resultados se expresan en Unidades Nefelométricas de Turbidez.



Figura 3. De izquierda a derecha turbidímetro portátil LP 2000, marca Hanna, y conductímetro de marca CRISON, modelo Basic 30. Al fondo pH-metro de marca CRISON, modelo GLP 2.

3.2.5 Trihalometanos (THM's)

Los trihalometanos se definen como “compuestos químicos volátiles que se generan durante el proceso de desinfección y potabilización del agua por reacción con la material orgánica, aún no tratada, con el cloro utilizado para desinfectar”. Muchos trihalometanos son considerados peligrosos para la salud y el medio ambiente e incluso carcinógenos.

Para el análisis de estos compuestos se utiliza un fotómetro multiparamétrico de la marca Hach Lange modelo DR2800 (figura 4) y el procedimiento que se ha seguido para la determinación de estos compuesto en aguas sigue los siguientes pasos:

- Se introducen 10 mL del agua a analizar en un vial con tapón de teflón. En otro vial se añadiran 10 mL de agua destilada para realizar el blanco; tanto el agua a analizar como el blanco seguirán el mismo proceso.
- Se añaden 3 gotas de reactivo THM Plus 1 (Hach Lange) y se agita.
- Una vez agitado se añaden 3 mL de reactivo THM Reagent 2 (Hach Lange) y se agita verticalmente de manera vigorosa.
- Este vial se deja durante 5 minutos en un baño de agua, de 500 mL, a ebullición.
- Se pasa del baño de ebullición a un baño de agua fría (Tª 18-25 °C) y se deja que se enfrie durante 3 minutos.
- Una vez frio se añade 1 mL del reactivo THM Reagent 3 (Hach Lange).
- Se introduce de nuevo en un baño de agua fría con 3 minutos de duración y con la misma temperatura en el agua que en el anterior baño frio (Tº 18-25 °C).
- Se añade un sobre del THM Plus Reagent 4 (Hach Lange) y se remueve suavemente para que se disuelva bien.
- Se deja reposar el vial, o viales, durante 15 minutos de forma que pueda reaccionar; durante estos 15 minutos el color de la solución irá cambiando dependiendo del contenido de trihalometanos que contenga la muestra.
- Finalmente, se selecciona el programa 725 THM Plus del equipo multiparamétrico, se introduce el blanco y se da valor 0 a esa solución para después medir los trihalometanos de la muestra respecto a ese valor.



Figura 4. Fotómetro multiparamétrico Hach Lange DR 2800

La puesta en marcha de la metodología de estos compuestos se ha realizado mediante patrones de cloroformo. Para la preparación de estos patrones se utilizaron soluciones iniciales de cloroformo de concentraciones de 400 mg/L y 800 mg/L. A partir de estas, se adicionaba una cantidad conocida a un erlenmeyer con 100 mL de agua Mili-q y se realizaba el análisis de trihalometanos.

Se prepararon patrones dentro del rango 10-600 ppb (curva de calibración del método) y los resultados obtenidos mostraron un buen funcionamiento de este a pesar de la dificultad de trabajar con un compuesto tan volátil.

3.3 *Procesos de Oxidación Avanzada (POA's)*

3.3.1 *Ozonización*

Se introduce 1L de la muestra objeto de estudio caracterizada en un reactor esférico de 2 L de capacidad. Se aplica un tratamiento continuo de ozono durante 10 minutos ($\approx 12 \text{ mgO}_3 / \text{L}$) en el ozonizador modelo Fisher 500. La dosis seleccionada para este estudio ha sido optimizada en estudios previos desarrollados en el grupo de investigación de “Calidad y Tratamiento de las aguas”. [Garcia, 2010]

En la figura 5 se puede observar de forma esquematizada la instalación para el tratamiento de las muestras. El oxígeno es aportado desde una botella de O_2 que se conecta directamente al ozonizador(1).

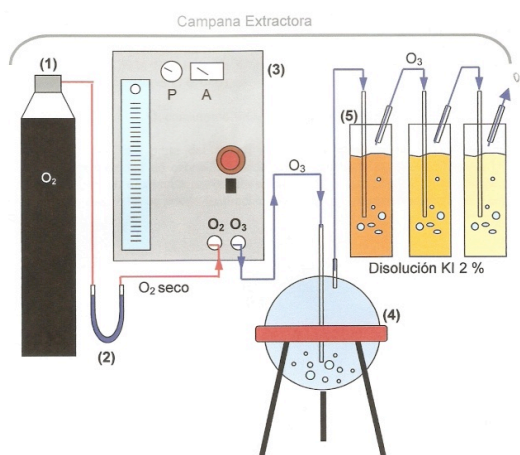


Figura 5. Descripción de la instalación de ozonización

Entre la botella de gas y el ozonizador se coloca una columna de sílica gel (2) cuya función es la eliminación de la humedad de la corriente de O_2 que afecta negativamente en la producción de ozono. El ozonizador contiene dos electrodos concéntricos entre los que se establece un alto voltaje mientras fluye la corriente de oxígeno puro(3). En la descarga se genera oxígeno atómico que al combinarse con el oxígeno molecular genera una molécula de ozono. El ozonizador se conecta a un reactor cilíndrico cerrado de vidrio (4) que funciona en régimen semicontinuo, continuo respecto al gas y discontinuo respecto al líquido. El ozono gas se transfiere a la muestra por la parte superior del reactor a través de un divisor poroso (O_3 introducido). La transferencia del ozono al agua produce un burbujeo que proporciona agitación a la muestra, favoreciendo el contacto ozono-agua. [Lanao, 2010]

No todo el ozono producido llega a consumirse en la reacción ya que parte queda en la fase gaseosa en la zona superior del reactor. Este ozono debe ser destruido (O_3 no consumido) por lo que se colocan tres borboteadores (5) en serie al reactor que contienen una disolución de yoduro potásico al 2%. El ozono reacciona con el yoduro potásico reduciéndose a oxígeno y liberándose a la atmósfera.

Después de este tratamiento de ozono se realiza la determinación los parámetros antes nombrados: pH, conductividad, turbidez, contenido de trihalometanos,...

3.3.2 Ultravioleta (UV)

El tratamiento se aplica en un reactor cilíndrico de vidrio de 500 mL mediante una lámpara de baja presión de luz UV de la marca Heliotz Italquartz cuya potencia es de 17 W y su intensidad de radiación es de 66 mW/cm^2 (figura 6). Las dosis aplicadas son 132, 660, 19800 y 31680 mW. s/cm^2 , correspondientes a 2 s, 10 s, 5 min y 10 min respectivamente, dosis normalmente aplicadas en la regeneración de aguas. [Pedro, 2010]

Para la realización de los ensayos con radiación UV se introduce la lampara de baja presión, cubierta de un protector de cuarzo para evitar que se ensucie, en un reactor cilíndrico de 500 mL de capacidad que posee tres bocas en el que se encuentra la muestra. Una vez introducido se aplican las dosis correspondientes de UV antes nombradas.

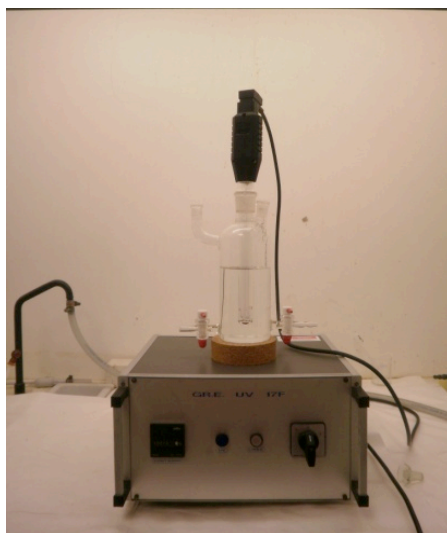


Figura 6. Reactor utilizado para los tratamientos combinados con luz UV.

Igual que en el proceso anterior, se determinan los parámetros de pH, conductividad, turbidez y contenido de trihalometanos.

3.3.3 *H₂O₂ / Radiación solar*

Se adicionan 200 mL de muestra a pH 5 en reactores de vidrio acompañados de un núcleo de agitación magnética. Se adiciona H₂O₂ (30% p/v) en concentraciones 20-50 mg/L y se aplica radiación solar artificial desde la cámara solar *Atlas Suntest CPS+* durante 30 minutos. Las dosis de H₂O₂ y los tiempos de radiación se basan en estudios previos realizados en el grupo de investigación.

3.3.4 *Reacción Fenton*

Se adicionan 200 mL de muestra a pH 5 en reactores de vidrio acompañados de un núcleo de agitación magnética. Se adiciona Fe³⁺ y H₂O₂ (30% p/v) en concentraciones, habituales para el tratamiento objeto de estudio, de 2, 5 y 10 mgFe/L y 20,25 y 50 mg/L respectivamente, y a continuación se aplica radiación solar artificial desde la cámara *Atlas Suntest CPS+*, durante 30 minutos. [Rodríguez, 2010]

Para estos dos últimos procesos de oxidación (H₂O₂, radiación solar y Fenton) se utiliza la misma cámara solar.

Como fuente de radiación artificial se utiliza una lámpara de Xenón que se encuentra ubicada dentro de una cámara solar modelo ATLAS SUNTEST CPS+ (Figura 7). 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.



Figura 7. Cámara solar ATLAS SUNTEST CPS

Capítulo 4. Resultados

4.1 Proceso basado en el Ozono

A continuación se exponen los resultados obtenidos en el estudio de oxidación con ozono (O_3) aplicado al tratamiento de las aguas residuales depuradas obtenidas a partir de la planta piloto de lodos activos.

En la tabla 8 se muestran los resultados obtenidos tras la aplicación del proceso de ozonización para el tratamiento del agua objeto de estudio.

En este proceso se utilizó un tratamiento continuo de O_3 durante 10 minutos, que corresponde a una dosis de 12 mg O_3 /L, tal y como se muestra en el apartado 3.3.1. Los ensayos se realizaron por duplicado.

De la misma forma, se muestra la caracterización del agua antes de su tratamiento.

Tabla 8. Resultados del de muestras antes y después del proceso de ozonización.

Parámetros muestra inicial 1	
PH	8,92 (23,2 °C)
Conductividad	1180 μ S/cm (20°C)
Turbidez	37,31 NTU
THM's	0 ppb
Parámetros muestra ozonizada	
PH	8,63 (22,9 °C)
Conductividad	910 μ S/cm (20°C)
Turbidez	11,27 NTU
THM's	132 ppb

Tabla 8 (Continuación). Resultados del de muestras antes y después del proceso de ozonización.

Parámetros muestra inicial 2	
PH	6,85 (22,3 °C)
Conductividad	244 µS/cm (20°C)
Turbidez	63 NTU
THM's	0 ppb
Parámetros muestra ozonizada	
PH	7,22 (22,3°C)
Conductividad	255 µS/cm (20°C)
Turbidez	11,27 NTU
THM's	56 ppb

Los datos mostrados en la tabla 8 se representan en la figura 9 para facilitar la interpretación de los resultados.

Como el tratamiento se realizó por duplicado, los resultados mostrados para la muestra tratada son valores medios de los mostrados en la tabla 8.

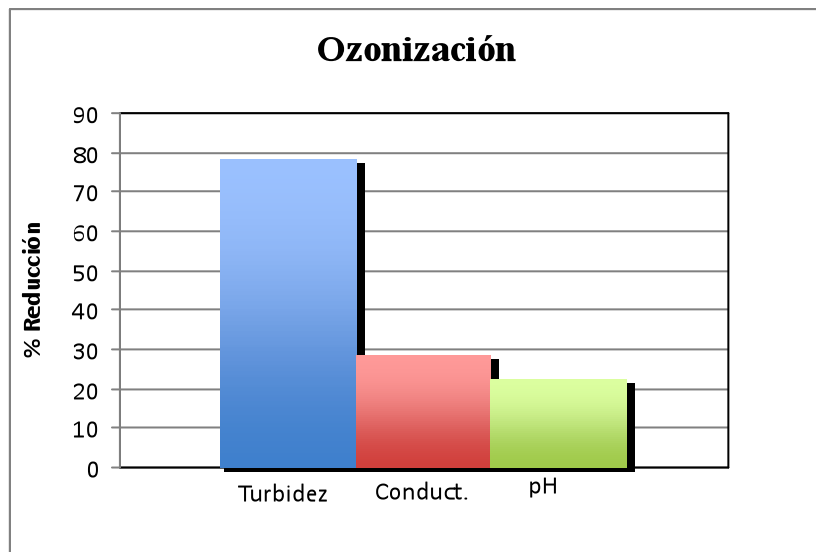


Figura 9 . Porcentaje de reducción de pH, conductividad y turbidez, y concentración de trihalometanos.

Como se observa en la figura 9, la turbidez presenta un porcentaje de reducción alto, del 79,2 % ; esta turbidez disminuye con el tiempo hasta llegar al final de proceso, 10 minutos en nuestro caso, con un valor de 10,93 NTU.

La turbidez se relaciona con la pérdida de transparencia debida al efecto de las partículas en suspensión y materia coloidal. Las partículas coloidales que causan turbidez están en suspensión debido a partículas de carga negativa, que en este caso, son neutralizadas por el ozono haciendo disminuir la turbidez. A su vez el ozono elimina la materia coloidal por medio de la oxidación. La reducción de esta turbidez también es consecuencia de la agitación, que causa la floculación y posterior decantación de la materia coloidal.

Tanto en la tabla 8, como en la figura 9, se puede observar que el pH y la conductividad no sufren una variación significativa, por lo que se puede considerar que este proceso tiene un efecto limitado en estos dos parámetros.

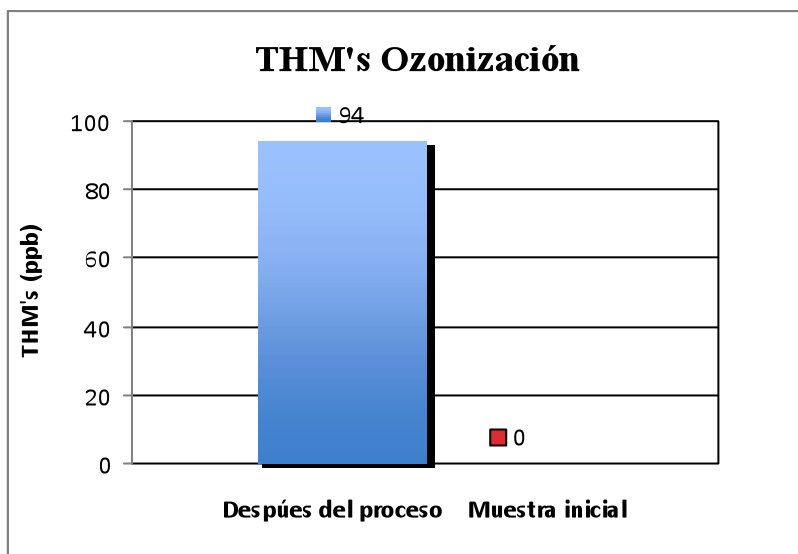


Figura 10. Representación de la concentración de trihalometanos en el proceso de ozonización.

En la figura 10 se observa la formación de trihalometanos durante el proceso de ozonización. La concentración presente en la muestra tratada es muy inferior a la detectada en aguas regeneradas por cloración.

La generación de THM's mediante ozonización se puede deber a la presencia de un gran número de cloruros en el agua de salida de la planta piloto (ver composición agua sintética, pag. 31), estos cloruros tienen un potencial de oxidación de 1,36 V y los radicales oxidativos que entran en juego en estos procesos de oxidación avanzada tienen un potencial de 2,8 V. Por lo tanto, los cloruros existentes en el agua se oxidan a Cl_2 , y posteriormente este cloro formado reacciona con la materia orgánica formando compuestos intermedios organoclorados como los trihalometanos. [Levanov et al,2011]

4.2 *Procesos basados en la radiación ultravioleta (UV)*

En la tabla 9 se indican los resultados obtenidos a partir de la aplicación de diferentes dosis de radiación ultravioleta a una serie de muestras de agua residual obtenida a partir de la planta piloto de lodos activos.

En este ensayo se analizaron los parámetros de pH, conductividad, turbidez y concentración de trihalometanos, en diferentes tiempos de reacción: 2 y 10 segundos, y 5 y 10 minutos.

Tabla 9. Resultados de las muestras antes y después del proceso UV.

Parámetros muestra inicial 3	
PH	7,05 (18,9 °C)
Conductividad	166,6 µS/cm (20 °C)
Turbidez	15,09
THM's	0 ppb
Parámetros muestra tratada con radiación UV (2 seg)	
PH	7,04 (19,1 °C)
Conductividad	186 µS/cm (20 °C)
Turbidez	5,6
THM's	185,5 ppb
Parámetros muestra tratada con radiación UV (10 seg)	
PH	7,13 (18,5 °C)
Conductividad	197,5 µS/cm (20 °C)
Turbidez	6,74
THM's	459,5 ppb

Tabla 9. (Continuación) Resultados de las muestras antes y después del proceso UV.

Parámetros muestra tratada con radiación UV (5 min)	
PH	7,01 (29,3 °C)
Conductividad	199 μ S/cm (20 °C)
Turbidez	8,12
THM's	877 ppb
Parámetros muestra tratada con radiación UV (10 min)	
PH	6,94 (25 °C)
Conductividad	215,5 μ S/cm (20 °C)
Turbidez	9,3
THM's	762,5 ppb

Como se observa en la tabla 9 del proceso de radiación UV al igual que para el proceso de ozonización, no se observan variaciones significativas en el pH. Sin embargo, se observan cambios en turbidez, conductividad y concentración de trihalometanos.

En las figuras 10 y 11 se muestran gráficamente la evolución con el tiempo de THM's, turbidez y conductividad.

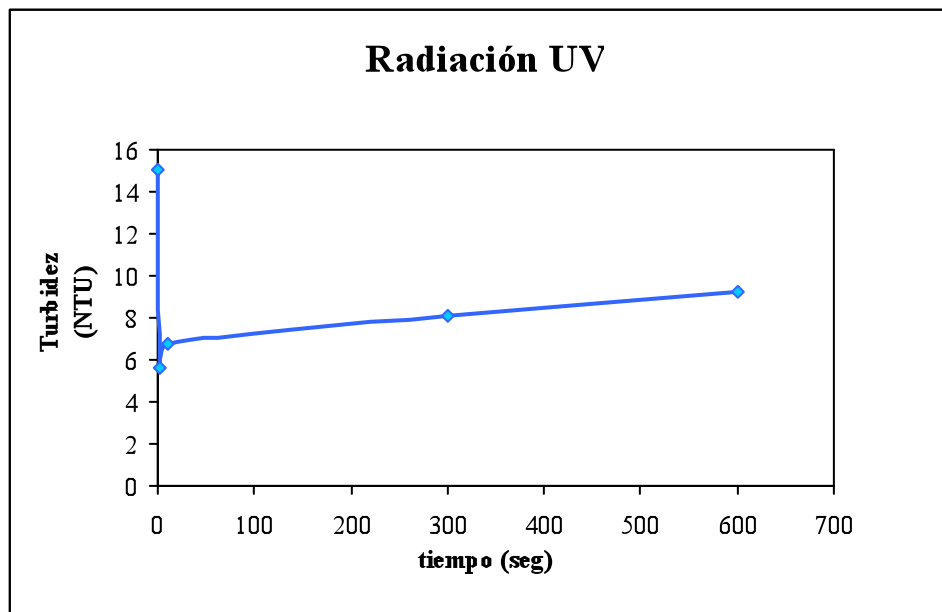


Figura 11 . Representación de la turbidez a lo largo del proceso UV.

Como se muestra en la figura 11, se produce un descenso de la turbidez en los primeros segundos, seguidamente ese descenso se detiene y la turbidez va aumentando ligeramente hasta el final del proceso. De todas formas, este aumento no es significativo y se puede considerar una turbidez constante desde el principio hasta el final del proceso.

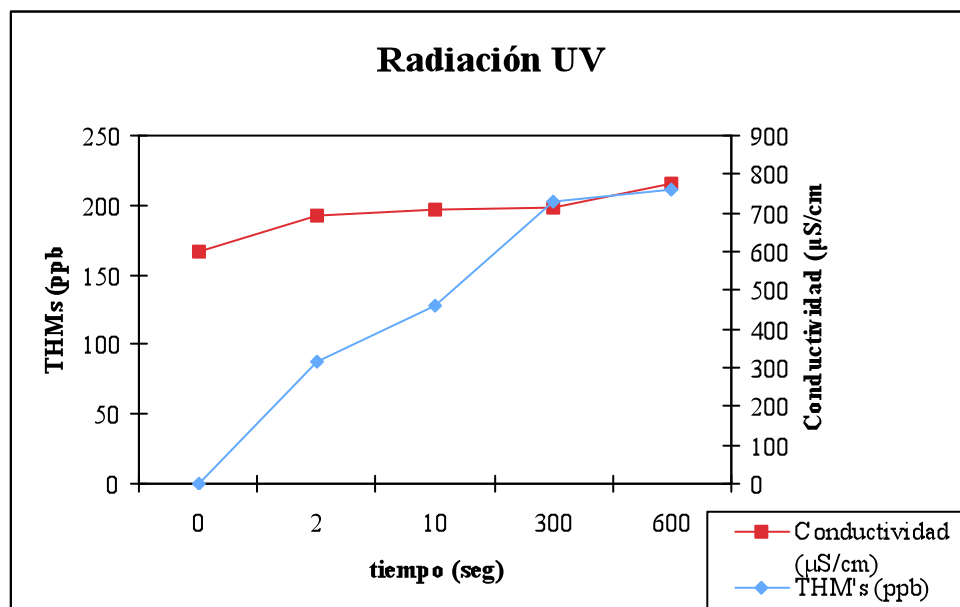


Figura 12 . Representación de la conductividad y la concentración de THM's a lo largo del proceso UV.

Como se observa en la figura 12 y en la tabla 9, la conductividad del agua aumenta ligeramente con el tiempo de exposición a la radiación ultravioleta. Esto es debido a la fragmentación de compuestos orgánicos del agua y a la posterior formación de ácidos orgánicos, que provocan este aumento en la conductividad.

En la figura 12 se puede ver un aumento de los trihalometanos en el tiempo durante el proceso.

Este aumento es debido a la presencia de un gran número de cloruros en el agua de salida de la planta piloto (ver comparación de muestras sintéticas, pag. 28), estos cloruros tienen un potencial de oxidación de 1,36 V y los radicales oxidativos que entran en juego en estos procesos de oxidación avanzada tienen un potencial de 2,8 V. Por lo tanto, los cloruros existentes en el agua se oxidan a Cl_2 , y posteriormente este cloro formado se transforma en trihalometanos.

La generación de trihalometanos mediante la radiación UV es muy similar a los valores obtenidos con la cloración. Esta situación se puede deber a que en este estudio se trabaja con una muestra sintética en la que la presencia de cloruros es importante. En el trabajo desarrollado en el grupo de investigación por Valero (2008) se aplica la desinfección convencional a una muestra tratada previamente por coagulación-floculación por lo que la presencia de cloruros en el agua será mínima y los trihalometanos se forman como consecuencia de la adición de cloro.

4.3 *Procesos H_2O_2 / Radiación*

A continuación se expone en la tabla 10 los resultados obtenidos de los ensayos de H_2O_2 / Radiación . Estos ensayos consisten en aplicar diferentes dosis de H_2O_2 a las muestras y aplicarles un tiempo de radiación de 30 minutos. Este proceso se aplica por duplicado (muestra 5 y 6).

Tabla 10. Resultados análisis de la muestras antes y después del proceso H_2O_2 / Radiación.

Parámetros muestra inicial 4	
PH	9 (19,2 °C)
Conductividad	243 $\mu S/cm$ (20 °C)
Turbidez	2,8
THM's	0 ppb
Parámetros muestra tratada por H_2O_2 (20 mg/L) / Radiación	
PH	8,32 (27,4 °C)
Conductividad	444 $\mu S/cm$ (20 °C)
Turbidez	2,43
THM's	96 ppb
Parámetros muestra tratada por H_2O_2 (50 mg/L) / Radiación	
PH	7,42 (27,5 °C)
Conductividad	442 $\mu S/cm$ (20 °C)
Turbidez	1,74
THM's	154 ppm

Tabla 10 (Continuación). Resultados análisis de la muestras antes y después del proceso H_2O_2 / Radiación.

Parámetros muestra inicial 5	
PH	8,48 (10 °C)
Conductividad	430 μ S/cm (20 °C)
Turbidez	8,43
THM's	0 ppb
Parámetros muestra tratada por H_2O_2 (20 mg/L) / Radiación	
PH	7,33 (30,3 °C)
Conductividad	738 μ S/cm (20 °C)
Turbidez	7,85
THM's	115 ppb
Parámetros muestra tratada por H_2O_2 (50 mg/L) / Radiación	
PH	6,91 (29,7 °C)
Conductividad	738 μ S/cm (20 °C)
Turbidez	4,35
THM's	181 ppb

Como se puede observar en los resultados incluidos en la tabla 10 la aplicación del proceso H_2O_2 /radiación produce una disminución del pH, aumento de la conductividad y se produce la generación de subproductos como los THM's.

A continuación se describe de manera más detallada la evolución de cada uno de estos parámetros.

Tanto en el primer análisis como en el segundo análisis reflejados en la tabla 10, el pH disminuye ligeramente con la dosis de H_2O_2 añadida. Esto es debido a que el H_2O_2 tiene un pH en torno a 6 o menor, y por ello el pH disminuye con mayor cantidad de dosis de H_2O_2 .

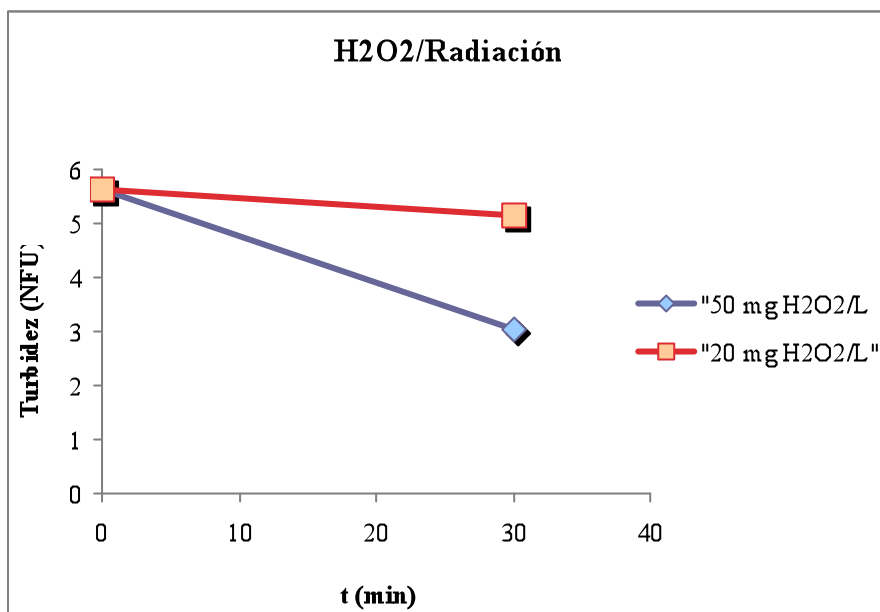


Figura 13 . Representación de la turbidez en el proceso H_2O_2 /Radiación.

En la figura 13 se observa que al añadir cualquier cantidad de H_2O_2 y radiación solar se produce un descenso en la turbidez del agua. También se puede ver que al añadir más cantidad de H_2O_2 el descenso es más pronunciado. Esto se debe a que el H_2O_2 oxida la materia coloidal del agua, y por lo tanto, cuanto mayor sea la dosis de H_2O_2 , más rápido será el proceso de oxidación de la materia orgánica coloidal, evaluada mediante la turbidez.

Respecto a la conductividad, en la tabla 10 se puede observar como hay un salto de la conductividad inicial a la de después del proceso. En las diferentes dosis de H_2O_2 se pueden observar valores similares de conductividad, por lo que la conductividad sufre

únicamente un cambio al producirse el proceso y no depende de la dosis de H_2O_2 adicionada.

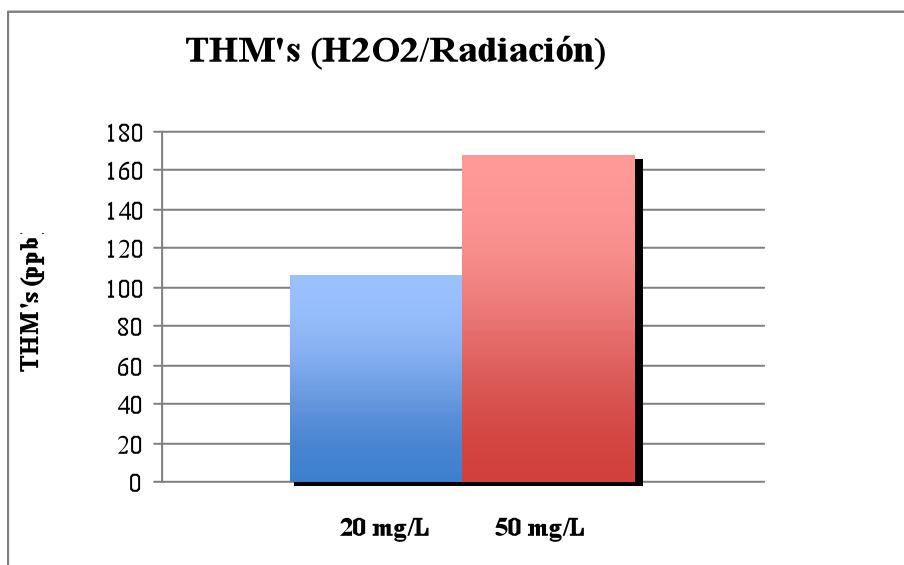
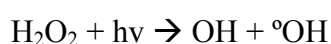


Figura 14. Formación de THM's a partir de las diferentes dosis de H_2O_2

De la misma forma que en los procesos anteriores la formación de trihalometanos se debe al contenido de cloruros (Cl^-) en el agua de salida de la planta piloto de lodos activos, estos cloruros se oxidan con los radicales hidroxilo (OH^\bullet), que se forman a partir de la descomposición fotocatalítica del H_2O_2 . La descomposición del H_2O_2 se puede observar en la ecuación 13, nombrada en el capítulo anterior:



A partir de estos radicales se produce la oxidación de los cloruros a Cl_2 , dando lugar posteriormente a la formación de estos trihalometanos en el agua.

También se puede observar en esta gráfica que la concentración de trihalometanos es directamente proporcional a la dosis de H_2O_2 añadida. Esto ocurre porque cuando añadimos una cantidad mayor de oxidante, se oxida mayor cantidad de los cloruros que tenemos y se produce una cantidad mayor de estos subproductos.

Si se compara con la desinfección convencional, se observa que se generan casi la cuarta parte de THM's incluso sin haber pretratado previamente la muestra con coagulación-floculación.

4.4 Reacción FotoFenton

El proceso de reacción Fenton consiste en añadir a la muestra de agua de la planta piloto dos reactivos, peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y Cloruro Férrico (III). Este último se añade para que actúe como catalizador en presencia del peróxido de hidrógeno.

Antes de la adición de los reactivos se debe ajustar el pH a un valor 5 o menor, ya que si la muestra con los reactivos llegan a un pH 6 o superior se produciría la precipitación de sales de hierro.

Después de este proceso de acondicionamiento de la muestra se procede a realizar los ensayos FotoFenton, realizados por duplicado, cuyos resultados podemos ver en la tabla 11.

Tabla 11. Resultados del análisis de las muestras antes y después del proceso FotoFenton.

Parámetros muestra inicial 6	
PH	9 (19,2 °C)
Conductividad	243 μ S/cm (20 °C)
Turbidez	2,8
THM's	0 ppb
Parámetros muestra tratada Fenton // (H_2O_2 = 20 mg/L),(2 mg Fe/L)	
PH	6,74 (27,4 °C)
Conductividad	434 μ S/cm (20 °C)
Turbidez	0,91
THM's	396 ppb

Tabla 11(Continuación). Resultados del análisis de las muestras antes y después del proceso FotoFenton.

Parámetros muestra tratada Fenton // (H₂O₂ = 25 mg/L) ,(5 mg Fe/L)	
PH	6,25 (27,5 °C)
Conductividad	417 µS/cm (20 °C)
Turbidez	0,51
THM's	324 ppm
Parámetros muestra tratada Fenton // (H₂O₂ = 50 mg/L) ,(10 mg Fe/L)	
PH	5,83 (26,8 °C)
Conductividad	420 µS/cm (20 °C)
Turbidez	0
THM's	253 ppb
Parámetros muestra inicial 7	
PH	8,48 (10 °C)
Conductividad	430 µS/cm (20 °C)
Turbidez	2,43
THM's	0 ppb

Tabla 11(Continuación). Resultados del análisis de las muestras antes y después del proceso FotoFenton.

Parámetros muestra tratada Fenton // (H₂O₂ = 20 mg/L) ,(2 mg Fe/L)	
PH	6,69 (30, 4 °C)
Conductividad	741 µS/cm (20 °C)
Turbidez	3,76
THM's	273 ppb
Parámetros muestra tratada Fenton // (H₂O₂ = 25 mg/L) ,(5 mg Fe/L)	
PH	6,27 (29,5 °C)
Conductividad	752 µS/cm (20 °C)
Turbidez	5,83
THM's	537 ppb
Parámetros muestra tratada Fenton // (H₂O₂ = 50 mg/L) ,(10 mg Fe/L)	
PH	6,19 (28,1 °C)
Conductividad	755 µS/cm (20 °C)
Turbidez	7,86
THM's	208 ppb

Como se puede observar en la tabla 11 , los resultados obtenidos tras el tratamiento Fenton tienen la misma tendencia para las dos muestras tratadas aunque los valores finales de los distintos parámetros difieren para ambas muestras. A continuación se muestra de manera más detallada la evolución de cada parámetro estudiado.

El pH inicial del agua de salida de la planta es muy alto, por lo que como se ha explicado antes este pH se tiene que ajustar a 5.

Una vez terminado el proceso FotoFenton se observa que el pH ha aumentado en una unidad aproximadamente, siendo los valores más bajos a los que se les aplicó una dosis más alta de H_2O_2 . Esto se debe a que el peróxido de hidrógeno que se utiliza para la formación de radicales hidroxilo en desinfección tiene un pH de 2-4, y por lo tanto, a mayor dosis aplicada de H_2O_2 más bajo es el pH.

Respecto a la conductividad:

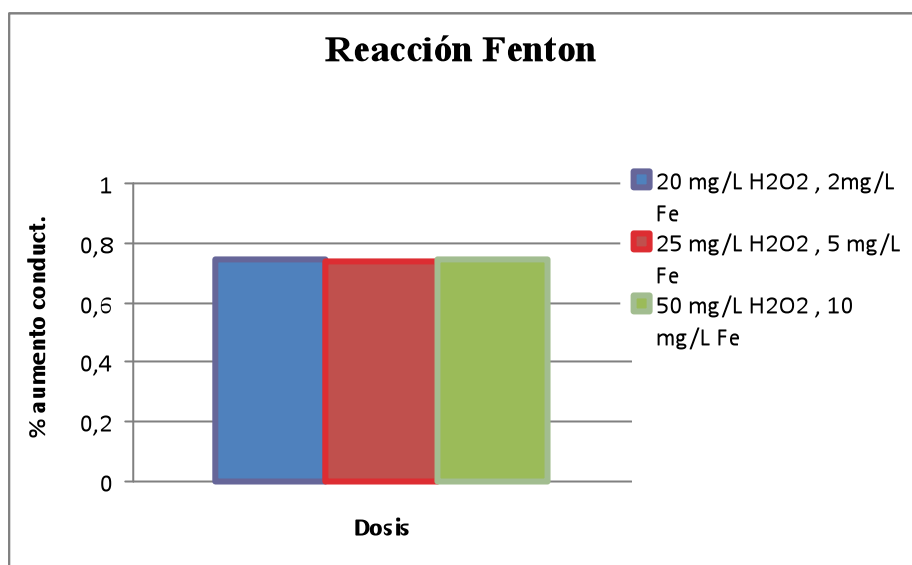


Figura 15. Representación de la conductividad en el proceso Fotofenton .

En la figura 15 se muestra el aumento de conductividad que se produce durante el proceso, este aumento de conductividad es consecuencia de la introducción de los iones Fe^{3+} que se desprenden del FeCl_3 y de los iones Cl^- que contiene el agua de partida, ya que al aumentar el número de iones en disolución aumenta la conductividad de esta.

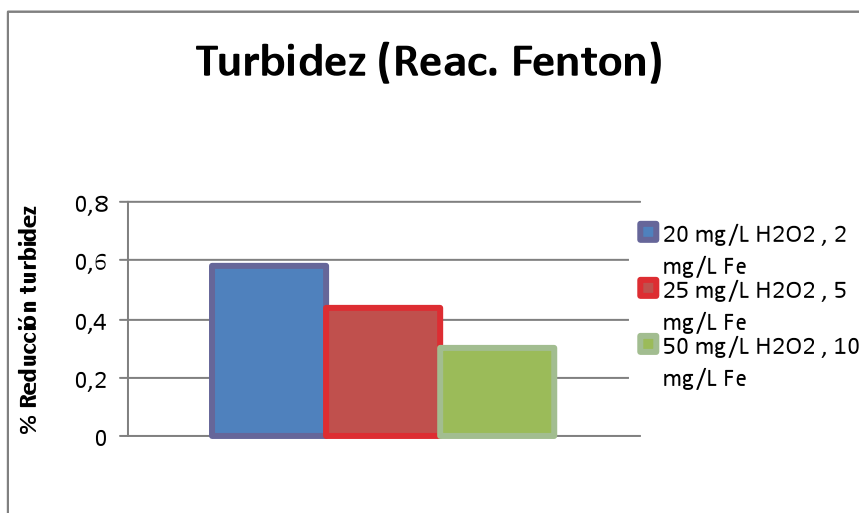


Figura 16. Representación del % de reducción de la turbidez en proceso FotoFenton.

En este proceso, a diferencia del anterior, no solo influye la concentración de H₂O₂, sino que también influye la concentración de Fe que tenemos en el agua.

En la tabla 11, se puede observar que en los tres análisis la turbidez desciende respecto a la del agua inicial, esto se debe como he explicado en los anteriores procesos a la oxidación que se produce de la materia orgánica coloidal con el reactivo Fenton.

También se puede ver, en la figura 16, que el proceso que mayor % de reducción de turbidez presenta al final del tratamiento es el que tiene menor cantidad de Fe, esto es debido a el color que adquiere la solución al adicionar el hierro, que será mayor cuando haya más cantidad de Fe adicionado.

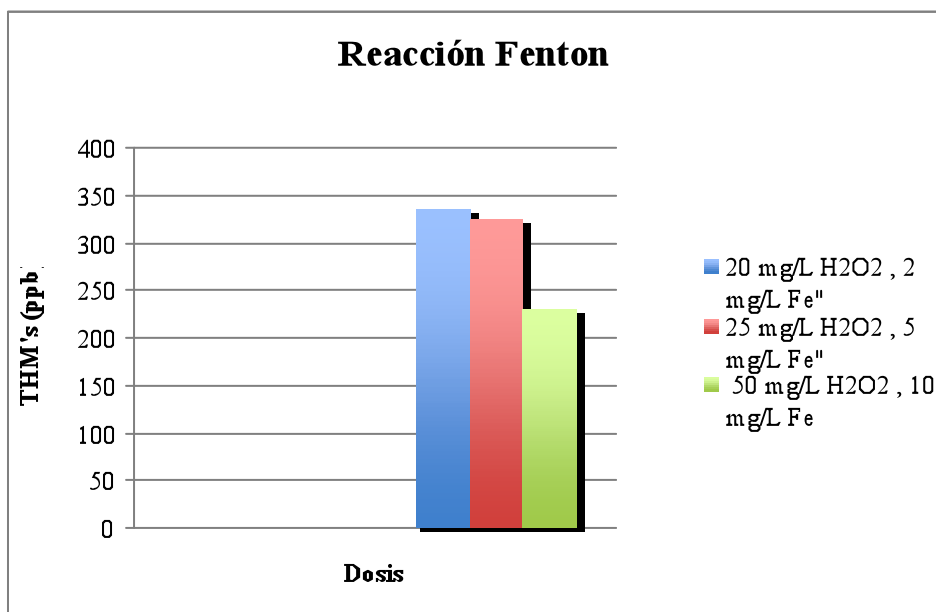
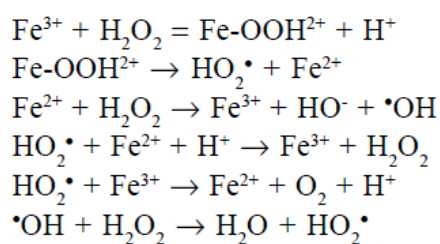


Figura 17. Representación de la concentración de trihalometanos al final del proceso FotoFenton.

De forma similar a la turbidez, el Fe tiene un efecto adicional y más notorio que el del H₂O₂ en la concentración de trihalometanos, este hecho se debe a que parte del H₂O₂ en vez de oxidar la materia coloidal, se descompone, a causa del Fe, en radicales oxidativos como se muestran en el siguiente mecanismo:



4.5 Producción de subproductos en las diferentes técnicas de oxidación avanzada

En la figura 18 se puede ver la diferencia en la cantidad de trihalometanos formados en los diferentes procesos de oxidación avanzada (POA's) objeto de estudio en este proyecto.

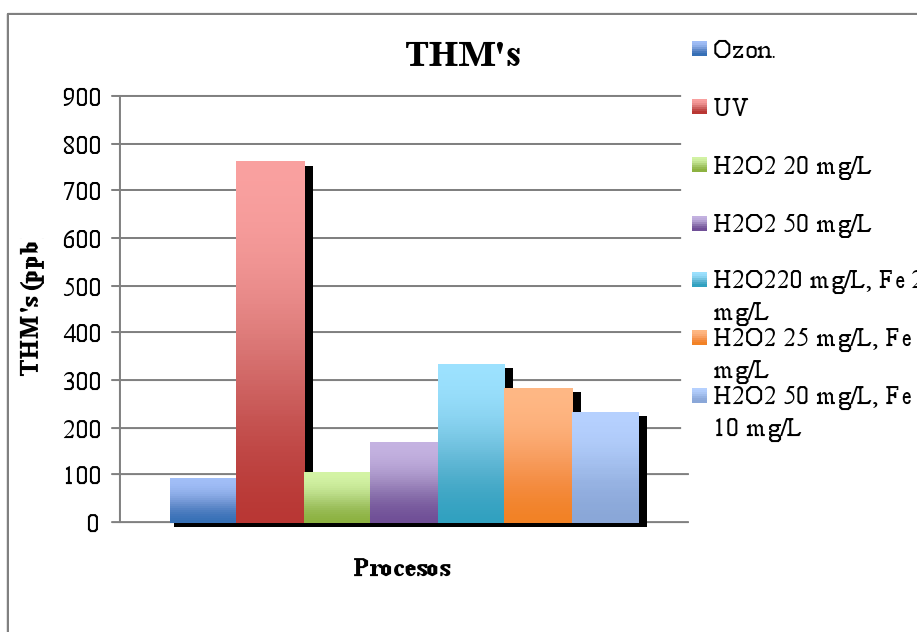


Figura 18. Representación de la concentración de trihalometanos en los diferentes POA's.

Como se observa en la figura 18, el proceso que más trihalometanos genera es el radiación UV, esto puede ser debido a que el agua de muestra de ese ensayo contuviera más cloruros de los habituales, o que debido a elevado valor de turbidez no se llegará a realizar correctamente la desinfección. Seguidamente va el de Reacción FotoFenton, esto se debe a que el Fe adicionado a las muestras ayuda a provocar la descomposición del H_2O_2 y con los radicales libres empezaran las reacciones de formación de trihalometanos.

Después del Fenton se encuentra el proceso de H_2O_2 /Radiación, y finalmente, en el proceso que menos trihalometanos se forman es en la ozonización. Esto es debido, como se ha nombrado en el apartado 2.4, a que los factores que favorecen la vía radicalaria, como el medio básico (OH^-), adición de H_2O_2 , radiación UV y Fe^{3+} no forman parte de

este proceso. En la ozonización se trabaja principalmente a pH neutro y por ello la formación de trihalometanos es más limitada aquí que en los demás procesos, ya que los otros se caracterizan por tener condiciones, anteriormente nombradas, que favorecen la vía radicalaria y por tanto, la formación de subproductos.

Capítulo 5. Conclusiones

Las principales conclusiones obtenidas tras la realización de los ensayos de los diferentes procesos de oxidación avanzada aplicados para determinar la evolución de ciertos parámetros en las aguas depuradas y tratadas mediante dichos procesos, se tratan a continuación:

a. **Conclusiones generales:**

1. Las características físico-químicas influyen ligeramente en la evolución de los parámetros estudiados.
2. La generación de subproductos, como los trihalometanos, depende del proceso aplicado. El rango aproximado de concentraciones detectadas tras el tratamiento es 50-800 ppb.
3. La producción de los subproductos estudiados esta directamente relacionada con la presencia de radicales hidroxilo capaces de oxidar los cloruros presentes en las muestras sintéticas tratadas, iniciando así los mecanismos de oxidación de la materia orgánica presente vía cloración.

b. **Conclusiones en función del tratamiento:**

1. La ozonización produce una reducción de la turbidez del 80 % aproximadamente, mientras que en los parámetros de conductividad y pH, la reducción presenta un valor entre el 20 % y el 30%. Respecto a la generación de subproductos, este proceso es el que menos produce alcanzando un valor de 94 ppb de THM's.
2. En el proceso de radiación UV, los parámetros de conductividad y pH no sufren ningún cambio significativo, por lo que se consideran constantes. El valor de la turbidez desciende en un primer momento y después se

mantiene constante a lo largo del proceso. Este es el proceso que más subproductos se generan, del orden de 800 ppb aproximadamente.

3. En el proceso H_2O_2 /Radiación el pH desciende con la dosis de H_2O_2 adicionada, siendo mayor en 50 mg/L de H_2O_2 . Respecto a la conductividad, esta sufre un descenso al comenzar el proceso, aunque no se observa influencia de la dosis de H_2O_2 aplicada. La turbidez disminuye más con la dosis de 50 mg/L de H_2O_2 , llegando a un valor de 3 NTU aproximadamente, mientras que con la dosis de 20 mg/L de H_2O_2 se llega a un valor de 5. La mayor diferencia de valores se produce en los subproductos donde a mayor dosis de H_2O_2 , mayor cantidad de subproductos se generan. En el caso de utilizar la dosis de 50 mg/L de H_2O_2 se generan 165 ppb y en la 20 mg/L de H_2O_2 106 ppb.
4. Por último, en el proceso Fenton, el pH depende ligeramente de la dosis añadida de H_2O_2 , ya que desciende su valor al aumentar esta dosis. Respecto a la conductividad, se produce un aumento del 0,4 % aproximadamente, siendo muy ligeramente mayor en los ensayos donde se ha aplicado mayor dosis de FeCl_3 . La reducción de la turbidez en este proceso desciende al aumentar las dosis de H_2O_2 y Fe.

La mayor cantidad de subproductos formados proviene del ensayo con menor dosis de reactivos, siendo el de mayor dosis el que menos productos forme. Se puede decir que la concentración de reactivos es inversamente proporcional a los subproductos formados en este proceso.

Capítulo 6. Bibliografía

- **“Directives de Qualité pour l’eau de Poisson”** (Directivas de calidad del agua de bebida) Vol.3. Control de la calidad del agua de bebida destinada al abastecimiento de pequeñas colectividades. O.M.S. Ginebra. 2011
- K. Andrews, **“Desinfection of rural and small- community water supplies”**. Centro de Investigación de agua, O.M.S. Copenhagen, 1989.
- M. Morales Gonzalo, **“Eliminación de enterococos y pseudomonas en aguas de salida de depuradora mediante procesos de coagulación-floculación y FotoFenton”**. Universidad de Zaragoza: Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, 2011.
- P. Valero Lázaro, **“Regeneración de aguas depuradas mediante procesos físico-químicos y desinfección convencional”**. Universidad de Zaragoza: Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, 2008.
- J.Luzón Gil, **“Influencia del proceso de oxidación en el tratamiento de aguas de abastecimiento”**. Universidad de Zaragoza: Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, 2011.
- I. García Suescun, **“Aplicación de tratamiento basados en ozono en la regeneración de aguas residuales. Estudio de la degradación de sustancias peligrosas”**. Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza, 2010.
- Metcalf –Eddy. **“Tratamiento y depuración de las aguas residuales”**. Ed. Labor S.A. 1977.
- W.J. Weber, **“Control de calidad del agua: Procesos Físicoquímicos”**. Reverte, 1979.
- L. Fernando, Edwin Alejandro Mejía, Jorge Julián Santamaría ; **“La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales”**. Revista Lasallista de Investigación, Vol.1. Pag. 83. 2004

- H.B. Wright, W.L. Cairns; **“Desinfección de Agua por medio de UV”**. Trojan Technologies. INC
(<http://www.bvsde.paho.org/bvsacg/e/fulltext/simposio/ponen10.pdf>)
- F. Osoro Robles, J. Carlos Torres Rojo, M. Sánchez Blas; **“Tratamiento de aguas para la eliminación de microorganismos y agentes contaminantes”**. Ediciones Diaz de Santos. 2010
- **RD 1620/2007**, del 7 de Diciembre de 2007, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas en España. Boletín Oficial de Estado (BOE).
- **RD 140/2003** , del 7 de Febrero de 2003, por el que se establece los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. Boletín Oficial de Estado (BOE).
- **Directiva 91/271/CEE**, por el que se establece en función de la zona en la que se realice el vertido (normal, sensible o menos sensible) y del número de habitantes equivalentes de la aglomeración urbana un tipo de tratamiento u otro. Comunidad Europea.
- Parsons, S. **“Advanced Oxidation Proceses for water and Wastewater treatment”** Ed. IWA, 2004
- Cercos R. **“Reutilización de agua residual urbana desinfectada con luz UV”**. Jornada técnica sobre reutilización de aguas. SMAGUA, Zaragoza 2002.
- Lanao M. **“Investigación de la inactivación de Clostridium perfringens y Enterococcus sp. en aguas mediante procesos convencionales y de oxidación avanzada”**. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 2012
- Pedro P. **“Estudio de la degradación de sustancias peligrosas presentes en aguas de salida de EDAR mediante tratamientos basados en luz UV”** PFC, Universidad de Zaragoza, 2010.

- Rodríguez C. **“Homogeneous phenton and photo-phenton proceses for disinfection. Enterococcus sp. removal”**. Proceedings de 7º ANQUE, International Congress, 2010.
- A.V. Levanov, I.V. Kuskov, E.E Antipenko and V.V. Luskin. **“Stoichiometry and Products of Ozone Reaction with chloride Ion in an Acidic Medium”**. Faculty of Chemistry, Moscow State University, Moscow 2011.
- www.wikipedia.org, La Enciclopedia Libre
- www.madridmasd.com, Red de empresas de e instituciones relacionadas con la investigación y el desarrollo y la transferencia de ciencia y tecnología.
- <http://drinking-water.org>, productos relacionados con el agua y energías alternativas.
- www.magrama.gob.es, Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente

