



UNIVERSIDAD DE ALMERÍA

Departamento de Ingeniería

Área de Ingeniería Química

En colaboración con:

Plataforma Solar de Almería (PSA)

CIESOL, Instituto mixto UAL-PSA-CIEMAT

**Combinación de Fotocatálisis Solar con
Biorreactores de Membrana para el Tratamiento
de Aguas Tóxicas. Modelado del Proceso
Foto-Fenton como Herramienta de Diseño y
Optimización**

Alejandro Cabrera Reina

TESIS DOCTORAL

DICIEMBRE 2013



UNIVERSIDAD DE ALMERÍA

Departamento de Ingeniería
Área de Ingeniería Química

Combinación de Fotocatálisis Solar con Biorreactores de Membrana para el Tratamiento de Aguas Tóxicas. Modelado del Proceso Foto-Fenton como Herramienta de Diseño y Optimización

Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor por la Universidad de Almería.

D. Alejandro Cabrera Reina

Fdo. Alejandro Cabrera Reina

Almería a 26 de Noviembre de 2013.

LOS DIRECTORES DE LA TESIS:

Dr. D. José Luis Casas López

Profesor titular del Departamento de Ingeniería. Universidad de Almería.

Dr. D. Manuel Ignacio Maldonado Rubio

Científico titular de OPIS Grupo de Tratamientos Solares de Aguas. Plataforma Solar de Almería.

Dr. D. Lucas Santos-Juanes Jordá

Investigador del Departamento de Ingeniería. Universidad de Almería.

VºBº

VºBº

VºBº

Agradecimientos

En primer lugar me gustaría agradecer a la Junta de Andalucía la concesión de la beca FPI que ha hecho posible llegar hasta aquí. Igualmente, creo que es justo comenzar agradeciéndole al director de mi grupo de investigación, Dr. José Antonio Sánchez Pérez, el darme la oportunidad de empezar en este mundo y la confianza que eso supone.

A mis directores de tesis, Dr. José Luis Casas López, Dr. Manuel Ignacio Maldonado Rubio y Dr. Lucas Santos-Juanes Jordá, me gustaría agradecerles muy sinceramente el apoyo, la guía y lo que he aprendido (que es mucho) y, por supuesto, pedirles perdón por mis despistes y mis defectos.

No me puedo olvidar del Dr. José Luis García Sánchez porque me ha descubierto un mundo que me apasiona y al que me quiero dedicar. Lo que empezó como conversaciones en las que no entendía nada terminaron siendo lo mejor del camino. Gracias.

A mis compañeros del CIESOL (incluida la emigrante a Sevilla) simplemente decirles que ha sido un lujo estar ahí con vosotros. Gracias por vuestro tiempo, por la ayuda y, sobre todo, por los buenos ratos. Lo celebraremos como es debido.

A toda la gente de la PSA, mil gracias. Consejos, trabajo, cariño... no se puede pedir más. Creo que ni merece la pena seguir escribiendo, ya lo sabéis.

A mis compañeros del Departamento de Ingeniería, Área de Ingeniería Química (de lo que se entera uno escribiendo la tesis...) solo que siento, supongo que igual que todos los 'ciesoleros', el estar tan lejos. Nos vemos en contadas ocasiones pero hay mucha gente allí que aprecio mucho y se echa de menos el tenerlos más cerca.

Supongo que de las mejores cosas que te pueden pasar en la vida es tener una familia espectacular. Mis padres son dos personas maravillosas y mi hermano una persona espectacular. Os lo dije la última vez que escribí unos agradecimientos: "OJALÁ ME PAREZCA A VOSOTROS PORQUE ESO SERÁ QUE VOY POR BUEN CAMINO". Para mis tíos, mis primos y mis abuelos solo tengo palabras de agradecimiento, me encanta estar con vosotros, desde siempre. Gracias.

A Charo quiero darle las gracias por ser tan especial, sinceramente, creo que eres un ejemplo para el mundo. A Paco y Zaida por estar siempre pendientes de todo y porque se hacen 'de querer', es muy fácil estar a gusto con vosotros. A Mar y Diego nunca me cansaré de darles las gracias por cuidarme, sin vosotros no llego hasta aquí, una parte muy importante de esto es vuestro. Gracias, sois mi familia.

A mis amigos creo que no hace falta ni nombrarlos. Ellos saben quiénes son, lo que les debo y lo mucho que los quiero. Siempre están ahí, cerca o lejos, nunca fallan.

No sé si investigar se me da bien o no, pero si estoy seguro de que he nacido para cuidarte y a eso me quiero dedicar el resto de la vida. El resto de cosas, realmente no importan. Gracias por quererme, por cuidarme, por aguantar mis defectos, por poder aprender a tu lado, por los buenos ratos, por los malos, por los momentos perfectos... simplemente, no cambiaría nada. La luz siempre vuelve, contigo siempre es así.

CONTENIDO



Índice de contenidos

Resumen	21
Presentación	35
Capítulo I: Introducción	39
I.1. Agua y medioambiente	39
I.1.1. La crisis mundial del agua.....	39
I.1.2. La contaminación de las aguas.....	40
I.1.3. Tipos de contaminación en las aguas.....	41
I.1.4. Marco legal del agua	43
I.2. Tratamiento convencional de las aguas residuales	45
I.2.1. Pretratamiento y tratamiento primario	45
I.2.2. Tratamiento secundario	46
I.2.3. Tratamiento terciario	48
I.3. Las aguas residuales industriales	48
I.3.1. Tratamientos alternativos de las aguas residuales	50
I.3.1.1. Biorreactores de membrana (MBR)	50
I.3.1.1.1. Utilización de los MBR para el tratamiento de aguas residuales industriales	53
I.3.1.1.2. Industria de la automoción y petroquímica	54
I.3.1.1.3. Industria textil y de lavandería.....	56
I.3.1.1.4. Industria de alimentación	59
I.3.1.1.5. Otras industrias	61
I.3.1.2. El proceso foto-Fenton.....	62
I.3.1.2.1. Reactivo de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}).....	64
I.3.1.2.2. Reacción de Fenton fotoasistida: foto-Fenton.....	66
I.3.1.2.3. Influencia de las principales variables sobre el proceso foto-Fenton	67
I.3.1.2.4. Fotorreactores solares	70
I.3.1.3. Combinación PAO y tratamiento biológico.....	72
I.4. Modelado del proceso Fenton y foto-Fenton	77
I.4.1. Conceptos generales del modelado de procesos.....	77
I.4.2. Modelos basados en primeros principios	80
I.4.3. Diseño de experimentos y modelado empírico	86
I.4.3.1. Redes neuronales.....	90
I.4.3.2. Modelado semiempírico	91

Anexo I.1: Tratamiento de aguas industriales en MBR	95
Anexo I.2: Modelado del proceso foto-Fenton	105
Capítulo II: Objetivos y plan experimental	127
II.1.Objetivos.....	127
II.2.Plan experimental.....	129
Capítulo III: Materiales y métodos.....	135
III.1.Biorreactores.....	135
III.1.1. Biorreactor de membrana plana de 4.5 L	135
III.1.2. Biorreactor de membrana plana de 20 L	138
III.2.Fotorreactores.....	138
III.2.1. Planta piloto FOTOBIOX	138
III.2.2. Planta piloto CADOX.....	140
III.2.3. Reactor tipo raceway y simulador solar.....	142
III.3.Técnicas analíticas instrumentales.....	143
III.3.1. Medida del carbono orgánico disuelto (COD) y nitrógeno total (NT).....	143
III.3.2. Cromatografía líquida de ultra-alta resolución (UPLC/UV-DAD)	144
III.3.3. Medida de la demanda biológica de oxígeno (DBO): Oxitop®	146
III.3.4. Medida de la demanda química de oxígeno (DQO)	147
III.3.5. Medida del hierro en disolución (ISO 6332).....	149
III.3.6. Medida de la concentración de peróxido de hidrógeno	150
III.3.7. Medida de los sólidos totales y volátiles en suspensión.....	150
III.3.8. Medida de la radiación UV	151
III.4.Ensayos con fangos activos: Agua residual urbana sintética	154
III.5.Procedimientos numéricos.....	155
III.5.1. Escaneo secuencial.....	155
III.5.2. Método Monte Carlo.....	156
III.5.3. Optimización refinada	158
Capítulo IV: Resultados y discusión	163
IV.1.Acoplamiento foto-Fenton/MBR.....	163
IV.1.1. Viabilidad del acoplamiento.....	164
IV.1.1.1. Tratamiento foto-Fenton	164
IV.1.1.2. Tratamiento biológico: MBR	166
IV.1.2. Influencia del nivel de mineralización del pretratamiento en el desarrollo del proceso biológico en MBR.....	172

IV.1.2.1.	Tratamiento foto-Fenton: nivel de mineralización	174
IV.1.2.2.	Tratamiento biológico: MBR	176
IV.1.3.	Predicción del tiempo de residencia adecuado en MBR mediante Oxitop®	182
IV.1.4.	Evaluación económica del proceso combinado foto-Fenton/MBR.....	190
IV.1.4.1.	Evaluación económica de los procesos individuales.....	191
IV.1.4.1.1.	Proceso foto-Fenton.....	191
IV.1.4.1.2.	Proceso biológico en MBR.....	193
IV.1.4.2.	Desarrollo del proceso combinado	195
IV.1.4.3.	Análisis económico	198
IV.1.4.4.	Efectos del escalado en los costes totales	202
IV.2	Modelado del proceso foto-Fenton para el escalado de plantas de tratamiento	204
IV.2.1.	Modelado del proceso foto-Fenton para la predicción de la mineralización de la materia orgánica, consumo de peróxido de hidrógeno y evolución de oxígeno disuelto....	204
IV.2.1.1.	Resultados experimentales	205
IV.2.1.1.1.	Efecto de las variables de proceso en la cinética de degradación de materia orgánica.....	206
IV.2.1.1.2.	Efecto de las variables del proceso sobre la velocidad de reacción del peróxido de hidrógeno.....	209
IV.2.1.2.	Modelado del proceso foto-Fenton	211
IV.2.2.	Efecto de las variables ambientales en el diseño de plantas para el tratamiento foto-Fenton	223
IV.2.2.1.	Efecto de la temperatura y la radiación UV en el desarrollo del proceso foto-Fenton.....	224
IV.2.2.2	Modelado del proceso foto-Fenton incluyendo el efecto de las variables ambientales.....	226
IV.2.2.3.	Aplicaciones del modelo	232
IV.2.2.4.	Escalado de plantas de tratamiento.....	235
IV.2.2.5.	Evaluación de la capacidad de tratamiento de plantas para el proceso foto-Fenton solar.	238
IV.3.	Modelado del proceso foto-Fenton para el diseño de fotorreactores	240
IV.3.1.	Resultados experimentales.	241
IV.3.2.	Campo de radiación, LVRPA y VRPA.....	244
IV.3.3.	Modificaciones del modelo foto-Fenton.....	247
IV.3.4.	Modelado de la serie experimental con distintas relaciones volumen iluminado-volumen total.	249
IV.3.5.	Modelado de la serie experimental con pirimetanil.	252

Capítulo V: Conclusiones.....	258
Glosario.....	263
Referencias	270
Publicaciones.....	298

Índice de figuras

Figura 1.1. Clasificación de los tratamientos de aguas residuales más habituales.....	45
Figura 1.2. Clasificación de las industrias en función del tipo de vertido de aguas residuales que generan.	50
Figura 1.3. Configuraciones de los MBR: (a) módulo externo de membranas, (b) membranas sumergidas.	51
Figura 1.4. Número total de documentos encontrados vía ‘Scopus’ relacionados con el tratamiento de aguas residuales industriales por año tanto a escala piloto como escala industrial, desde 1994 hasta la actualidad.....	54
Figura 1.5. Residuos de aceites y lubricantes de vehículos en su procesado y fabricación.....	55
Figura 1.6. Procesado de tintado a la izquierda, vertido de residuos de industria textil a la derecha.....	57
Figura 1.7. Recorrido de los fotones en un CPC estando el sol situado en el cénit.	71
Figura 1.8 Esquema para la selección del tratamiento adecuado en las aguas residuales industriales.....	75
Figura 1.9. Esquema del comportamiento general de un sistema.	78
Figura 1.10. Clasificación de los modelos más utilizados en fotocátalisis atendiendo al tipo de ecuaciones que lo componen.	80
Figura 1.11. Ruta de degradación genérica basada en parámetros de contaminación globales (COD, DQO, etc.) para el fenol (A, fenol, B, posibles intermedios, C, CO ₂ + H ₂ O).....	93
Figura 3.1. Montaje del MBR de 4.5 L.....	136
Figura 3.2. Estructura del cartucho de membrana Kubota® tipo 203.....	136
Figura 3.3. Descripción gráfica del sistema MBR de membrana plana de 4.5 L.	137
Figura 3.4. Fotografías de la planta piloto FOTOBIOX.....	139
Figura 3.5. Diagrama de flujo de la planta piloto FOTOBIOX.	140
Figura 3.6. Diagrama de flujo de la planta CADOX.....	140
Figura 3.7. Fotorreactor CADOX.....	141
Figura 3.8. Diagrama de flujo del sistema formado por el reactor tipo raceway y el simulador solar.....	142
Figura 3.9. Fotografías del simulador solar (izquierda) y reactor raceway (derecha).	143
Figura 3.10. Equipo utilizado para la determinación de CT, CIT, COT y NT.....	143
Figura 3.11. Fotografía del UPLC utilizado para el seguimiento de la concentración de los principios activos de los contaminantes.	145
Figura 3.12. Equipo Oxitop® utilizado para la medida de la DBO.	146
Figura 3.13. Kit para la determinación de la DQO.....	148
Figura 3.14. Fotografía del espectrofotómetro Hach Lange DR 5000.....	148

Figura 3.15. Comparación de las medidas de radiación UV obtenidas mediante los diferentes radiómetros.....	153
Figura 3.16. Procedimiento de búsqueda de parámetros mediante escaneo secuencial.	156
Figura 3.17. Procedimiento de búsqueda de parámetros mediante el método Monte Carlo.	158
Figura 3.18. Herramienta de optimización del software MATLAB®	159
Figura 4.1. Eliminación de COD, consumo acumulado de peróxido de hidrógeno y oxidación de principios activos en el ensayo por foto-Fenton con la mezcla de 5 plaguicidas a 200 mg L ⁻¹ de concentración inicial de COD.	165
Figura 4.2. Evolución de COD, sólidos volátiles en suspensión (SVS), sólidos totales (ST) y turbidez durante la operación del MBR alimentado con agua residual sintética (etapa 1).	167
Figura 4.3. Evolución del COD en el efluente del MBR durante la transición entre las etapas 1 (agua residual sintética) y 2 (agua residual sintéticas + plaguicidas fototratados).	168
Figura 4.4. Evolución del COD en el efluente del MBR durante la transición entre las etapas 3 (agua residual sintética) y 4 (plaguicidas fototratados).....	170
Figura 4.5. Curva de degradación de COD, concentración de los principios activos de los plaguicidas comerciales y consumo de peróxido de hidrógeno durante el tratamiento foto-Fenton.	175
Figura 4.6. Comparación de los tiempos normalizados y consumos de peróxido de hidrógeno.	175
Figura 4.7. Evolución de la concentración de COD en el efluente para un tiempo de residencia hidráulico de 32.2 h.....	177
Figura 4.8. Evolución de la concentración de COD y NT durante la aplicación de distintos tiempos de residencia hidráulicos para el agua fototratada hasta el 57% de mineralización..	178
Figura 4.9. Evolución de la concentración de COD y NT durante la aplicación de distintos tiempos de residencia hidráulicos para el agua fototratada hasta el 40% de mineralización..	181
Figura 4.10. Cálculo del tiempo óptimo de residencia hidráulico mediante la representación gráfica de los parámetros α y β , para el agua fototratada hasta el 57% de mineralización.....	184
Figura 4.11. Cálculo del tiempo óptimo de residencia hidráulico mediante la representación gráfica de los parámetros α y β , para el agua fototratada hasta el 40% de mineralización.....	184
Figura 4.12. Comparación de las curvas de DBO entre el 57% y el 40% de mineralización con los FM ratios característicos de cada tiempo de residencia hidráulico.....	187
Figura 4.13. Cálculo del tiempo óptimo de residencia hidráulico mediante la representación gráfica de los parámetros α' y β' , para el agua fototratada hasta el 57% de mineralización...	189
Figura 4.14. Cálculo del tiempo óptimo de residencia hidráulico mediante la representación gráfica de los parámetros α' y β' , para el agua fototratada hasta el 40% de mineralización...	189
Figura 4.15. Desarrollo del proceso foto-Fenton hasta alcanzar el 40% de mineralización (a) y tratamiento posterior del efluente del pretratamiento en MBR (b).	197
Figura 4.16. Costes totales del proceso combinado para el tratamiento de 10 m ³ d ⁻¹ en función de la carga contaminante.....	200

Figura 4.17. Desglose de los costes del proceso foto-Fenton para las distintas condiciones experimentales utilizadas.....	202
Figura 4.18. Efecto del escalado en los costes totales para el foto-Fenton (a) y el tratamiento biológico en MBR (b).....	203
Figura 4.19. Perfiles de degradación de COD para la serie experimental donde se varió la irradiancia.....	207
Figura 4.20. Perfiles de degradación de COD para la serie experimental donde se varió la concentración de hierro.....	207
Figura 4.21. Perfiles de degradación de COD para la serie experimental donde se varió la concentración de peróxido de hidrógeno.....	208
Figura 4.22. Perfiles de mineralización para la serie experimental donde se varió la concentración de COD.....	208
Figura 4.23. Evolución de la concentración de H ₂ O ₂ para la serie experimental donde se varió la irradiancia.....	209
Figura 4.24. Evolución de la concentración de H ₂ O ₂ para la serie experimental donde se varió la concentración de hierro.....	210
Figura 4.25. Evolución de la concentración de H ₂ O ₂ para la serie experimental donde se varió la concentración de peróxido de hidrógeno.....	210
Figura 4.26. Evolución de la concentración de H ₂ O ₂ para la serie experimental donde se varió la concentración de COD.....	211
Figura 4.27. Esquema de reacción propuesto.....	212
Figura 4.28. Perfiles experimental (puntos) y simulado (líneas) para el experimento desarrollado con las siguientes condiciones iniciales: 0.14 mM Fe; 35.3 mM H ₂ O ₂ ; 8.33 mM COD y 32 W m ⁻² de irradiancia.	216
Figura 4.29. Perfiles experimental (puntos) y simulado (líneas) para el experimento desarrollado con las siguientes condiciones iniciales: 0.35 mM Fe; 35.3 mM H ₂ O ₂ ; 8.33 mM COD y 19 W m ⁻² de irradiancia.	217
Figura 4.30. Perfiles experimental (puntos) y simulado (líneas) para el experimento desarrollado con las siguientes condiciones iniciales: 0.35 mM Fe; 8.82 mM H ₂ O ₂ ; 8.33 mM COD y 32 W m ⁻² de irradiancia.	218
Figura 4.31. Perfiles experimental (puntos) y simulado (líneas) para el experimento desarrollado con las siguientes condiciones iniciales: 0.35 mM Fe; 8.82 mM H ₂ O ₂ ; 8.33 mM COD y 46 W m ⁻² de irradiancia.	218
Figura 4.32. Perfiles experimental (puntos) y simulado (líneas) para el experimento desarrollado con las siguientes condiciones iniciales: 0.44 mM Fe; 8.82 mM H ₂ O ₂ ; 8.33 mM COD y 32 W m ⁻² de irradiancia.	219
Figura 4.33. Perfiles para los experimentos en planta piloto: (a) consumo de peróxido de hidrógeno; (b) concentración de oxígeno disuelto; (c) eliminación de COD y (d) concentración total de hierro. Valores experimentales (puntos), calibración con paracetamol (líneas), recalibración para la mezcla de plaguicidas (líneas con guiones).....	220

Figura 4.34. Estudio de simulación de los perfiles del foto-Fenton ante cambios en la concentración de peróxido de hidrógeno e irradiancia.....	222
Figura 4.35. Perfiles de mineralización de COD, consumo de peróxido de hidrógeno y evolución de oxígeno disuelto para los experimentos llevados a cabo a 18 W m^{-2} y distintas temperaturas.	225
Figura 4.36. Perfiles de mineralización de COD, consumo de peróxido de hidrógeno y evolución de oxígeno disuelto para los experimentos llevados a cabo a 15°C y distintos niveles de radiación UV.....	226
Figura 4.37. Esquema de reacción propuesto del proceso foto-Fenton.....	227
Figura 4.38. Perfiles experimentales (•) y simulados (-) para los experimentos llevados a cabo en simulador solar a 35°C y 18 W m^{-2} de radiación UV.....	229
Figura 4.39. Perfiles experimentales (•) y simulados (-) para un experimento en exterior sin control de temperatura.....	231
Figura 4.40. Perfiles experimentales (•) y simulados (-) para un experimento en exterior con control de temperatura.....	232
Figura 4.41. Condiciones ambientales medias y Q_{UV} necesario para mineralizar el 75% de la concentración de COD.....	234
Figura 4.42. Área de colectores necesaria en base al cálculo medio mensual o anual.	237
Figura 4.43. Tiempo medio de operación necesario para alcanzar el objetivo de mineralización impuesto, disponibilidad de sol, capacidad de tratamiento deseada y capacidad de tratamiento predicha por el modelo.....	239
Figura 4.44. Ensayos de degradación de agua contaminada con paracetamol utilizando una concentración inicial de peróxido de hidrógeno de 26.47 mM.	242
Figura 4.45. Ensayos de degradación de agua contaminada con paracetamol utilizando una concentración inicial de peróxido de hidrógeno de 17.65 mM.	243
Figura 4.46. Ensayos de degradación de agua contaminada con pirimetanil a distintas irradiancias.	244
Figura 4.47. Comparación de los espectros de absorbancia de una disolución ácida de Fe(III) y las muestras de un ensayo foto-Fenton a distintas intensidades de tratamiento.	247
Figura 4.48. Comparación entre los resultados experimentales y las predicciones del modelo para el ensayo con un 65% de volumen iluminado y 26.47 mM de H_2O_2	251
Figura 4.49. Comparación entre los resultados experimentales y las predicciones del modelo para el ensayo con un 30% de volumen iluminado y 26.47 mM de H_2O_2	251
Figura 4.50. Comparación entre los resultados experimentales y las predicciones del modelo para el ensayo con un 30% de volumen iluminado y 17.65 mM de H_2O_2	252
Figura 4.51. Comparación entre los resultados experimentales y las predicciones del modelo para el ensayo bajo una irradiancia de 32 W m^{-2}	253
Figura 4.52. Comparación entre los resultados experimentales y las predicciones del modelo para el ensayo bajo una irradiancia de 18 W m^{-2}	254

Figura 4.53. Comparación entre los resultados experimentales y las predicciones del modelo para el ensayo bajo una irradiancia de 4 W m^{-2} 254

Índice de tablas

Tabla 1.1. Contaminantes de importancia en el tratamiento de las aguas residuales	42
Tabla 1.2. Descripción general de los principales PAO.	63
Tabla 3.1. Medio mineral y metales traza adicionados en los ensayos con fangos activos.	154
Tabla 4.1. Condiciones de operación en el MBR.....	167
Tabla 4.2. Valores medios alcanzados durante los estados estacionarios de las distintas etapas.	171
Tabla 4.3. Valores de las principales variables obtenidas tras los correspondientes tratamientos en el MBR.	179
Tabla 4.4. Resumen de las condiciones de operación y precios de los factores considerados.	193
Tabla 4.5. Resultados obtenidos mediante el proceso combinado foto-Fenton/MBR para todas las condiciones ensayadas.	196
Tabla 4.6. Principales parámetros de diseño y requerimientos energéticos de los procesos individuales para todas las condiciones de operación ensayadas.	199
Tabla 4.7. Condiciones experimentales para todos los ensayos.....	205
Tabla 4.8. Cinética propuesta del modelo.	213
Tabla 4.9. Balances de materia a los distintos componentes del modelo.....	214
Tabla 4.10. Resultados de la calibración del modelo.	216
Tabla 4.11. Parámetros ajustados a la ecuación tipo Arrhenius y constantes cinéticas del modelo obtenidas para los experimentos en exterior a 27 y 40°C.....	230
Tabla 4.12. Series experimentales para los ensayos con paracetamol y pirimetanil.	241
Tabla 4.13. Reacciones, expresiones cinéticas y balances de materia del modelo tras las modificaciones propuestas.	249
Tabla 4.14. Parámetros obtenidos tras el ajuste para los experimentos con distintos volúmenes iluminados.....	250
Tabla 4.15. Parámetros obtenidos tras el ajuste para los experimentos con pirimetanil a distintas irradiancias.	255

RESUMEN



Resumen

Las aguas residuales industriales presentan una alta variabilidad en sus características, tanto de forma cualitativa como cuantitativa, dependiendo del tipo de industria que las genera e incluso dentro de un mismo tipo de industria. Sin embargo, la gran mayoría de ellas presenta un problema común: la presencia de contaminantes tóxicos y persistentes. Estos compuestos se caracterizan por no ser eliminados mediante los tratamientos convencionales de aguas residuales y como consecuencia, la búsqueda de nuevas tecnologías capaces de dar solución a este problema ha centrado la actividad de numerosos investigadores hasta el día de hoy.

Ha sido ampliamente demostrado que los procesos avanzados de oxidación (PAO) son tratamientos efectivos para la eliminación de un amplio número de contaminantes biorrecalcitrantes, al generar radicales altamente oxidantes que atacan los distintos compuestos presentes de manera inespecífica. Además, bajo las condiciones adecuadas pueden mineralizar la materia orgánica en grandes proporciones. Aunque técnicamente viables, presentan la desventaja de tener costes relativamente altos, sobre todo si la mineralización alcanzada es muy alta. Estos costes se deben principalmente al gasto energético, consumo de reactivos y la necesidad de reactores más o menos complejos.

Se han propuesto distintas medidas para reducir los costes asociados a los PAO aunque, entre ellas, probablemente las más habituales son la utilización de aquellos procesos capaces de hacer uso de la energía solar y el acoplamiento de un PAO y un tratamiento biológico. Esta última opción, se basa en la mineralización parcial de las aguas residuales con el consiguiente aumento de biodegradabilidad y disminución de toxicidad ya que los contaminantes son eliminados. De forma general, el uso del PAO se intenta limitar a la eliminación de los contaminantes persistentes y sus posibles intermedios tóxicos y el del tratamiento biológico, con un coste mucho menor, a la eliminación de la fracción biodegradable del agua residual.

A pesar de los esfuerzos realizados para aumentar la competitividad de este tipo de tratamiento integrado, la realidad es que sus aplicaciones a nivel industrial son escasas y continúa siendo básica la búsqueda de nuevas opciones, estrategias de operación o herramientas que disminuyan los costes globales y faciliten su implantación.

Durante esta tesis se ha estudiado la aplicación de un tratamiento integrado de oxidación, el proceso foto-Fenton, seguido de oxidación biológica en biorreactor de membrana (conocido por sus siglas inglesas, MBR) para la descontaminación de aguas residuales industriales. La elección del proceso foto-Fenton se basó en su compatibilidad con la utilización de la energía solar y su elevada eficacia en la eliminación de contaminantes. Por otra parte, la alta capacidad de tratamiento junto con la elevada calidad de los efluentes obtenidos al llevarse a cabo de forma simultánea un proceso de oxidación biológica y una microfiltración fueron las características principales que llevaron a la selección del MBR. Además, cabe destacar que la información disponible sobre la integración de estos dos tratamientos es limitada a pesar de ser una alternativa atractiva por representar una posibilidad real de reutilización del efluente generado.

En un primer lugar, se llevó a cabo la comprobación de la viabilidad del proceso combinado utilizando como agua residual industrial modelo una mezcla de cinco plaguicidas comerciales (Vydate®, Metomur®, Couraze®, Ditimur-40® y Scala®) cuyos principios activos pertenecen a familias diversas (organofosforados, carbamatos, pirimidinas y organoclorados). Así, se procedió al tratamiento por foto-Fenton del agua residual industrial sintética partiendo de una concentración de carbono orgánico total (COD) de 200 mg L⁻¹ (40 mg L⁻¹ de cada uno de los contaminantes) hasta alcanzar un 34% de mineralización. Este nivel de pretratamiento fue seleccionado, al determinarse, en estudios previos realizados por este mismo grupo de investigación, como el punto óptimo de acoplamiento entre el proceso foto-Fenton y una oxidación biológica en reactor biológico secuencial (SBR). Finalmente, se llevó a cabo la oxidación biológica del agua fototratada en MBR, en primer lugar, adicionando una fuente de carbono biodegradable externa (agua residual urbana sintética) y posteriormente, sin adición alguna. Las eficiencias de degradación de COD alcanzadas fueron del 95.2% y 94.1%, respectivamente demostrando la viabilidad del tratamiento.

Puesto que los MBR, por sus características, permiten tratar aguas de mayor toxicidad y menor biodegradabilidad respecto a los tratamientos convencionales, los siguientes ensayos se centraron en determinar si el uso de este tipo de biorreactor permite disminuir la intensidad de pretratamiento necesaria. Así, para una concentración inicial de 500 mg L⁻¹ de COD de la mezcla de plaguicidas (100 mg L⁻¹ de cada uno de ellos) se comprobó la viabilidad del tratamiento combinado para dos porcentajes distintos de mineralización por foto-Fenton, siendo el primero de ellos la degradación mínima necesaria para alcanzar la completa eliminación de los principios activos de los distintos plaguicidas (40%) y el segundo, el punto de acoplamiento óptimo cuando se utiliza un SBR como reactor biológico (57%). Tras demostrar que

ambas opciones eran factibles, se determinó la capacidad máxima de tratamiento del sistema para cada una de ellas sin encontrar diferencias apreciables en términos de tiempo de residencia hidráulico (TRH) mínimo aplicable (10.6 h para las dos intensidades de pretratamiento) y consumo de carbono ($83.4 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ para el 57% y $88.8 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ para el 40%). Con estos resultados se dedujo que, al utilizar un MBR para la oxidación biológica, es posible limitar el pretratamiento por foto-Fenton a la eliminación de los principios activos.

La determinación de la capacidad máxima de tratamiento del MBR resultó una tarea costosa desde el punto de vista temporal y operacional. Por ello, se decidió desarrollar una metodología de predicción basada en una medida rápida como son las curvas de demanda biológica de oxígeno (DBO) obtenidas mediante Oxitop®, al reproducir los distintos valores de la relación alimento-microorganismo correspondientes de cada uno de los distintos TRH aplicados en la experimentación anterior.

A continuación, se llevó a cabo una evaluación económica de los tratamientos integrados foto-Fenton/MBR estudiando el efecto de la carga contaminante y el escalado sobre los costes globales del proceso. El análisis reveló que los gastos más importantes recaen sobre el consumo de reactivos, el consumo energético y la construcción del fotorreactor del proceso fotocatalítico. Por tanto, se decide desarrollar un modelo semiempírico del tratamiento foto-Fenton aplicable al control del proceso (dosificación de peróxido de hidrógeno basada en la evolución del oxígeno disuelto), escalado de plantas de tratamiento y diseño de fotorreactores que permita optimizar los aspectos críticos del proceso integrado.

La primera etapa del trabajo de modelado fue establecer un esquema de reacción simple, con un número de parámetros limitado, capaz de predecir la mineralización de COD, consumo de peróxido y evolución de oxígeno disuelto del sistema. El modelo propuesto asume nueve reacciones y ocho componentes o estados: Fe(II) y Fe(III), H_2O_2 , radicales cualquiera su forma, oxígeno disuelto y tres estados de la materia orgánica (compuesto original y dos tipos de compuestos parcialmente oxidados). Para la validación del modelo se llevó a cabo un plan experimental (en simulador solar, reactor tipo raceway y usando paracetamol como contaminante modelo) donde, partiendo de unas condiciones de referencia (8.33 mM de COD, 0.35 mM de Fe, 35.3 mM de H_2O_2 y 32 W m^{-2} de irradiancia) se estudiaron, uno a uno, los efectos de la radiación UV incidente ($13\text{-}46 \text{ W m}^{-2}$), la concentración inicial de COD (4.16-25 mM), la concentración inicial de H_2O_2 (8.82-44.1 mM) y la concentración de Fe

(0.09-0.45 mM). Tras la identificación de los parámetros del modelo, se estudió el ajuste de las predicciones a los datos experimentales, encontrando que las simulaciones de COD y H₂O₂ eran aceptables. En lo referente a las curvas de oxígeno disuelto, el modelo presentaba ciertas desviaciones aunque predecía correctamente el máximo de la curva. Por tanto, el modelo propuesto era capaz de representar el desarrollo del proceso foto-Fenton y las desviaciones encontradas, podían atribuirse al amplio rango de condiciones iniciales utilizado, puesto que se debían reproducir ensayos con condiciones muy diferentes entre sí.

A partir de estas conclusiones, se decidió modelar el efecto de las variables ambientales, temperatura (15-35°C) y radiación UV (18-46 W m⁻²), sobre el proceso fotocatalítico utilizando unas condiciones iniciales de operación fijas (8.33 mM de COD, 0.35 mM de Fe y 35.3 mM de H₂O₂). Tras modificar el modelo sustituyendo cada constante cinética por una ecuación tipo Arrhenius, se procedió a la calibración del mismo a partir de una primera serie experimental en simulador solar y reactor tipo raceway (temperatura e irradiancia controladas). Finalmente, se llevó a cabo una sintonización fina del modelo a partir de ensayos en exterior en fotorreactor con colectores cilindroparabólicos compuestos (CPCs) (temperatura e irradiancia no controladas). En ambas series experimentales se utilizó paracetamol como contaminante modelo. Los ajustes mostraron una alta capacidad de predicción de la evolución de las tres variables de respuesta estudiadas (COD, H₂O₂ y oxígeno disuelto). Así, el modelo permite la predicción de la energía acumulada necesaria para alcanzar un cierto porcentaje de mineralización, siendo dicha energía el parámetro básico para el escalado de plantas según el método clásico de la energía UV acumulada (Q_{UV}). Además, a través de las simulaciones del modelo, es posible llevar a cabo una evaluación de la capacidad de tratamiento de la planta diseñada a partir de los datos medios mensuales de temperatura y radiación UV, lo que permite encontrar desviaciones y optimizar el diseño.

Finalmente, se buscó una mejora del modelo que permitiese su aplicación al diseño de fotorreactores. Hasta este punto, la interacción de la radiación UV con el modelo fue llevada a cabo considerando la medida directa de un radiómetro UV como un reactivo más en la expresión cinética correspondiente a la reducción del Fe(III) a Fe(II). Este hecho no permitía tener en cuenta la geometría del fotorreactor, por lo que se decidió modificar el modelo para incluir la velocidad volumétrica de absorción de fotones (conocida por sus siglas inglesas, VRPA). Además, en el escalado de plantas es habitual que la relación volumen iluminado-volumen total aumente al pasar de una planta piloto a una planta industrial. Dicha relación de volúmenes tiene un impacto directo sobre la cinética del tratamiento puesto que la reducción del Fe(III) a Fe(II) sólo

se da a velocidad apreciable bajo iluminación. Una vez más, se llevaron a cabo ciertas modificaciones en el modelo para incluir dicha relación de volúmenes en la cinética. La validación del modelo se realizó a partir de dos series experimentales. En la primera de ellas (en simulador solar, reactor tipo raceway y usando paracetamol como contaminante modelo) se establecieron unas condiciones iniciales de operación estrechas (8.33 mM de COD, 0.35 mM de Fe, 17.65-26.47 mM de H₂O₂ y 32 W m⁻² de irradiancia) variando el porcentaje de volumen iluminado del sistema entre el 30% y el 65%. En la segunda batería de experimentos (en simulador solar, reactor tipo raceway y usando el plaguicida Scala® como contaminante modelo) se varió la intensidad de la radiación UV (4-32 W m⁻²) para un rango fijo de condiciones iniciales (8.33 mM de COD, 0.35 mM de Fe y 35.3 mM de H₂O₂). Los ajustes del modelo fueron satisfactorios en ambos casos. El efecto del porcentaje de volumen iluminado sobre el tratamiento pudo ser contemplado con el modelo obteniéndose buenos ajustes del carbono orgánico disuelto y peróxido de hidrógeno y predicciones más que aceptables del oxígeno disuelto. La variación de irradiancia presentó ajustes aceptables aunque con ciertas desviaciones causadas, probablemente, por los comportamientos totalmente diferentes del proceso al actuar bajo limitación o exceso de radiación UV.

Los resultados globales demostraron que el sistema combinado foto-Fenton/MBR permite la descontaminación de las aguas residuales industriales generando un efluente de alta calidad. Para aumentar la competitividad del tratamiento integrado debe buscarse una mejora económica, principalmente, en el proceso fotocatalítico siendo el modelado una potente herramienta para llevar a cabo dicha mejora.

Abstract

Industrial wastewaters present a high variability in their characteristics, qualitatively and quantitatively, depending on the industry that generates them and even inside the same type on industry. Nonetheless, most of them present a common problem: the toxic and persistent pollutants presence. These compounds are characterized because they cannot be removed by wastewater conventional treatments and that is why a lot of researchers have focused their work in the search of new technologies capable of solving this important problem.

It has been widely demonstrated that advanced oxidation processes (AOPs) are effective for the removal of a high number of biorecalcitrant pollutants, as they generate hydroxyl radicals that attack all the compounds randomly. Besides, under the proper conditions, the organic matter can be mineralized in high proportions. Although technically feasible, AOPs present high costs, even more if the mineralization level needed is high. These costs can be attributed, mainly, to energy, reagents consumption and the necessity of photo-reactors fairly complex.

Different options have been described in order to minimize AOPs costs but, between them, the most commons are probably to select an AOP capable of taking advantage of solar energy and the combination of an AOP and a biological treatment. The latter, is based in wastewater partial mineralization that allows increasing biodegradability and diminishing toxicity when the pollutants are removed. In a general way, the use of the AOP is limited to the persistent pollutants and toxic intermediates removal while the biological treatment, with a lower cost, is used to remove wastewater biodegradable fraction.

In spite of the efforts done in order to increase the competitiveness of this type of coupled process, actually, its industrial application is scarce and it is still key to look for new options, operation strategies or tools that can diminish global costs.

In this thesis, the application of an integrated treatment consisting in chemical oxidation, photo-Fenton process, followed by a biological oxidation in membrane bioreactor (MBR) for industrial wastewater treatment has been studied. The photo-Fenton process was selected because of its high compatibility with solar energy and

high efficiency in pollutants removal. On the other side, the MBR was selected because of its high treatment capability and the high quality of the effluents obtained as it comprises a biological oxidation and a microfiltration. Besides, it should be highlighted that the information regarding the integration of these two processes is limited in spite of being an attractive option as it is a real possibility for water reuse.

Firstly, it was checked the viability of the combined process using as industrial wastewater model a five pesticides mixture (Vydate[®], Metomur[®], Couraze[®], Ditimur-40[®] and Scala[®]) which active ingredients belong to diverse families. Thus, in a first step, the synthetic industrial wastewater with an initial DOC concentration of 200 mg L⁻¹ (40 mg L⁻¹ of each pesticide) was treated by photo-Fenton until reaching a 34% of mineralization. This degradation percentage was selected based on the results obtained in previous studies carried out by our research group as it was determined as the optimum level when coupling the photo-Fenton process with a biological treatment in a sequential batch reactor (SBR). Finally, the biological oxidation was carried out in the MBR, in the first place, adding an external biodegradable carbon source (synthetic urban wastewater) and, subsequently, without any external addition. The DOC degradation efficiencies achieved were 95.2% and 94.1%, respectively, demonstrating the process feasibility.

The MBR use, due to its characteristics, allows treating wastewaters with higher toxicity and lower biodegradability than the conventional activated sludge process. Consequently, the next work was to determine if using this type of bioreactor allows diminishing the pretreatment intensity. Thus, for an initial concentration of 500 mg COD L⁻¹ of the same pesticide mixture used in the previous experiments (100 mg L⁻¹ of each pesticide), the MBR treatment feasibility was checked for two different mineralization percentages obtained by photo-Fenton, being the first of them the one needed to achieve the complete active ingredients removal (40%) and, the second one, the optimum coupling point when using a SBR as biological reactor (57%). After demonstrating that both options were possible, the maximum treatment capability of the system for each one of them was determined, finding no significant differences in terms of minimum hydraulic retention time applicable (8 h in both cases) and carbon consumption (83.4 mg L⁻¹ h⁻¹ for the 57 and 88.8 mg L⁻¹ h⁻¹ for the 40%). Based on these results, it was concluded that, when using a MBR for the biological oxidation, it is possible to reduce the use of the photo-Fenton treatment to the active ingredients removal.

As the determination of the MBR maximum treatment capability resulted in a hard task from the operational and temporal point of view, it was decided to develop a prediction methodology based on a rapid measurement as the biological oxygen demand (BOD) curves (obtained by Oxitop®). These measurements were obtained under different conditions reproducing the food to microorganisms ratios (F/M ratios) corresponding to each one of the hydraulic retention times used in the previous assays.

Next, an economic evaluation of the integrated process photo-Fenton/MBR was carried out studying the effect of pollutant load and scaling effects. The analysis showed that main cost can be attributed to reagents consumption, energy requirements (photocatalytic process) and photo-reactor construction. Consequently, it was decided to develop a semi-empirical photo-Fenton model applicable to process control (hydrogen peroxide dosage based on dissolved oxygen evolution), treatment plant scaling-up and photo-reactors design, so that critical points of the integrated process could be optimized.

The first step of the modelling work was to establish a simple reaction scheme, with a limited parameter number, able to predict COD mineralization, hydrogen peroxide consumption and dissolved oxygen evolution. The proposed model assumed nine reactions and eight states: Fe(II) and Fe(III), radicals (whatever their form), dissolved oxygen and three states of organic matter representing the original compound and two types of partially oxidized compounds). For model validation an experimental plan was carried out (in a solar box, raceway reactor and using paracetamol as model pollutant) where, from reference conditions (8.33 mM COD, 0.35 mM Fe, 35.3 mM de H₂O₂ and 32 W m⁻² of irradiance) the effects of UV radiation (13-46 W m⁻²), initial COD concentration (4.16-25 mM), initial H₂O₂ concentration (8.82-44.1 mM) and Fe concentration (0.09-0.45 mM) were studied. After model parameters identification, the correlation between predictions and experimental data was studied finding that COD and H₂O₂ simulations were acceptable. Regarding dissolved oxygen curves, the model presented some deviations although the curve maximum was positively predicted. Therefore, the model was able to represent photo-Fenton process behaviour and the deviations found could be attributed to the wide range of initial conditions used.

From these conclusions, it was decided to model the effect of ambient conditions, temperature (16-35°C) and UV radiation (18-46 W m⁻²), over the photocatalytic process using fixed initial conditions (8.33 mM COD, 0.35 mM Fe, 35.3

mM de H₂O₂). After modifying the model substituting each kinetic constant with an Arrhenius type equation, the model calibration was carried out in solar box and raceway reactor (controlled temperature and irradiance). Finally, a model fine tuning was done with outdoor assays in photo-reactor with CPCs (uncontrolled temperature and irradiance). In both experimental series paracetamol was used as model pollutant. The predictions showed a high model prediction capacity for the evolution of the three studied variables (COD, H₂O₂ and dissolved oxygen). In this way, the model allows predicting the accumulated energy needed to reach a concrete mineralization percentage, being this energy a key parameter in plants scaling-up based on the classic Q_{UV} method. Besides, through model simulations, it is possible to study the designed plant treatment capacity using monthly average values of temperature and UV radiation of plant location, which makes able to find deviations and optimizing the design.

Finally, some modifications were done in the model so that it could be used for photo-reactors design. Until this point, the UV radiation interaction with the model was carried out considering the direct measurement obtained with an UV radiometer as another reagent in the kinetic expression corresponding with Fe(III) reduction to Fe(II). Consequently, reactor geometry could not be taken into account. Thus, the volumetric rate of photon absorption (VRPA) was included in the model for its improvement. In addition, it is usual that, in plants scaling-up, illuminated volume-total volume ratio increases from pilot plant to industrial scale and this ratio has a direct impact over treatment kinetics, as Fe(III) reduction to Fe(II) can be only carried out, at least with a significant rate, under illumination. Once again some modifications were applied in the model to include this volumes ratio. Model validation was done with two experimental series. In the first one (in solar box, raceway reactor and using paracetamol as model pollutant) some initial conditions were established (8.33 mM COD, 0.35 mM Fe, 17.65-26.47 mM H₂O₂ and 32 W m⁻² of irradiance) varying the system illuminated volume between 30% and 65%. In the second experiments battery (in solar box, raceway reactor and using the pesticide Scada[®] as model pollutant) the UV radiation intensity was varied (4-32 W m⁻²) for a fixed range of initial conditions (8.33 mM COD, 0.35 mM Fe, 35.3 mM H₂O₂). Model fittings were satisfactory in both cases. The effect of illuminated volume percentage over the treatment could be contemplated with the model obtaining good COD and H₂O₂ fittings as well as more than acceptable dissolved oxygen predictions. Irradiance variations presented also acceptable predictions although some deviations were observed caused, probably, by the completely different process behaviours when working under UV radiation excess or limitation.

Global results demonstrated that the combined system photo-Fenton/MBR allows treating industrial wastewater generating a high quality effluent. In order to improve integrated process competitiveness, an economic improvement is needed, mainly, in the photocatalytic process, being photo-Fenton modelling a powerful tool to carry it out.

PRESENTACIÓN



Presentación

El trabajo de investigación que se presenta en esta memoria de tesis doctoral se enmarca dentro del Proyecto de Excelencia ‘Sistema acoplado de depuración biológica en biorreactores de membrana y fotocátalisis solar mediante foto-Fenton para el tratamiento de aguas con tóxicos persistentes y no biodegradables’ (FOTOMEM, referencia RNM-3772). Dicho proyecto, perteneciente a la convocatoria de 2008, fue financiado por la Junta de Andalucía y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER), concediéndosele un presupuesto total de 291923.60 € y ha sido desarrollado por el grupo de investigación de la Universidad de Almería (UAL) ‘Ingeniería de bioprocesos y tecnologías del agua’ en colaboración con el grupo de investigación de la Plataforma Solar de Almería (PSA) ‘Unidad de tratamientos solares del agua’ (TSA). El proyecto ha finalizado en el presente año, 2013.

Al doctorando, perteneciente al grupo de investigación de la UAL, le fue concedida una beca de formación de personal investigador (FPI) asociada al proyecto FOTOMEM durante el periodo comprendido entre Septiembre 2009 y Agosto 2013. La mayor parte del trabajo realizado se ha desarrollado en el ‘Centro de Investigación en Energía Solar’ (CIESOL), centro mixto UAL-CIEMAT. Sin embargo, fruto de la colaboración con la PSA, ciertas tareas fueron llevadas a cabo en sus instalaciones así como en la Universidad de Loughborough, donde el doctorando realizó una estancia desde Febrero 2013 hasta Mayo 2013 bajo la supervisión del profesor D. Gianluca Li-Puma.

Como requisito para acceder al periodo de investigación tutelada, el doctorando superó el “Máster en Informática Industrial” de la Universidad de Almería. Para la consecución final del título, se llevó a cabo el Proyecto Fin de Máster ‘Modelado del proceso foto-Fenton’, el cual obtuvo la calificación de Sobresaliente.

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN



Capítulo I: Introducción

I.1. Agua y medioambiente

I.1.1. La crisis mundial del agua

La escasez de agua es el resultado de un desequilibrio prolongado entre la disponibilidad y el uso del recurso. El concepto de escasez es relativo y, en realidad, puede ocurrir a cualquier nivel. La escasez puede ser simplemente una construcción social (entiéndase costumbres de uso, expectativas, etc.) o una consecuencia más real motivada por la alteración en la disponibilidad o, simplemente, la imposibilidad de acceso al recurso. Son muchas las causas que la provocan, por ejemplo, la contaminación de las aguas de pozo y superficiales debida a vertidos incontrolados o a una mala gestión de las aguas residuales, la competitividad, el incesante incremento de la población o, incluso, los conflictos desde regionales hasta internacionales. Afortunadamente, la mayor parte de estas causas son remediabiles o, como mínimo, aliviabiles. Desgraciadamente, mientras la mayoría del primer mundo es ajeno a este hecho, la desertificación se cobra sus víctimas. La falta de agua conlleva pobreza, especialmente en el tercer mundo, donde la agricultura juega un papel fundamental en la supervivencia. La degradación del suelo ha provocado, a día de hoy, una migración masiva forzando a pueblos enteros a abandonar sus casas para trasladarse a las grandes ciudades. Según explica la 'Organización de las Naciones Unidas' en un informe publicado en 2007, cerca de 50 millones de personas habrán estado en peligro de desplazamiento forzoso antes de finalizar el periodo comprendido entre 2007 y 2017, para que sirva de ejemplo, el equivalente a toda la población española (United Nations, 2009). En todo caso, no solo debemos hablar de problemas de disponibilidad, sino a su vez de calidad. La 'Organización Mundial de la Salud' (OMS) publicaba en 2008 un dato demoledor, más de 900 millones de personas en el mundo consumían agua hasta esa fecha directamente de la fuente, sin mejora alguna (OMS, 2008). No debe sorprendernos por tanto, que las enfermedades gastrointestinales (infecciones víricas) que en el primer mundo no son causa de muerte, sean la segunda causa de mortalidad en el mundo. Así, se estima que 1.5 millones de niños menores de 5 años mueren anualmente a raíz de este problema siendo alrededor de 2200 millones de personas en el mundo las que fallecen como consecuencia de enfermedades relacionadas con la falta de agua potable, saneamiento inadecuado e insalubridad.

Estos datos no pretenden dar un punto de vista negativo de lo que ya se conoce como crisis mundial del agua, sino demostrar la gravedad del problema. Lejos de ser pesimistas, la realidad es que numerosas organizaciones se centran en revertir la

situación y son muchos los progresos que se han llevado a cabo en esta materia. Desde la adopción de los 'Objetivos de Desarrollo del Milenio' (ODM), los esfuerzos para llevar agua potable a las poblaciones más desatendidas han dado sus frutos. En el periodo comprendido entre 1990-2008, 1.100 millones de personas en áreas urbanas y 723 millones en áreas rurales, obtuvieron acceso a agua con calidad suficiente para su consumo. Así, el objetivo establecido en el 'ODM 7c' de reducir a la mitad el porcentaje de personas con acceso sostenido a agua potable y saneamiento fue alcanzado en 2010 cuando su fecha límite era 2015.

Es fundamental, por tanto, concienciarse sobre la importancia de las acciones que se deben llevar a cabo para afrontar este problema. A nivel internacional, será necesaria una estrecha cooperación en las políticas del agua que luchen contra la contaminación, así como negociación y diálogo para la optimización del uso del recurso y la disponibilidad global. A nivel nacional, políticos y gobernantes, deberán conseguir la adaptación del consumo a las nuevas condiciones y buscar un uso competitivo, a la vez que justo y equitativo del mismo, mientras que, a nivel local, es sin duda fundamental conseguir un mejor uso del recurso que conlleve una mejora en la productividad y sostenibilidad.

Así, preservar los recursos hídricos se antoja un aspecto fundamental en los años venideros, donde la lucha contra la contaminación de las aguas jugará un papel de suma importancia.

I.1.2. La contaminación de las aguas

La fracción líquida de residuos generada por cualquier comunidad o actividad se conoce como agua residual y es, esencialmente, el agua que se desprende una vez contaminada tras su utilización. La acumulación y estancamiento de agua residual conlleva importantes problemas que van, desde la generación de gases malolientes por la descomposición de la materia orgánica que puede contener el agua, hasta la difusión de enfermedades como consecuencia de la presencia de microorganismos patógenos.

Así, las aguas residuales generadas deben ser conducidas en última instancia a cuerpos de agua receptores o, incluso, al mismo terreno. La compleja pregunta sobre qué contaminantes deben ser tratados y a qué nivel, requerirá de una respuesta

específica en cada caso concreto. Por tanto, será extremadamente importante analizar las condiciones y necesidades de cada situación y aplicar los conocimientos científicos para la resolución del problema, sin olvidar respetar la legislación y las normas reguladoras de la calidad del agua pertinentes.

Aunque la captación y drenaje de las aguas pluviales data de tiempos realmente antiguos, la recogida de las aguas residuales no aparece hasta principios del siglo XIX y su tratamiento a principios del siglo XX. El desarrollo de la teoría del germen desarrollada por Koch y Pasteur (mitad del siglo XIX) marcó el inicio de una nueva era en el campo del saneamiento puesto que, hasta entonces, se había profundizado poco en la relación entre contaminación y enfermedades.

La composición de los caudales de aguas residuales de una comunidad depende del tipo de sistema de recogida empleado y puede incluir los siguientes componentes (Metcalf y Eddy, 2006):

- ✓ *Aguas residuales domésticas*: procedentes de zonas residenciales o instalaciones comerciales, públicas y/o similares.
- ✓ *Aguas industriales*: agua residual en la que predominan vertidos industriales.
- ✓ *Infiltración y aportaciones incontroladas*: agua que entra tanto directa, como indirectamente en la red de alcantarillado.
- ✓ *Aguas pluviales*: Agua proveniente de la escorrentía superficial.

I.1.3. Tipos de contaminación en las aguas

El conocimiento de la naturaleza del agua residual es básico a la hora de plantear el proyecto y explotación de las instalaciones de recogida, tratamiento y evacuación de las aguas residuales así como para el control de la calidad medioambiental.

Las aguas residuales se caracterizan por su composición física, química y biológica. En la Tabla 1.1 se describen los principales contaminantes de interés en referencia al tratamiento de las aguas residuales (Metcalf y Eddy, 2006). Las normas que regulan la depuración de dichas aguas normalmente se basan en la eliminación de materia orgánica, sólidos en suspensión y patógenos. Cuando el objetivo final es la reutilización del agua, las normativas tienden a ser mucho más exigentes atendiendo

igualmente a la eliminación de compuestos orgánicos refractarios, metales pesados y, en ciertos casos, incluso sólidos inorgánicos disueltos.

Tabla 1.1. Contaminantes de importancia en el tratamiento de las aguas residuales

Contaminantes	Justificación de su eliminación
Sólidos en suspensión y sedimentos	Pueden dar lugar al desarrollo de depósitos de fango y condiciones anaerobias cuando se vierte el agua al entorno acuático, dificultando la actividad fotosintética de las plantas acuáticas.
Materia orgánica	Si el agua se descarga al entorno sin tratar, su estabilización puede llevar al agotamiento de los recursos naturales de oxígeno y al desarrollo de condiciones sépticas.
Patógenos	Tales como bacterias, virus, protozoos y gusanos helmintos que provocan la transmisión de enfermedades contagiosas.
Nutrientes	Tanto el nitrógeno como el fósforo, junto con el carbono, son nutrientes esenciales para el crecimiento. Cuando se vierten al entorno acuático, estos nutrientes pueden favorecer el crecimiento de una vida acuática no deseada.
Contaminantes prioritarios	Contaminantes peligrosos por su carcinogenicidad, mutagenicidad, teratogenicidad o toxicidad. Muchos de ellos no son biodegradables y provocan graves alteraciones en los organismos.
Materia orgánica refractaria	Materia que tiende a resistir los métodos convencionales de tratamiento. Ejemplos típicos son los agentes tensioactivos, los fenoles o los plaguicidas agrícolas.
Metales pesados	Residuos típicos de las aguas industriales, suele ser común su eliminación para la reutilización de agua.
Alta temperatura	Al aumentar la temperatura se favorece la descomposición de la materia orgánica por las bacterias aerobias, disminuyendo así la solubilidad de oxígeno, y promoviendo la desaparición de especies poco tolerantes a estos cambios.
Radioactividad	Puede causar cáncer y daños genéticos.
Ácidos y álcalis	Pueden alterar el pH del agua haciendo desaparecer vida de los ecosistemas acuáticos.
Sólidos inorgánicos disueltos	Suelen ser controlados en la reutilización del agua

I.1.4. Marco legal del agua

A nivel europeo, la disposición más actual y relevante es la 'Directiva Marco del Agua 2000/60/CE', extendida y modificada por la 'Directiva 2006/11/CE'. Dichas disposiciones establecen un marco comunitario de actuación en la política de aguas para la protección de las aguas continentales de los estados miembros. Su objetivo principal es mejorar notablemente la calidad de las aguas comunitarias para 2015. De forma complementaria, la decisión '2455/2001/CE' incluye una lista de 33 sustancias contaminantes prioritarias en el ámbito de la política de aguas. Fundamentalmente, se trata de sustancias orgánicas donde pueden encontrarse, por ejemplo, plaguicidas, disolventes halogenados, hidrocarburos aromáticos policíclicos o ciertos metales pesados. Esta lista de sustancias es revisada cada cuatro años. Por otra parte y más recientemente, se han establecido dos límites de concentración de estas sustancias ('2008/105/CE') para regular tanto la concentración media anual como la concentración máxima admisible de estas 33 sustancias, más otros 8 compuestos que ya estaban reglamentados a nivel de la Unión Europea (UE) en el marco de legislación vigente.

En relación a los efluentes industriales, estos están regulados a partir de la 'Directiva de Control y Prevención Integrada de la Contaminación' ('96/61/CE'), que recoge un conjunto de normas para la autorización y control de instalaciones industriales, y que actualmente es llamada 'Directiva 2008/1/CE'. Desde su implantación en 1996, es revisada cada dos años. Se ha puesto de manifiesto la necesidad de adoptar medidas a nivel comunitario, habiendo sido solicitada una Directiva específica para las emisiones industriales.

La legislación para controlar la autorización y la comercialización de productos químicos también se ha ampliado y mejorado notablemente, en particular con la adopción del Reglamento (CE) nº 1907/2006, relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH, DO L 396 de 30.12.2006, p. 1.), y del Reglamento (CE) nº 1107/2009, relativo a la comercialización de productos fitosanitarios. Estos y otros actos de la legislación vigente de la UE (por ejemplo, reglamentos sobre biocidas y medicamentos veterinarios) contienen mecanismos adecuados para controlar los usos y emisiones de la mayor parte de las sustancias prioritarias.

También cabe destacar que la revisión de la lista de sustancias prioritarias se ha efectuado al mismo tiempo que se iniciaba la aplicación de REACH y se establecía la Agencia Europea de Sustancias y Preparados Químicos (ECHA). En los futuros ejercicios de fijación de prioridades, se pretende aprovechar la abundante información facilitada por el proceso de registro REACH, cuyo primer plazo terminó en noviembre de 2010. Asimismo, la experiencia en la evaluación del riesgo a nivel de la UE se está concentrando en la ECHA y en otros organismos que se ocupan de la evaluación del riesgo de otros productos químicos, tales como la

Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA), en relación con los plaguicidas, y la Agencia Europea de Medicamentos (EMA), en relación con los productos farmacéuticos.

A nivel estatal, dicha directiva fue introducida mediante diferentes normativas como el 'Real Decreto Legislativo 1/2001', que puede ser considerado el marco fundamental de la ley española de tratamiento de aguas. A partir de este, diferentes complementos legislativos han sido introducidos, como por el ejemplo el 'Real Decreto 907/2007' por el que se aprobó el Reglamento de Planificación Hidrológica, la 'Ley 27/2007' de Responsabilidad Medioambiental o el 'Real Decreto 1620/2007', que regula el régimen jurídico de la reutilización de aguas depuradas.

Es importante resaltar que, en los últimos años, las entidades relacionadas con la calidad del agua y grupos de investigación y desarrollo dentro de este ámbito han destinado muchos esfuerzos al análisis, seguimiento y control de aquellos contaminantes presentes en el medio acuático con propiedades tóxicas, más o menos conocidas. Dichos compuestos fueron denominados contaminantes emergentes, cuyo estudio se encuentra entre las líneas de investigación prioritarias de los principales organismos dedicados a la protección de la salud pública y medioambiental, tales como la OMS, la Agencia para la Protección del Medioambiente, o la Comisión Europea. Se definen como contaminantes previamente desconocidos o no reconocidos como tales, cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva pero sí la preocupación por las posibles consecuencias de la misma.

Los contaminantes emergentes son compuestos de los cuales se sabe relativamente poco o nada acerca de su presencia e impacto en los distintos compartimentos ambientales, razón por la cual, y a su vez consecuencia, de que no hayan sido regulados y de que la disponibilidad de métodos para su análisis sea nula o limitada. Otra particularidad de estos compuestos es, que debido a su elevada producción y consumo y a la consecuente continua introducción de los mismos en el medio ambiente, no necesitan ser persistentes para ocasionar efectos negativos (Petrovic y col. 2003).

Al descubrimiento de estos compuestos en el medioambiente ha contribuido el desarrollo de nuevas técnicas analíticas que han permitido su detección y análisis en concentraciones extremadamente bajas (Petrovic y Barceló, 2006) (Hogenboom y col., 2009) (Robles-Molina, 2010) (Pietrogrande y col., 2007).

I.2. Tratamiento convencional de las aguas residuales

Típicamente, el tratamiento de aguas residuales se divide en los procesos conocidos como tratamiento primario, secundario y tratamiento terciario o avanzado. Cada uno de ellos tiene diferentes variantes y puede estar compuesto por diferentes procesos en serie. En la Figura 1.1 se presentan los procesos más habituales de cada una de las etapas citadas anteriormente.

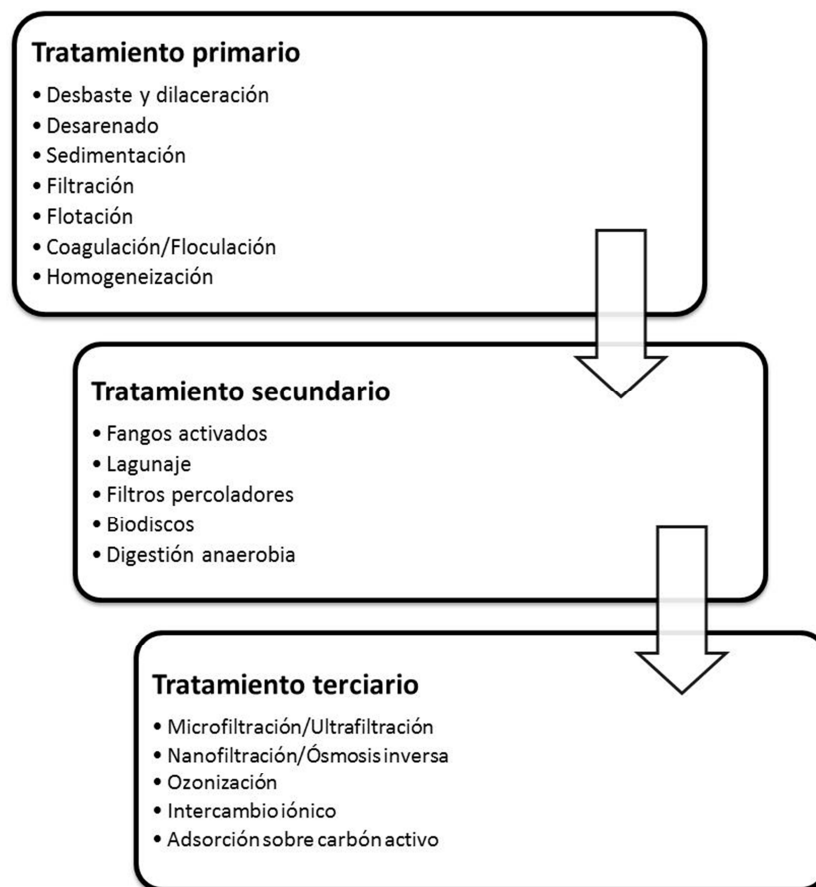


Figura 1.1. Clasificación de los tratamientos de aguas residuales más habituales.

I.2.1. Pretratamiento y tratamiento primario

El pretratamiento de las aguas residuales se define como el proceso de eliminación de los constituyentes de las aguas residuales cuya presencia puede provocar problemas en el mantenimiento y funcionamiento de los diferentes procesos, operaciones y sistemas auxiliares. Principalmente se persigue la eliminación de los sólidos grandes.

El tratamiento primario se encarga de la eliminación de una fracción de los sólidos en suspensión y de la materia orgánica del agua residual. Esta eliminación se consigue, principalmente, mediante operaciones físicas como el cribado, tamizado y las mallas o barreras, donde principalmente se busca eliminar la materia flotante que trae consigo el agua, como papel, plásticos, etc., ya que si no se eliminan pueden causar daños a los mecanismos o bloquear tuberías y, por otra parte la flotación o eliminación de grasas, que pueden causar daños en los procesos de limpieza por su viscosidad, obstruyendo rejillas, conductos o impidiendo la correcta aireación en los sistemas. Además, son habituales los procesos de sedimentación, cuya función básica es separar las partículas suspendidas del agua. En algunos casos, la flotación y sedimentación pueden ser utilizadas dentro del proceso de tratamiento secundario y no forzosamente como un método primario aislado. El efluente obtenido tras el tratamiento primario se caracteriza por contener una alta cantidad de materia orgánica así como una elevada demanda biológica de oxígeno (DBO).

I.2.2. Tratamiento secundario

El tratamiento secundario de las aguas residuales está principalmente encaminado a la eliminación de los sólidos en suspensión y de los compuestos orgánicos biodegradables, aunque a menudo se incluye la desinfección como parte del tratamiento secundario. Los procesos secundarios son diversos y con distintas variantes. El proceso más habitual utilizado como tratamiento secundario es el tratamiento biológico con fangos activados. Este proceso nació hace algo más de un siglo tras la observación de que si cualquier agua residual, urbana o industrial, se somete a aireación durante un período de tiempo, se reduce su contenido en materia orgánica formándose a la vez un lodo floculento. Este lodo está formado por una población heterogénea de microorganismos, que cambian continuamente en función de las variaciones de la composición de las aguas residuales y de las condiciones ambientales. Los microorganismos presentes son bacterias unicelulares, hongos, algas, protozoos, rotíferos, etc. De éstos, las bacterias son probablemente los más importantes, encontrándose en todos los tipos de procesos de tratamiento biológico. El biotratamiento requiere que prevalezcan las condiciones apropiadas en el reactor para alcanzar niveles viables de microorganismos de forma que se produzca la eliminación de los compuestos orgánicos correspondientes. El contenido orgánico del agua residual se mide normalmente con los parámetros DBO, demanda química de oxígeno (DQO) o carbono orgánico total (COD). Los microorganismos que crecen en el sustrato orgánico generan material celular a partir de esta materia orgánica y pueden ser aeróbicos (dependientes del oxígeno) o anaeróbicos (independientes del oxígeno).

Finalmente, los microorganismos son separados del agua para clarificar el efluente que contiene un nivel bajo de materia orgánica.

El principal atractivo de los procesos biológicos es la alta conversión alcanzable. A diferencia de los procesos de oxidación química, los procesos aeróbicos pueden mineralizar moléculas orgánicas grandes, es decir, convertirlas en dióxido de carbono, agua y nitrógeno inorgánico disuelto (nitratos, NO_3^- ; nitritos, NO_2^- ; amonio NH_4^+). Durante este proceso, una variedad de sustancias son liberadas de la biomasa al reactor, conocidas como sustancias poliméricas extracelulares (SPE). Los procesos anaeróbicos generan metano (CH_4) como producto final, siendo posible su transformación en energía, además de SPE similares a las de los procesos aerobios. Los biotratamientos son, en general, robustos frente a la variación de la carga orgánica, crean pocos olores (si se trata de procesos aerobios) y generan un residuo, lodo, que se puede procesar de forma rápida. Por el contrario, son más lentos que los procesos químicos, son susceptibles a 'shock' tóxico y consumen energía asociada debido a la necesidad de aireación (procesos aerobios) y de mezcla. Sin embargo, aunque el tratamiento secundario es capaz de eliminar DBO y sólidos totales en suspensión en valores cercanos al 85%, no eliminará significativamente nutrientes (N y P), ni metales pesados, ni patógenos, ni contaminantes emergentes, los cuales deberán ser suprimidos posteriormente.

Los procesos basados en la biodegradación pueden clasificarse de acuerdo a la configuración del proceso, la forma de alimentación y la forma de oxidación. La configuración del proceso define la forma en la que el agua y la biomasa se ponen en contacto. La biomasa puede formar una capa sobre un soporte, puede mantenerse suspendida en el reactor o, a veces, puede ser una mezcla de ambas. Los sistemas en suspensión tienden a mejorar la transferencia de materia pero con el inconveniente de tener que separar agua y biomasa. En todo caso, ambas opciones producen un exceso de biomasa que debe ser eliminada. El régimen de operación define la forma en que el agua es alimentada al sistema, que puede ser en continuo o por lotes. La alimentación por lotes permite que dentro del mismo reactor se lleve a cabo la degradación y la separación con el consiguiente ahorro de espacio. Este es el caso del reactor biológico secuencial (conocido por sus siglas inglesas, SBR). Finalmente, las condiciones de reducción-oxidación (redox), vienen definidas por la presencia de oxígeno disuelto (condiciones aerobias), la presencia de compuestos capaces de proveer de oxígeno al sistema (condiciones anóxicas) o la completa ausencia de oxígeno (condiciones anaerobias). Las diferentes condiciones redox favorecen diferentes comunidades microbianas y son utilizadas para afectar a distintos factores del proceso.

I.2.3. Tratamiento terciario

El tratamiento terciario (también conocido como tratamiento avanzado) puede ser entendido como cualquier práctica adicional a los procesos biológicos secundarios (que suprimen materia orgánica biodegradable e inorgánica oxidable), cuyo objetivo es el de eliminar contaminantes orgánicos no biodegradables, organismos patógenos y nutrientes, como el nitrógeno y el fósforo.

En la actualidad, los tratamientos específicos o terciarios desempeñan un papel fundamental en el cumplimiento de las cada vez más exigentes normativas de vertido impuestas, en los que los tratamientos primario y secundario, no sólo no son suficientes para hacer que un vertido cumpla con las disposiciones normativas de las autoridades ambientales competentes, sino que en diversos casos, pueden incrementar las concentraciones de algunos compuestos que hoy son vigilados por sus incidencias, como por ejemplo ciertos patógenos, donde existen restricciones de uso agrícola.

Además de la desinfección y la eliminación de nitratos mediante procesos de nitrificación-desnitrificación, existen otros tratamientos terciarios como son:

- ✓ Adsorción (con carbón activo).
- ✓ Intercambio iónico.
- ✓ Procesos de membranas.
- ✓ Ozonización.
- ✓ Ultravioleta.

Estos procesos permiten eliminar a su vez contaminantes específicos como metales pesados, agroquímicos, plaguicidas, detergentes, patógenos o contaminantes emergentes, entre otros.

I.3. Las aguas residuales industriales

A pesar de que la mayoría de plantas de tratamiento de aguas residuales se basan en un tratamiento primario seguido de una biodegradación con fangos activos, este

último presenta ciertas limitaciones, especialmente, cuando se aplica a la depuración de aguas residuales industriales.

Las aguas residuales industriales son aquellas que proceden de cualquier actividad industrial en cuyo proceso de producción, transformación o manipulación se utilice agua. En la Figura 1.2 se puede ver una clasificación de las industrias atendiendo a sus vertidos acuosos, así como sus ejemplos más típicos. Es importante tener en cuenta que las aguas residuales industriales suelen contener sustancias tóxicas y/o recalcitrantes, que resisten el tratamiento biológico e, incluso, pueden producir daños importantes sobre los microorganismos responsables de la biodepuración. Así, con los avances científicos en esta materia, se ha demostrado que muchos de estos contaminantes, que escapan a los tratamientos convencionales, aparecen en elevadas concentraciones incluso lejos de sus focos de emisión (Vare, 2006) (Schindler y col., 2006) (Meyer y Wania, 2007). Es más, diferentes estudios empiezan a poner de manifiesto que, no solo presentan un efecto severo y negativo sobre los ecosistemas en periodos cortos de tiempo, sino que existe un efecto crónico solo detectable a largo plazo e, incluso, que las interacciones entre ellos pueden ser de importancia (Hildebrant y col., 2006) (Barceló y Petrovic, 2007). Por tanto, la contaminación de origen industrial suele producir un alto impacto ambiental al introducir una gran variedad de sustancias tóxicas.

Cabe resaltar que, a pesar de ser un problema típico a nivel industrial, los avances en química analítica han permitido demostrar que muchos de estos contaminantes también aparecen en concentraciones del orden de μg o ng L^{-1} en los efluentes de aguas residuales domésticas. Así, debe tenerse en cuenta que este problema, de relevancia mundial, es una limitación general de los sistemas convencionales de depuración de aguas que atañe prácticamente a cualquier tipo de agua residual.

La comunidad investigadora lleva años realizando importantes esfuerzos dentro de este campo para encontrar una solución. A día de hoy, ya se ha demostrado que los procesos de oxidación química, y especialmente los procesos avanzados de oxidación (PAO), son una posibilidad real y técnicamente viable por su alta eficiencia frente a las aguas residuales biorrecalcitrantes. Estas técnicas permiten la oxidación de los compuestos orgánicos a través de la producción de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), una especie altamente reactiva y no selectiva (Pignatello y col., 2006) (Pera-Titus y col., 2004).

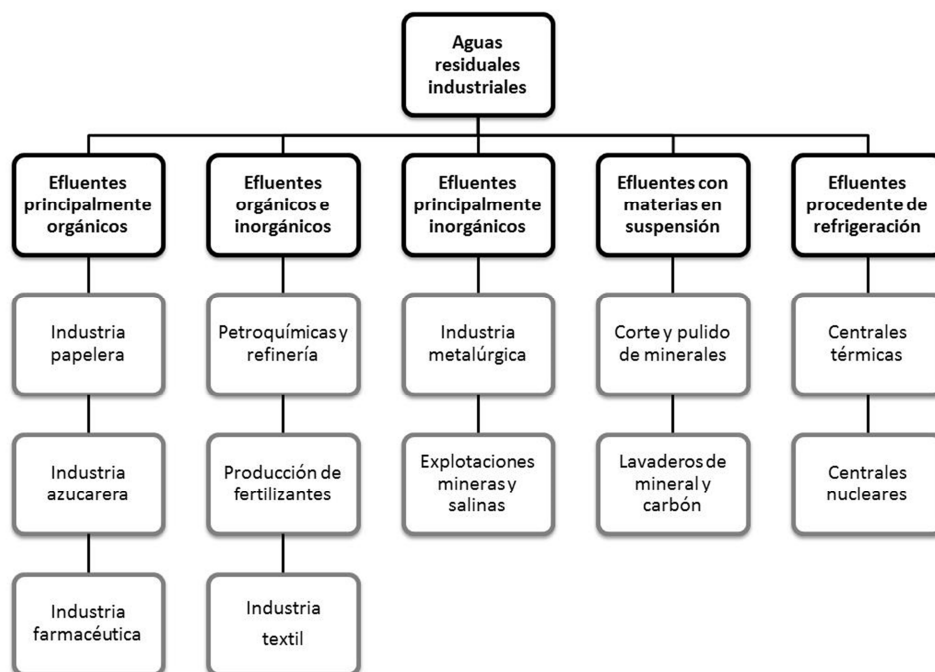


Figura 1.2. Clasificación de las industrias en función del tipo de vertido de aguas residuales que generan.

Por otra parte, existen alternativas a los tratamientos convencionales de oxidación biológica. Especialmente para la descontaminación de aguas residuales industriales, es frecuente la utilización de otros tipos de biorreactores con características diferentes o complementarias a las que presentan los fangos activos.

I.3.1. Tratamientos alternativos de las aguas residuales

I.3.1.1. Biorreactores de membrana (MBR)

La tecnología de biorreactores de membrana (conocidos por sus siglas inglesas, MBR, 'Membrane Bioreactor') es, como su nombre sugiere, un proceso en el cual se integra un tratamiento biológico con una separación por membrana. Como ya ha sido comentado, los tratamientos biológicos convencionales de aguas residuales son procesos por etapas: pretratamiento de gruesos seguido de una degradación aeróbica de la materia orgánica y una sedimentación para separar la biomasa del efluente tratado. El MBR sustituye la etapa final de separación por una filtración a través de una membrana, obteniendo como resultado un efluente de calidad significativamente mayor que el obtenido con un sistema biológico convencional, pudiendo obviar además otra etapa como la desinfección.

La importancia comercial de esta tecnología es considerable, con aplicaciones en el tratamiento tanto de aguas residuales municipales como industriales, y su uso está extendiéndose. El valor del mercado en 2005 de los MBR en EE.UU. era de 217 millones de dólares, teniendo una tasa promedio de crecimiento anual del 10.9%, más rápido que el de otras tecnologías avanzadas de tratamiento de aguas residuales, por ejemplo, los filtros aireados u otras tecnologías de membrana. Es más, un estudio de mercado reveló un crecimiento cercano al 100% en los años precedentes a 2010 (Zheng y col., 2010). Los primeros sistemas MBR, que se empezaron a comercializar a principios de los años 70, disponían de una configuración con módulo externo de membrana (Figura 1.3a). No obstante, la investigación en estos sistemas pronto empezó a perder importancia debido a las dificultades de mantenimiento de las membranas y al alto costo de inversión. La configuración con módulo sumergido (Figura 1.3b) no fue introducida hasta 20 años más tarde, cuando el crecimiento exponencial de esta tecnología había caído en picado, tanto en número de instalaciones como en lo referente a su capacidad total, en la década de los 90 (Judd, 2010). El cambio en la configuración del sistema hizo que se obtuvieran costes más competitivos (Le-Clech y col., 2006) provocando un interés creciente en esta tecnología. De esta forma, en el año 2006, habían instalados y operados alrededor de 100 MBRs a gran escala para el tratamiento de aguas residuales municipales y 300 MBRs, también a gran escala, para el tratamiento de aguas residuales industriales en Europa (Lesjean y Huisjeslow, 2008).

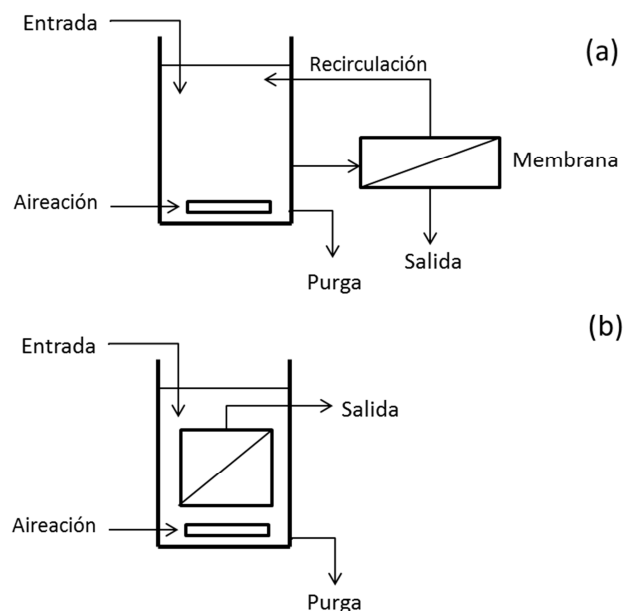


Figura 1.3. Configuraciones de los MBR: (a) módulo externo de membranas, (b) membranas sumergidas.

Las ventajas ofrecidas por este proceso sobre el tratamiento convencional de fangos activos son ampliamente reconocidas (Judd, 2010) y algunas de las más citadas son:

a) Producción de un efluente de alta calidad, clarificado y prácticamente desinfectado mediante una única etapa. Las membranas de ultrafiltración tienen un diámetro de poro efectivo entre 0.001 y 1 micra, considerablemente menor que el tamaño de las bacterias patógenas y virus que pueda contener el fango activo

b) Posibilidad de controlar de forma independiente el tiempo de residencia hidráulico (TRH) y tiempo de retención de sólidos (TRS).

c) Operación con altas concentraciones de biomasa, lo que disminuye el tamaño del reactor, intensifica el proceso y favorece el desarrollo de bacterias nitrificantes específicas, mejorando la eliminación de amonio.

d) Gran capacidad para eliminar contaminantes orgánicos e inorgánicos. Alta resistencia a cargas orgánicas altas.

e) Producción de lodos reducida.

f) Operación con lodos de edad avanzada que permiten una mejor adaptación de los microorganismos a las características del agua residual.

Así, la utilización del MBR sustituye el uso de varios procesos respecto al tratamiento clásico, siendo solamente necesario incluir una etapa de cribado o tamizado inicial para la eliminación de los sólidos grandes (mayores de 1 a 3 mm en tamaño) que puedan colmatar la membrana. Sin embargo, también existen ciertas desventajas que deben ser comentadas:

a) Mayor complejidad del proceso. La separación por membranas demanda protocolos de operación adicionales para evitar su ensuciamiento.

b) Equipamiento y costes de operación mayores. El uso de membranas implica un mayor coste de inversión y su mantenimiento requiere un gasto extra de energía.

En todo caso, estas desventajas son compensadas por la alta calidad del efluente obtenido, que permite su reutilización.

I.3.1.1.1. Utilización de los MBR para el tratamiento de aguas residuales industriales

Las condiciones de operación de un MBR son diferentes dependiendo de las características del agua industrial a tratar. Existen una gran variedad de trabajos de investigación que están enfocados a la optimización de estos parámetros (Zhang y col., 2002) (Innocenti y col., 2002) (Tay y col., 2003) (Chang y col., 2006) (Hay y col., 2006) (Zhang y col., 2006). En lo referente a la parte biológica del MBR son, por ejemplo, el TRH, el TRS, la concentración de sólidos en suspensión del licor mezcla, la demanda de oxígeno o el efecto de la edad del fango. Incluso, existen trabajos más específicos que estudian la comunidad microbiana existente según el tipo de agua industrial (Zhang y col., 2008) (Huang y col., 2008) (Whang y col., 2008). Respecto al proceso de filtración es habitual encontrar estudios referentes al ensuciamiento de las membranas provocado, tanto por los compuestos inorgánicos (conocido en inglés como 'scaling'), como por los microorganismos (conocido en inglés como 'biofouling'), a la limpieza de las membranas (ya sea química o mecánica) o al tipo y configuración de membranas utilizadas (Galil y col., 2003) (Judd, 2003) (Le-Clech y col. 2006) (Zhang y col., 2006) (Zhang y col., 2007) (Kimura y col., 2008) (Kraume y col., 2009).

A continuación, se realizará una revisión bibliográfica centrada en el tratamiento de las aguas industriales mediante MBR. En la Figura 1.4 se muestra la evolución del número de publicaciones relacionadas con el tratamiento de aguas residuales industriales en MBR desde el año 1994 a partir de la búsqueda 'MBR industrial wastewater' en el buscador 'Scopus'. Se puede apreciar que los años con más artículos de investigación fueron 2008 y 2009, sin embargo, a partir de ahí el número se reduce considerablemente lo que podría hacer pensar, teniendo en cuenta la relevancia cobrada por este tipo de biorreactor, que esta tecnología está siendo implantada de forma común a nivel industrial. Al final del capítulo, se puede encontrar una tabla resumen (Tabla 1.3) incluyendo los trabajos más relevantes sobre la descontaminación de aguas residuales industriales en MBR.

En el sector industrial, el rendimiento del MBR ha sido ampliamente estudiado, desde principios de los años 90, tanto en aguas residuales industriales como domésticas o urbanas. Es precisamente en esta época cuando se construye el primer MBR a gran escala, en una de las instalaciones de General Motors situada en Mansfield, Ohio (EE.UU.) (Sutton, 2006). Ya en el año 1998, se instala otro MBR a gran escala, en una industria de alimentación, también en América del Norte (Sutton, 2003).

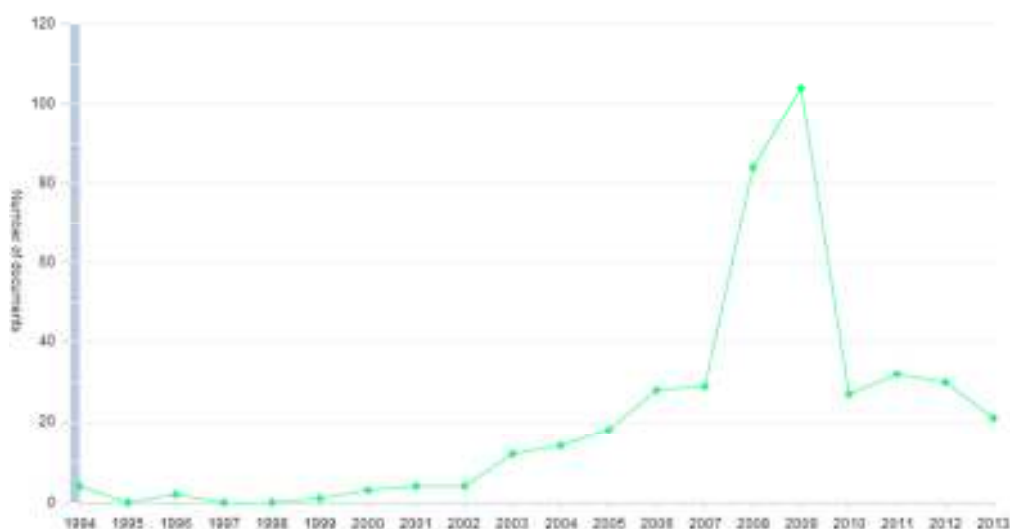


Figura 1.4. Número total de documentos encontrados vía ‘Scopus’ relacionados con el tratamiento de aguas residuales industriales por año tanto a escala piloto como escala industrial, desde 1994 hasta la actualidad.

I.3.1.1.2. Industria de la automoción y petroquímica

General Motors (GM) es una compañía estadounidense de fabricación de vehículos y camiones creada en 1908. Desde su fundación, ha sido líder en el desarrollo y aplicación de sistemas biológicos innovadores dentro de sus instalaciones industriales para el tratamiento de los residuos generados durante la fabricación, procesado y montaje de los vehículos (Sutton, 1997). A principios de los años 80, una serie de plantas de fabricación de GM adoptó el uso de unos aceites y lubricantes sintéticos y semi-sintéticos, frente a otros productos basados en el petróleo, para varias aplicaciones mecánicas e hidráulicas (Figura 1.5). Aunque hay muchos beneficios atribuidos al uso de estos productos sintéticos, son difíciles de eliminar mediante un tratamiento físico-químico convencional.

A finales de 1980 se aprobó el uso de sistemas de lecho fluidizado para el tratamiento del carbono orgánico disuelto y compuestos nitrogenados en cuatro plantas localizadas en EE.UU (Sutton, 1990). Se demostró eficaz, pero costoso de instalar y operar. Fue a principios de los 90, cuando GM implantó el uso de MBRs para el tratamiento de sus efluentes industriales, ya que eliminaba muchas de las operaciones unitarias necesarias sin dejar de degradar completamente la carga orgánica y los compuestos nitrogenados del agua residual. En 1989, GM junto con P.M. Sutton & Asociados, CT y Zenon medioambiental, diseñaron, construyeron y operaron una de las primeras plantas piloto de MBR para el tratamiento de las aguas residuales

industriales generadas en una de sus plantas de fabricación. Los resultados fueron utilizados para el diseño de una de las plantas a gran escala con membrana externa. El sistema se construyó y comenzó a usar en 1991 (Knoblock y col., 1994) habiéndose publicado resultados positivos sobre el funcionamiento de esta planta hasta el año 2000.



Figura 1.5. Residuos de aceites y lubricantes de vehículos en su procesado y fabricación.

Los estudios en las plantas piloto de la GM indicaron que la configuración del MBR con la membrana interna no es la configuración más adecuada para el tratamiento de aguas residuales que contienen una concentración significativa de aceites de petróleo (es decir, aceites y grasas totales, TAG, mayor de 75 mg L^{-1}). La acumulación de los aceites de petróleo en la membrana sumergida en el MBR reduce su rendimiento y provoca un impacto negativo en la economía del sistema (Roberts y col., 2000).

Por otra parte, Kim y col. (Kim y col., 2006) estudiaron la puesta en marcha de un MBR a escala industrial para el tratamiento de las aguas residuales de una fábrica de Ford-Engine en Dearborn, Michigan. El MBR se mostró estable ante la entrada de una alta carga orgánica permitiendo eliminar el 90% de la DQO después de una ultrafiltración primaria. Además la eliminación de aceites, grasas y compuestos fenólicos fue satisfactoria, encontrándose sus concentraciones por debajo de los niveles de detección. No ocurría lo mismo con el sistema biológico utilizado anteriormente a la instalación del MBR, cuando las concentraciones de estos compuestos fluctuaban ampliamente.

Las industrias petroquímicas son otras de las industrias que han utilizado los MBR para el tratamiento de sus aguas residuales, que tienen unas características similares a la industria de la automoción. Zhao y col., 2009, estudiaron la descontaminación de un agua residual procedente de una planta de tratamiento del carbón, de alta carga

orgánica y toxicidad, durante más de 500 días. Así, investigaron en paralelo el tratamiento de dichas aguas mediante un MBR anaerobio, anóxico, aerobio y la misma serie de oxidación biológica sin incluir el MBR. La utilización del MBR permitió la obtención de mejores porcentajes de eliminación de DQO (>99.9%), fenol (99.5%), amonio (71.5%) y nitrógeno total (98.3%).

Cuando se tratan agua residuales industriales que contienen altas concentraciones de aceites y derivados del petróleo, resulta fundamental seleccionar unas condiciones de operación adecuadas, que eviten un shock sobre la biomasa, que controlen el biofouling y que optimicen el consumo de energía (Le-Clech y col., 2006). Por esa razón, existen numerosos estudios en planta piloto con aguas residuales simuladas de este tipo.

I.3.1.1.3. Industria textil y de lavandería

Los problemas medioambientales que plantea la industria textil proceden principalmente de dos fuentes: los métodos de fabricación de géneros textiles y los riesgos asociados a la forma de utilizar los productos.

La contaminación de las aguas residuales por tintes no fijados es un problema ambiental grave, no sólo debido al peligro potencial que representa para la salud humana y animal, sino también por el cambio de color, muy notorio. En la tintura ordinaria se logra una fijación de más del 90 % del tinte, pero en la estampación con tintes reactivos es habitual alcanzar un valor cercano al 60% o menor. Esto significa que más de una tercera parte del tinte reactivo entra en las aguas residuales cuando se lava el tejido una vez teñido (Figura 1.6). Además, entran más tintes en las aguas residuales durante el lavado de los tamices, los paños de estampación y los tambores. En varios países, como por ejemplo China, se han establecido límites para el cambio de color de las aguas residuales pero, a menudo, son muy difíciles de cumplir sin la instalación de un sistema de depuración costoso. Una posible solución sería usar colorantes menos contaminantes y desarrollar tintes y agentes espesantes sintéticos que aumenten el grado de fijación y reduzcan así las concentraciones de estos compuestos persistentes en las aguas residuales (Grund y col., 1995).



Figura 1.6. Procesado de tintado a la izquierda, vertido de residuos de industria textil a la derecha.

Se pueden encontrar un gran número de publicaciones referentes a la descontaminación de este tipo de aguas industriales. Por ejemplo, Zheng y col., realizaron un estudio a escala planta piloto en MBR del tratamiento de las aguas industriales de una lavandería y una fábrica textil (ver Anexo I.1). Los porcentajes de eliminación encontrados tras la caracterización del efluente para la DQO, DBO₅, turbidez y color fueron un 80.3%, 95.0%, 99.3% y 58.7%, respectivamente, permitiendo alcanzar las características necesarias para la reutilización del agua (Zheng y col., 2006).

En una investigación algo más compleja, Malpei y col., 2003 probaron en paralelo un MBR de fibra hueca a escala planta piloto y un tratamiento convencional con fangos activos para el tratamiento de aguas residuales textiles de la fábrica Boselli & C. (en Olgiate Comasco, norte de Italia), que se dedica a la fabricación y acabado de tejidos de poliéster. Los resultados mostraron una mayor calidad del efluente del MBR atendiendo a la DQO, color, nitrógeno total y fósforo total.

Prácticamente todos los trabajos encontrados referente al tratamiento de aguas residuales de la industria textil y de lavandería mediante el sistema MBR han reflejado resultados satisfactorios.

A pesar de los buenos resultados obtenidos por los estudios mostrados hasta este punto, la utilización de los MBR para el tratamiento de este tipo de aguas residuales presenta una limitación importante. La mayoría de colorantes utilizados en los tintes pueden escapar a la microfiltración y ultrafiltración (membranas típicas utilizadas en los MBR con membrana sumergida) y, por lo tanto, la eliminación del color suele ser baja, alrededor del 60-70%, (Fan y col., 2000) (Zheng y col., 2006) (Huang y col., 2009)

(Zheng y col., 2001) (Hoinkis y col., 2012) lo cual puede suponer un problema para alcanzar las exigencias de calidad necesarias para la reutilización de aguas. Así, es habitual encontrar tratamientos adicionales a la oxidación biológica en MBR.

Por ejemplo, existen numerosas investigaciones centradas en la combinación de los MBR con procesos de membranas más avanzadas como la nanofiltración o la ósmosis inversa (OI) ya que estos últimos son capaces de retener gran cantidad de contaminantes, y por lo tanto el color (Kim y col., 2004) (Scholz y col., 2005) (Hoinkis y col., 2008) (De Jager y col., 2012). Por ejemplo, Hoinkis y col., 2012 aplicaron un tratamiento acoplado MBR/OI a la descontaminación de un agua residual procedente de lavandería. Los resultados mostraron una eficiencia de eliminación del 90% para la DQO, un 90% para el N-NO_3^- , un 94% para el amonio y un 72% de reducción del color. La planta piloto constaba de dos módulos de membrana de fibra hueca, con una capacidad de tratamiento de $0.4 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$, y fue operada 100 días, durante los cuales no fue necesario el uso de limpiezas químicas en la membrana. En base a los resultados anteriores, se procedió al escalado de la planta ($200 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$) obteniéndose, tras la OI, porcentajes de eliminación de la DQO (94%) y N-NO_3^- (90%) incluso mayores a los alcanzados en planta piloto.

También es habitual encontrar acoplamientos entre los MBR y los procesos avanzados de oxidación (PAO) como pos-tratamiento (Lubello y col., 2004) (Lubello y col., 2005). Por ejemplo, Brik y col., 2004 aplicaron tres procesos de oxidación química diferentes (cloración, adición de peróxido de hidrógeno y ozonización) al efluente de un MBR para mejorar la eliminación de color. Solamente mediante la ozonización se alcanzaron porcentajes de eliminación aceptables, donde se consiguió disminuir un 93% del mismo tras 20 minutos de operación adicionando 38 mg L^{-1} de oxidante.

Así, la mayoría de las industrias textiles aplican tratamientos biológicos, precipitación química, adsorción y tecnologías de membranas (Yigit y col., 2009), sin embargo, también se ha probado la combinación de varias oxidaciones biológicas en serie, por ejemplo un proceso anóxico antes del MBR (Zheng y col., 2001) (Fan y col., 2000). Por ejemplo, Zheng y col., 2001 utilizaron un MBR anóxico/aerobio para el tratamiento del agua residual procedente de una industria textil relacionada con el procesado de la lana. Los resultados obtenidos fueron excelentes, alcanzándose eliminaciones del 92.4%, 98.4%, 74% y 98.9% para la DQO, DBO_5 , color y turbidez, respectivamente, que son suficientes para la reutilización de aguas según la legislación aplicable en China.

De forma similar, también existen publicaciones sobre la combinación de oxidaciones biológicas en SBR y MBR, como el llevado a cabo por You y Teng en 2009 para el tratamiento de un agua residual industrial simulada incluyendo como contaminante principal el colorante azoico 'Reactive black 5'. Se obtuvieron degradaciones cercanas al 92% y 5.2% de la DQO y al 74.6% y 9.1% del color total, para el reactor anaerobio SBR y el reactor aerobio MBR, respectivamente. Además, se aislaron diferentes subespecies de *Lactococcus lactis*, y se vio que eran capaces de degradar un 99% del contaminante en 5,5 h.

I.3.1.1.4. Industria de alimentación

Las aguas residuales generadas en la industria alimentaria (cárnica, láctea, conservas de frutas y hortalizas, bebidas, etc.) presentan las siguientes características generales:

- ✓ Grandes variaciones de caudal y carga contaminante en periodo de campaña.
- ✓ Gran contenido de sólidos en suspensión.
- ✓ Alta concentración de materia orgánica fácilmente biodegradable.
- ✓ Ausencia de elementos tóxicos o concentraciones bajas de los mismos.
- ✓ Adecuada concentración de nutrientes.

A continuación se darán algunos ejemplos de los trabajos desarrollados para la descontaminación de aguas residuales de distintos tipos de industria alimentaria y de bebidas.

LaPara y col., 2001 y Kurian y col., 2005 estudiaron un sistema MBR termófilo para el tratamiento de un agua industrial simulada (α -Lactosa y gelatina) y un agua residual industrial real procedente de una fábrica de procesamiento de alimentación para mascotas, respectivamente. Los tratamientos biológicos aerobios termófilos son potencialmente ventajosos para la descontaminación de aguas residuales con alta temperatura ($>45^{\circ}\text{C}$) y alta carga orgánica. Sin embargo, favorecen la aparición de una comunidad bacteriana que no flocula y, por tanto, dificulta la separación de los microorganismos del efluente tratado. Así, con la aparición de los MBR, este tipo de tratamiento cobra importancia puesto que la etapa de decantación típica de los tratamientos convencionales se sustituye por una filtración. El aumento de temperatura provoca un incremento de la velocidad de reacción y, en consecuencia,

puede abaratar infraestructuras, disminuir la generación de lodos y eliminar organismos enteropatógenos (LaPara y col., 1999). Para el agua residual sintética, se consiguió disminuir la DQO del efluente desde los 760 mg L⁻¹ obtenidos, al no utilizar un MBR, hasta los 160 mg L⁻¹ cuando esta tecnología es aplicada. Por el contrario, en el caso del agua residual real, la eliminación de DQO alcanzada en el MBR convencional alcanzó el 94% mientras que en el MBR incluyendo un tratamiento termófilo, dicha eliminación no se mantuvo estable y varió entre el 75% y el 98%.

Prado y col., 2009 estudiaron la descontaminación del agua residual de una granja de cerdos mediante un MBR aerobio/anóxico durante un periodo de 9 meses a escala industrial. Antes de la oxidación biológica, se llevaba a cabo una centrifugación como pretratamiento, donde se conseguía eliminar el 86% de los sólidos en suspensión y, tras el tratamiento biológico, se conseguía reducir la DQO en un 90%. Sin embargo, se demostró que parte de la DQO no era biodegradable y se acumulaba como consecuencia de la reutilización de agua. Para solucionar este problema, se procedía al lavado de la biomasa entre lotes de agua residual.

El tratamiento en MBR (equipado con filtro de mallas) del agua residual generada en destilería también ha sido estudiado (Satyawali y Balakrishnan, 2008). Inoculando el biorreactor con fango activo procedente de EDAR y tras una aclimatación en SBR durante un periodo de 102 días, se alcanzó una eliminación del 41% de la DQO y una disminución del 87% de los sólidos en suspensión. Las bajas eliminaciones de DQO se atribuyeron a los compuestos de alto peso molecular.

Las aguas residuales de la industria del vino presentan variaciones muy importantes, principalmente en términos de flujo y DQO, como consecuencia de los periodos de vendimia, además de depender del tipo de vino producido (tinto, blanco o casos especiales). Artiga y col. 2007 utilizaron un MBR de fibra hueca (220 L) para la descontaminación de vino blanco diluido con agua de grifo en las proporciones necesarias para simular el agua residual generada en las plantas vinícolas. La DQO en el influente varió entre los 1000 y los 4000 mg L⁻¹. En menos de 10 días tras la puesta en marcha del reactor, el sistema mostró eliminaciones de DQO mayores al 97% situando la concentración de la misma en el efluente entre los 20 y 100 mg L⁻¹. Los sólidos volátiles en suspensión se incrementaron desde los 0.5 a los 8.6 g L⁻¹ durante el tratamiento.

I.3.1.1.5. Otras industrias

Aunque hasta ahora se han descrito algunos trabajos de las industrias donde, probablemente, existe una mayor implantación de los MBR, en realidad, existen aplicaciones para industrias de todo tipo.

Por ejemplo, dentro la industria farmacéutica, Laera y col. 2012 utilizaron un tratamiento combinado MBR-ozonización o UV/H₂O₂ para la descontaminación del agua residual de una fábrica de ácido nalidíxico, donde el PAO era aplicado en la corriente de recirculación del MBR. El efecto sinérgico de la integración de ambos procesos fue seguido monitorizando las principales características del agua residual, la concentración de ácido nalidíxico, los 48 compuestos orgánicos identificados en el agua bruta y los 55 productos de degradación identificados durante el tratamiento. Los resultados demostraron que la integración del MBR con la ozonización o UV/ H₂O₂ no causan desventajas relevantes a los procesos biológicos y de filtración, llegándose a degradaciones entre el 85% y el 95% de la DQO. El ácido nadilíxico atravesó el tratamiento en MBR sin alteración alguna (cuando el PAO no era aplicado) y, en cambio, fue completamente eliminado en la etapa de oxidación química.

También existen trabajos referentes a la industria de la optoelectrónica, que se encarga, por ejemplo, a la producción de pantallas TFT. Dentro de este campo, Chen y col. 2003 estudiaron el tratamiento de un agua residual con alta concentración de nitrógeno total, de la cual el 95% era atribuido a compuestos orgánicos, en un MBR con 2 m³ día⁻¹ de capacidad de tratamiento (tanque anóxico, otro aerobio y el propio MBR). Durante 130 días de operación, la disminución de DQO media alcanzada fue del 94.5%, mientras que el COD y la DBO5 fueron eliminadas en un 96.3% y 97.6%, respectivamente. La nitrificación y desnitrificación fueron igualmente satisfactorias.

La tecnología MBR también ha sido aplicada al tratamiento de lixiviados (Thanh y col., 2013) con una carga orgánica de 2-10 kg DQO m³ día⁻¹ y flujos de 1.2, 2.4, 3.8 y 5.1 LMH. Los resultados mostraron la mejor eficiencia de eliminación de la DQO para el caudal de 2.4 LMH, obteniéndose una degradación del 97%.

La industria del papel es otro de los sectores en los que el MBR ha sido implantado de forma amplia. Por ejemplo, Sheldon y col. 2012 trataron un agua residual generada en una fábrica de papel con un valor de DQO entre los 1600 mg L⁻¹ y

los 4400 mg L⁻¹ y una DBO de 2400 mg L⁻¹. A pesar de las altas fluctuaciones en los valores de DQO, la etapa de pretratamiento en un lecho expandido de fango granular permitió eliminar la carga orgánica en un 65-85%, de forma que la concentración a la entrada del MBR siempre se mantuvo por debajo de los 750 mg DQO L⁻¹. En este reactor se obtuvo un valor medio de eliminación de DQO del 96%, independientemente de los cambios en los valores de DQO en el influente, del tiempo de residencia hidráulico y de la carga orgánica.

Finalmente, y como curiosidad, también cabe destacar que la tecnología MBR ha sido incluso aplicada con éxito para la depuración de las aguas residuales generadas en una estación planetaria en misiones de larga duración (Zhang y col., 2008).

I.3.1.2. El proceso foto-Fenton

El proceso foto-Fenton se incluye dentro de los PAO, que son tratamientos capaces de oxidar los contaminantes orgánicos que contienen las aguas, clasificados como biorrecalcitrantes, y/o desinfectar dichas aguas de patógenos. Estos métodos se basan en la formación de especies altamente reactivas que pueden degradar desde las moléculas más recalcitrantes hasta compuestos biodegradables. Aunque existen diferentes mecanismos de generación, la mayoría coinciden en la misma característica química: la generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Los $\cdot\text{OH}$, teóricamente, son capaces de oxidar y mineralizar casi cualquier molécula orgánica hasta CO₂ y compuestos inorgánicos y, además, destacan por sus ataques no selectivos, una característica de elevada importancia en el tratamiento de las aguas residuales, puesto que permite la descontaminación de mezclas de contaminantes (Malato y col., 2009). Otras ventajas de estos procesos son la no generación de subproductos de reacción peligrosos (o por lo menos en baja concentración), el hecho de que pueden tratar contaminantes en muy baja concentración o que pueden alcanzar porcentajes altos de mineralización.

Los PAO son muchos y muy variados, puesto que existen numerosas formas de generar radicales hidroxilo. Esto supone una ventaja importante, al permitir seleccionar el tratamiento más adecuado según los requerimientos específicos de cada tratamiento. Otros factores a tener en cuenta son que la luz ultravioleta (UV) potencia los tratamientos (Gogate y col., 2004a) y que la combinación de ellos puede producir un efecto sinérgico (Marugán y col., 2006) (Marugán y col., 2007) (Gogate y col., 2004b). Es por todo ello que su clasificación es complicada. En la Tabla 1.2 se describen

los principales PAO atendiendo a su reactivo u operación principal. En los siguientes apartados de esta memoria de tesis doctoral se profundizará en la descripción de los procesos Fenton y foto-Fenton puesto que son los tratamientos utilizados para el desarrollo del plan experimental.

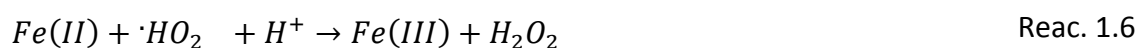
Tabla 1.2. Descripción general de los principales PAO.

Tipo	Proceso	Descripción
Basados en H₂O₂	Fenton	Acción conjunta de H ₂ O ₂ y sales de Fe(II) para la generación de $\cdot\text{OH}$.
	Foto-Fenton	Acción conjunta de H ₂ O ₂ , sales de Fe(II) y UV para la generación de $\cdot\text{OH}$.
	Tipo Fenton	Procesos basados en el reactivo Fenton pero modificado de algún modo como: utilización de sales de Fe(III), utilización de catalizador soportado o utilización de otros metales de transición, por ejemplo cromo o cobre.
	Foto-oxidación con H ₂ O ₂	Fotólisis del H ₂ O ₂ cuando se irradia con UV para la generación de $\cdot\text{OH}$.
Basados en O₃	Ozonización fotocatalítica	Fotólisis del ozono en medio acuoso que genera dos radicales hidroxilo que, además, pueden combinarse entre sí para la generación de H ₂ O ₂ que a su vez puede volver a descomponerse en radicales hidroxilo al irradiarse.
	Ozono con H ₂ O ₂	La adición de H ₂ O ₂ favorece la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ por descomposición del ozono evitando la refractariedad de algunos compuestos orgánicos frente al O ₃ .
Fotocatálisis		Utilización de un fotocatalizador que, tras absorción de luz, se excita e interactúa repetidamente con los reactivos, formando intermedios de reacción y regenerándose tras cada ciclo. Presenta la gran ventaja de poder utilizar la energía solar como fuente de radiación. La especie más utilizada es el TiO ₂ .
Oxidación húmeda		Oxidación de alta temperatura y presión presentando distintas variantes pudiendo utilizar como oxidantes aire, oxígeno puro e, incluso, H ₂ O ₂ .

Ultrasonidos	Utilización de sonidos con altas frecuencias (300-1000 kHz) que generan altas temperaturas y presiones en el seno del líquido (cavitación acústica). La materia orgánica puede sufrir pirolisis además de la posibilidad de que se generen $\cdot\text{OH}$.
	UV de vacío Irradiación extrema (140-200 nm) que permite tanto la fotólisis de los sustratos como la homólisis del agua en $\cdot\text{OH}$.
Otros PAO	Radiólisis Exposición de la muestra a radiación gamma y, generalmente, ^{60}Co . Haces de electrones Se bombardea la muestra con electrones acelerados de alta energía, entre 1 y 2 MeV. De forma similar a la radiólisis, se forman especies muy reactivas que pueden tanto oxidar como reducir los sustratos presentes.

I.3.1.2.1. Reactivo de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)

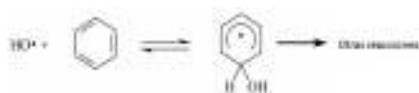
La secuencia de reacciones representadas por las Reac. 1.1-1.7 es conocida como Fenton (Fenton, 1894). Este mecanismo de descomposición del H_2O_2 en solución ácida y en ausencia de luz fue propuesto por Barb y col., 1494, 1951a y 1951b siendo su fuerza impulsora la energía térmica. Se cree que algunas de estas reacciones se dan en múltiples pasos.



La utilización del hierro de forma catalítica ayuda a minimizar la captura del radical hidroxilo por el Fe(II) (Reac. 1.4). La Reac. 1.2 es varios órdenes de magnitud más lenta que la Reac. 1.1 y, así, la Reac. 1.2 se convierte en la etapa limitante del proceso. Es común encontrar en la bibliografía el término 'Reacciones tipo Fenton'

(Fenton-like) para referirse a las reacciones iniciadas con Fe(III) en lugar de Fe(II), tratando de distinguir ambos procesos desde el punto de vista mecanístico. Sin embargo, se observa como ambas especies, Fe(II) y Fe(III), están presentes simultáneamente en la cadena de reacciones, independientemente de cual sea la especie utilizada al comienzo de la reacción, especialmente, cuando se trabaja con exceso de H₂O₂. En ese caso, el Fe(II) se oxidará rápidamente a Fe(III) y, a partir de ahí, el sistema se comportará de forma independiente a la especie de hierro adicionada inicialmente.

Por otra parte, las reacciones del radical hidroxilo con compuestos orgánicos llevan a la formación de radicales de carbono. El radical hidroxilo reacciona principalmente sustrayendo el hidrógeno de los enlaces C-H, N-H u O-H, adicionándose a los dobles enlace carbono-carbono, C=C, o adicionándose a los anillos aromáticos (Reac. 1.8-1.11) (Von Sonntag y col., 1997). Cabe destacar que estas reacciones de hidroxilación, conocidas como ‘mecanismo Dorfman’, son consumidoras de oxígeno (Dorfman y col., 1962).



Reac. 1.8 y 1.9



Los intermedios orgánicos formados durante las primeras etapas de oxidación pueden reaccionar a su vez con los radicales hidroxilo y el oxígeno, de forma que el proceso global llevará, idealmente, a la mineralización hasta CO₂ y H₂O. Normalmente, la evolución del CO₂ es más lenta que la eliminación del compuesto inicial y, también de forma general, la velocidad de reacción disminuye con el tiempo, al disminuir a su vez la reactividad de los productos formados con el radical hidroxilo. La degradación de los contaminantes orgánicos mediante el proceso Fenton da resultados óptimos a un pH ligeramente inferior a 3, hecho que está relacionado con la especiación del Fe(III).

Por último, cabe destacar que la determinación de los subproductos generados durante el proceso es clave ante la posibilidad de que estos sean igual o, incluso, más peligrosos que los compuestos originales. Aun así, la mayoría de los estudios utilizan el carbono orgánico total (COT), el carbono orgánico disuelto (COD), la DQO y la toxicidad como parámetros indicadores del proceso. Puesto que el radical hidroxilo es altamente reactivo y no selectivo, se pueden encontrar múltiples subproductos en la mayoría de

casos. Durante el transcurso del proceso se acumulan ácidos de bajo peso molecular, como el fórmico o el acético, especialmente si la reacción se lleva a cabo en la oscuridad. Este hecho se produce por la baja reactividad de estos compuestos con el radical hidroxilo, lo que explica la incompleta eliminación de COD que, normalmente, se da en los sistemas oscuros.

I.3.1.2.2. Reacción de Fenton fotoasistida: foto-Fenton

La irradiación de las soluciones de reacción (Fenton) con luz UV o UV/luz visible implica velocidades de reacción y conversiones más altas (Pignatello y col., 2006), hecho relacionado con la fotoquímica del Fe(III). Es por ello que el proceso foto-Fenton ha sido elegido como pretratamiento en esta tesis. Los complejos de Fe(III) experimentan una excitación por transferencia de carga ligando-metal disociándose para dar Fe(II) y un ligando oxidado según queda representado en la Reacción 1.12.



La fotoquímica del Fe(III) es ventajosa para los PAO tipo Fenton, porque el ion reducido puede reaccionar con el H₂O₂ para producir $\cdot OH$ y porque la oxidación del ligando puede provocar la degradación del contaminante. Además, cabe destacar que la fotólisis del Fe(II) a las longitudes de onda empleadas no es importante y que el peróxido de hidrógeno puede fotolizarse con luz UV, Reac. 1.13.



Los hidroxicomplejos del Fe(III) presentes en soluciones medianamente ácidas, como el Fe(OH)²⁺ y el Fe₂(OH)₂⁴⁺, absorben luz de forma apreciable en la región UV e, incluso, en el visible. Estos complejos sufren fotorreducción para dar $\cdot OH$ y Fe(II), Reac. 1.14. La especie más importante, al pH óptimo del proceso, es el Fe(OH)²⁺ por su alto coeficiente de absorción y concentración relativa respecto a otras especies de Fe(III). El rendimiento cuántico de la reacción de producción de Fe(II) a partir de sulfato férrico a pH 3 es 0.21.



I.3.1.2.3. Influencia de las principales variables sobre el proceso foto-Fenton

La acidificación del agua a tratar para llevar a cabo el proceso foto-Fenton, que requiere un pH menor de 3, está considerada una de las mayores desventajas no solo por el gasto en ácido, sino también por la necesidad de neutralizar la disolución tras el tratamiento. El proceso requiere mantener las sales de hierro en disolución y evitar su precipitación. Diferentes autores han propuesto un valor de pH alrededor de 2.8 como el pH óptimo de trabajo, (Pignatello y col., 1992) (Safarzadeh y col., 1996) puesto que evita la precipitación del Fe (al menos cuando el hierro está presente en concentraciones por debajo de 1 mM, aproximadamente) y porque maximiza la concentración de acuacomplejos de Fe(III) mono y dihidroxilados (estos complejos absorben luz UV de forma más eficiente que los no hidroxilados). Sin embargo, debe matizarse que esta segunda razón solo cobra importancia ante la ausencia de agentes complejantes del Fe, hecho que rara vez ocurre por la habitual presencia de ácidos carboxílicos en el medio.

En relación a la concentración de catalizador, un aumento de la concentración de hierro disuelto siempre implica velocidades de reacción mayores cuando el foto-Fenton se lleva a cabo a pH óptimo, exceso de agente oxidante y con concentraciones de hasta 1 mM (Gernjak y col., 2006) (Gernjak y col., 2003). Sin embargo, este aumento no es proporcional y tiende a estabilizarse cuando se utilizan concentraciones altas.

Los rayos de luz que atraviesan el fotorreactor se atenúan conforme el catalizador va absorbiendo luz (coeficiente de extinción). Así, en el diseño de plantas de fotocatalisis, uno de los puntos clave será conseguir que el paso óptico del tubo sea el adecuado para la concentración seleccionada de hierro en disolución, de forma que no se generen zonas oscuras. El uso de una concentración de catalizador demasiado alta implica una atenuación del rayo de luz demasiado fuerte y la generación de zonas oscuras (Malato y col., 2007b). Es decir, se podría alcanzar el mismo resultado, en términos de degradación, con una inversión más pequeña en las instalaciones. A pesar de esto, puesto que las reacciones térmicas del proceso también tienen cierta importancia en el mismo, generalmente la adición de concentraciones más altas de catalizador siempre suponen velocidades de degradación mayores, como ya ha sido demostrado en ciertos trabajos donde se han llegado a utilizar concentraciones de hasta 450 mg L⁻¹ (Göb y col., 2001) (Oliveros y col., 1997).

Otro aspecto importante a tener en cuenta es la competición de ciertos contaminantes, también capaces de absorber luz, por los fotones y la fuente de luz utilizada. Aunque la absorción de luz por parte de los contaminantes puede conllevar la fotólisis del compuesto, normalmente el rendimiento cuántico de este fenómeno es bajo, lo cual implica una pérdida de eficiencia en términos de uso de fotones. Por otra parte, se ha visto que la energía solar mejora el rendimiento del proceso en comparación con el uso de lámparas de mercurio de diferentes presiones (Oliveros y col., 1997). Por tanto, cuando se optimiza la concentración de hierro del proceso, debe tenerse en cuenta tanto el efecto filtro que producen ciertos contaminantes, como la geometría del fotorreactor o viceversa (Gernjak y col., 2004).

La temperatura tiene un efecto importante y beneficioso sobre el proceso foto-Fenton. Por ejemplo, Gernjak y col. (Gernjak y col., 2003) observaron un aumento del 500% en la velocidad de reacción al aumentar la temperatura desde los 20°C a los 50°C.

En otro estudio, Torrades y col., 2003 también observaron que la temperatura es un factor importante, especialmente cuando el sistema opera con bajas concentraciones de reactivo o relaciones inadecuadas de los mismos, encontrando una temperatura óptima alrededor de los 55°C. Dicha determinación incluía en el cálculo de la eficiencia el consumo de peróxido de hidrógeno. Así, cuando se busca la optimización del consumo de reactivos o la concentración de hierro que el sistema puede utilizar es limitada (por ejemplo por restricciones de vertido), la temperatura se convierte en un parámetro clave. Este hecho parece estar relacionado con las reacciones térmicas implicadas en la reducción del ion férrico, en contraposición a la de fotorreducción del mismo ion puesto que, mientras en las reacciones térmicas se produce un consumo de peróxido sin generar radicales hidroxilo, en las reacciones de fotorreducción no existe consumo.

Sin embargo, a pesar de todo lo explicado hasta ahora, parecen existir excepciones respecto al efecto beneficioso de incrementar la temperatura del proceso. Por ejemplo, Zapata y col., 2009a observaron una pérdida importante de hierro en disolución por precipitación al operar a 50°C, lo que provocó una disminución significativa de la velocidad de degradación de la mezcla de plaguicidas utilizada para dicho estudio. De esta forma, los autores aconsejan diseñar las plantas de tratamiento

teniendo en cuenta que no se deben superar los 45°C cuando se lleve a cabo dicho proceso.

En relación a la longitud de onda de la radiación incidente, como ya se ha comentado anteriormente, la luz solar parece la fuente más apropiada de fotones comparada con lámparas que emiten a longitudes de onda más bajas. Las longitudes de onda más altas evitan el efecto filtro que producen algunos contaminantes, fotolizando los complejos del ion férrico (Sun y col., 1992).

Respecto a la penetración de los haces de luz en el reactor, debe tenerse en cuenta que los intermedios generados durante el proceso pueden interferir en la absorción de luz, dificultando considerablemente el objetivo de mantener completamente iluminado el fotorreactor.

Por último y referente a la intensidad de radiación UV, aunque no existen trabajos específicamente dedicados a ello, algunos artículos de investigación donde se ha estudiado la variación del paso óptico, la operación a diferentes horas del día (Al Momani y col., 2007) o la intermitencia en las condiciones de luz/oscuridad (Gerjnak y col., 2006), siempre han encontrado rendimientos más altos por fotón incidente cuanto menor es la irradiancia por unidad de volumen aplicada al sistema.

Es lógico pensar que, bajo las mismas condiciones de operación, un aumento de la concentración de contaminante implica un aumento del tiempo de tratamiento, más incluso teniendo en cuenta que, si se generan intermedios de reacción que pueden absorber luz, el efecto filtro que provocan también puede aumentar. Sin embargo, se ha encontrado que esta relación no es directamente proporcional, tal y como subraya el trabajo desarrollado por Krutzler y col. 1999. Por lo tanto, si se espera que el agua problema sufra importantes cambios en relación a la concentración de contaminante o contaminantes, el correcto escalado y diseño del proceso necesitará de nuevos datos experimentales.

En relación a la presencia de sales, a pH 3 y en presencia de cloruros y sulfatos, los radicales hidroxilo se sustituyen, principalmente, por radicales cloruro y, en menor medida, por radicales sulfato (Gogate y col., 2004a). Estos radicales tienen un efecto negativo sobre la cinética del proceso, disminuyen el poder oxidante del sistema y empeoran la eficiencia en el consumo de reactivos, todo ello como consecuencia del menor poder oxidante de los radicales generados respecto al radical hidroxilo.

A pesar de lo explicado anteriormente, el proceso foto-Fenton, aunque perdiendo eficiencia, sigue funcionando correctamente en presencia de concentraciones de sales elevadas, incluso al nivel de las concentraciones del agua de mar (Bacardit y col., 2007).

En cuanto a la dosificación del agente oxidante, la adición de una concentración demasiado baja conlleva velocidades de degradación lentas y, una adición demasiado elevada, provoca la pérdida de eficiencia en el consumo del mismo, puesto que el peróxido de hidrógeno compite por el radical hidroxilo y se descompone sin oxidar el contaminante. Se ha observado que la evolución de la concentración de oxígeno disuelto durante el proceso es un buen indicador de la eficiencia en el consumo de oxidante (Santos-Juanes y col., 2011) (Prieto-Rodríguez y col., 2011). Concentraciones bajas (por debajo de la saturación con aire) indican que la velocidad de reacción es demasiado lenta respecto a la óptima y, por el contrario, concentraciones demasiado elevadas (muy por encima de la saturación con aire) son una señal de que el oxidante está consumiéndose para generar oxígeno en lugar de oxidar al contaminante.

I.3.1.2.4. Fotorreactores solares

Los primeros fotorreactores solares utilizados para el tratamiento de aguas estaban basados en los captadores usados en aplicaciones termosolares. No obstante, rápidamente quedaron en desuso como consecuencia de su elevado coste de inversión y mantenimiento, la limitación de aprovechar solo la radiación solar directa, la baja eficiencia óptica y cuántica o el sobrecalentamiento del fluido causado por el factor de concentración (Malato y col., 2002).

La investigación demostró que era mucho más adecuado el uso de fotorreactores estáticos y sin concentración, capaces de aprovechar la radiación difusa. Así, se estudiaron diferentes geometrías:

- a) Película en cascada (Wyness y col., 1994).
- b) Placa plana (Well y col., 1997).
- c) Estanque solar (Giménez y col., 1999).
- d) Captador parabólico compuesto (CPC) (Blanco y col., 2000).

De entre estas opciones, los CPCs parecen haber sido los fotorreactores de mayor aceptación al resultar un punto intermedio entre los sistemas con concentración y los captadores sin concentración capaces de aprovechar las ventajas de ambas configuraciones (Romero y col., 1999).

Los CPC son captadores estáticos con dos espejos parabólicos conectados y un tubo absorbedor en el eje (Figura 1.7), normalmente de baja concentración (entre 1 y 1.5 dependiendo de la aplicación). Gracias al diseño de la superficie reflectora se puede utilizar la mayor parte de la radiación incidente incluyendo la componente difusa. La luz reflejada se distribuye por la parte superior del tubo favoreciendo la completa iluminación del mismo (Goswami y col., 1997). La eficiencia máxima de captación anual de radiación se consigue inclinando el sistema, aproximadamente, un ángulo semejante a la latitud local.

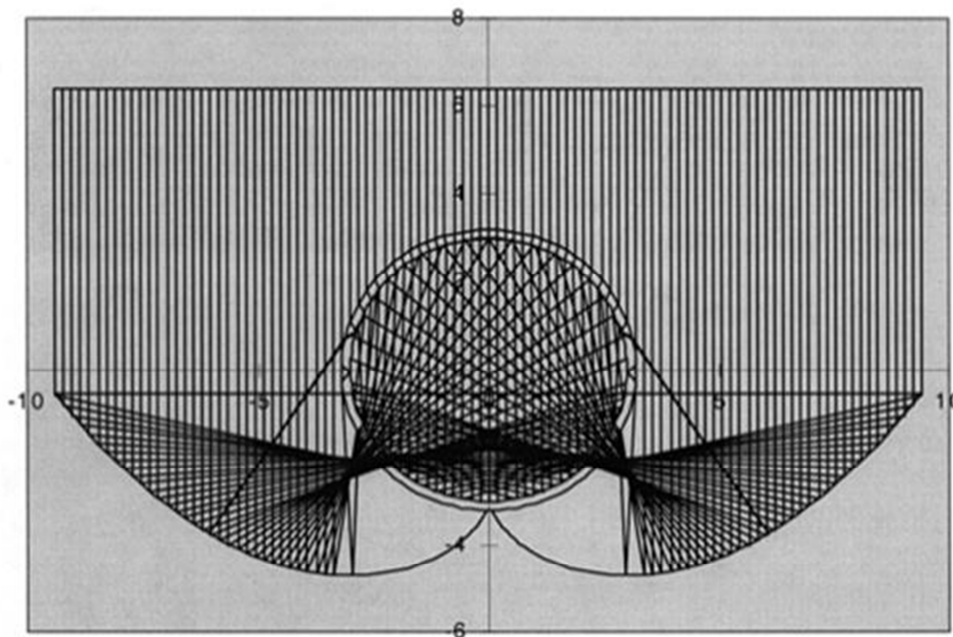


Figura 1.7. Recorrido de los fotones en un CPC estando el sol situado en el cenit.

Por tanto, la utilización de estos fotorreactores eleva la eficiencia óptica y cuántica, permite aprovechar la radiación difusa y directa así como operar a temperaturas adecuadas para el fluido. Además, puesto que los tubos absorbedores son sistemas cerrados, se evita la volatilización de ciertos compuestos y se puede operar bajo régimen turbulento lo que facilita los fenómenos de transferencia de materia.

En relación al material del tubo absorbedor, éste debe transmitir la radiación UV de forma eficiente y ser resistente a ella. El vidrio borosilicatado es, probablemente, el material más utilizado y la mejor opción (Blanco y col., 2000) mientras que el rango práctico de diámetro de tubo suele estar comprendido entre los 25 y los 50 mm. Respecto a la superficie reflectante, obviamente debe presentar una alta reflectividad de la radiación UV además de ser resistente a las condiciones ambientales puesto que estos sistemas se instalan en exterior, químicamente inerte y lo más económica posible. El aluminio parece ser el material más adecuado puesto que presenta valores altos de reflectividad en el espectro UV (92.3% a 280 nm y 92.5% a 385 nm). Por último, las tuberías y conexiones deben ser inertes tanto al ataque de las sustancias químicas, a la radiación solar y soportar temperaturas de hasta 70°C, aproximadamente. Puesto que el pH óptimo del proceso es ácido, no deben verse afectadas por estas condiciones y deben aguantar las pérdidas de cargas generadas. Los materiales más habituales son el polipropileno y el polietileno.

I.3.1.3. Combinación PAO y tratamiento biológico

A pesar de que la descontaminación de las aguas que contienen contaminantes biorrecalcitrantes es factible desde el punto de vista científico, la economía del proceso sigue siendo el principal obstáculo a su aplicación y sería clave una legislación más restrictiva que obligase, especialmente a las industrias, a implantar estos tipos de tratamiento. La oxidación química para la obtención de una mineralización completa es cara debido a que los intermedios generados durante el tratamiento son, generalmente, cada vez más resistentes a su degradación. Además, se necesitan energía y concentraciones de reactivos que incrementan irremediabilmente con el tiempo de tratamiento (Muñoz y col., 2005). Publicaciones de principios de los años ochenta ya afirmaban que las características de las aguas residuales (biodegradabilidad y toxicidad) mejoraban cuando eran sometidas a una oxidación química (Randall y col., 1980). Tras esta observación, la aplicación de un PAO como pretratamiento para la conversión de los compuestos originales, tóxicos y persistentes, en intermedios biodegradables que pueden ser eliminados mediante un tratamiento biológico, con unos costes considerablemente menores, surgió como una alternativa más viable desde el punto de vista económico, tal y como fue publicado desde finales de los años ochenta y principios de los noventa (Kearney y col., 1988). Las características de las aguas residuales industriales, en la que se centra esta tesis, varían no solo con el tipo de industria que las genera, sino incluso dentro de la misma industria tanto de forma cualitativa como cuantitativamente. Hablamos por tanto de la resolución de un problema complejo debido a la gran cantidad de compuestos y concentraciones que pueden contener y que debe ser estudiado en profundidad en cada caso. La Figura 1.8

describe de forma general la mejor opción de tratamiento en función de las características del agua residual (biodegradabilidad, toxicidad y concentración de COD inicial) donde, de forma general, el tratamiento óptimo es el que tiende, cuando es posible, a suprimir o minimizar la intensidad del PAO, lo cual se justifica en base a la minimización de costes (Haberl y col., 1991).

A continuación se justifica la elección de cada una de las opciones representadas en la Figura 1.8:

- ✓ *Agua residual biodegradable dentro de los límites de vertido:* Al tratarse de un agua residual cuyas características cumplen con los requisitos impuestos por la legislación aplicable, es posible el vertido directo del agua.
- ✓ *Agua residual biodegradable fuera de los límites de vertido:* Al tratarse de un agua residual biodegradable la mejor opción es la aplicación directa del tratamiento biológico por su menor coste.
- ✓ *Agua residual no/parcialmente biodegradable, con baja toxicidad y concentración de COD > 100 mg L⁻¹:* Al presentar baja toxicidad y alta concentración de COD la mejor opción es, en primer lugar, eliminar la fracción biodegradable del agua mediante un biotratamiento y, posteriormente, la aplicación de PAO que permita eliminar la fracción no biodegradable del agua. En este caso concreto, la aplicación del PAO como pretratamiento supondría aumentar los costes globales del proceso puesto que se estarían eliminando compuestos biodegradables (tratables mediante procesos biológicos) con la técnica de precio más elevado.
- ✓ *Agua residual no/parcialmente biodegradable, con baja toxicidad, con concentración de COD < 100 mg L⁻¹ y dentro de los límites de descarga:* Al tratarse de un agua residual cuyas características cumplen con los requisitos impuestos por la legislación aplicable, es posible el vertido directo del agua.
- ✓ *Agua residual no/parcialmente biodegradable, con baja toxicidad, con concentración de COD < 100 mg L⁻¹ y fuera de los límites de descarga:* Debido a su baja concentración de COD no es posible aplicar un tratamiento biológico posterior al PAO aunque sería aconsejable, para asegurar la completa descontaminación del agua, su descarga a una planta depuradora de agua residual municipal.
- ✓ *Agua residual no/parcialmente biodegradable, con alta toxicidad, con concentración de COD < 100 mg L⁻¹:* Debido a su alta toxicidad no es posible aplicar un tratamiento biológico y, por su baja concentración de COD, tampoco sería posible la utilización de un tratamiento biológico posterior al PAO aunque

sería aconsejable, para asegurar la completa descontaminación del agua, su descarga a una planta depuradora de agua residual municipal.

- ✓ *Agua residual no/parcialmente biodegradable, con alta toxicidad, con concentración de COD > 100 mg L⁻¹*: Debido a su alta toxicidad no es posible aplicar un tratamiento biológico en primer lugar. El pretratamiento mediante un PAO permite aumentar la biodegradabilidad y disminuir la toxicidad del agua residual conforme avanza el tratamiento. El punto clave de este proceso combinado es minimizar la intensidad del pretratamiento de forma que la descarga al tratamiento biológico se realice justo cuando el agua pretratada alcance las características necesarias para la biodegradación permitiendo disminuir los costes globales del proceso. Esta determinación se lleva a cabo mediante ensayos de biodegradabilidad y toxicidad.

Existe información abundante y de calidad sobre el acoplamiento de los PAO y los tratamientos biológicos que pueden encontrarse en diferentes memorias de tesis doctorales, como las de las doctoras M.M. Ballesteros-Martín, 2008 y A. Zapata, 2011, o el 'Review' publicado por Oller y col., 2011. Puesto que esta tesis incluye el estudio de la descontaminación de aguas industriales tóxicas y no biodegradables, se hará hincapié en el acoplamiento PAO-tratamiento biológico, por este orden, apelando a los lectores a la consulta de los documentos anteriores donde se puede encontrar información referente al tratamiento de otros tipos de aguas residuales con otras características.

El porcentaje de mineralización alcanzado con el pretratamiento se considera un factor fundamental del proceso, siendo clave su minimización. Por un lado, una mineralización excesiva supone un aumento del consumo de energía y reactivos incrementado innecesariamente los costes del proceso. Por el contrario, una mineralización insuficiente puede provocar que los intermedios generados sean estructuralmente muy similares a los compuestos originales, de forma que las características del agua problema no cambien lo suficiente para que la oxidación biológica sea posible, dejando el proceso de descontaminación incompleto o, incluso, provocando daños sobre los microorganismos responsables del tratamiento. Así, la evolución de la toxicidad y biodegradabilidad del agua residual es comúnmente estudiada mediante diferentes tipos de ensayos para la determinación del punto óptimo de acoplamiento (Amat y col., 2009). Es habitual que al inicio del pretratamiento se generen intermedios también tóxicos provocando que la toxicidad del agua residual aumente en lugar de disminuir (Kim y col., 2007) (Pérez-Estrada y col., 2007).

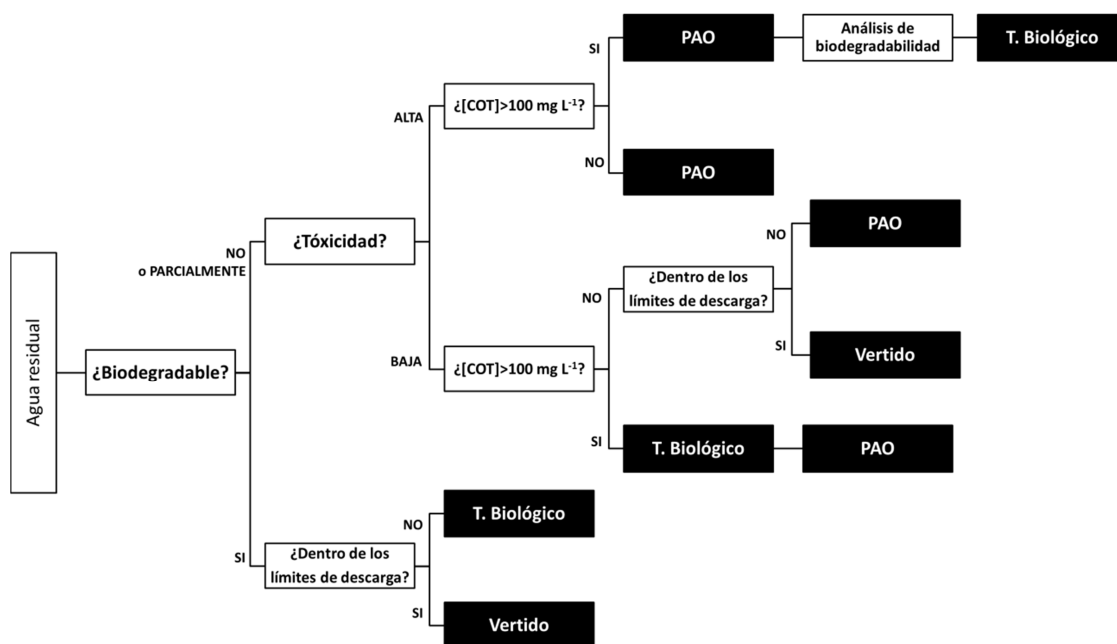


Figura 1.8 Esquema para la selección del tratamiento adecuado en las aguas residuales industriales.

Teniendo en cuenta que la composición exacta del efluente original de una industria es difícil de determinar, la identificación de todos los intermedios de reacción resulta prácticamente imposible y, por tanto, la cinética debe basarse en medidas globales de la carga orgánica como el COD o la DQO. Aunque el estudio de aguas modelo permite obtener información muy útil en relación a la optimización del tratamiento, ésta no puede usarse directamente para las aguas reales. Así, de forma general, se requieren estudios en serie que empiecen con aguas modelos hasta alcanzar el tratamiento de las aguas reales. Se han tratado con éxito numerosos tipos de aguas industriales mediante la combinación de Fenton/foto-Fenton y tratamiento biológico. La descontaminación de aguas conteniendo plaguicidas y/o herbicidas (Malato y col., 2007), fármacos (Méndez-Arriaga y col., 2010) y contaminantes emergentes (Miralles-Cuevas y col., 2013), aguas de la industria textil (García-Montaña y col., 2006) (Lucas y col., 2007), de la industria del papel (Assalin y col., 2010), de la industria de la oliva (Lucas y col., 2013), de la industria alimentaria (Amor y col., 2012) o aguas de lixiviado de vertedero (Lei y col., 2007) han sido y son objeto de estudio. Sin embargo, a pesar de la cantidad de información que puede encontrarse a escala de laboratorio y planta piloto, a nivel industrial existen muy pocas aplicaciones y relativamente recientes. El número es aún menor si el proceso foto-Fenton es elegido como pretratamiento. Es importante tener en cuenta que la combinación de los procesos químicos y biológicos supone la dificultad adicional de no poner en contacto el oxidante químico con el cultivo biológico, puesto que concentraciones altas de peróxido de hidrógeno causan efectos adversos en los microorganismos. Además, el

tiempo de oxidación química también debe ser considerado, puesto que no solo la introducción al sistema de compuestos tóxicos puede afectar también al cultivo, sino que un efluente sobrepretratado minimiza el valor metabólico de los intermedios generados.

Un ejemplo de la combinación foto-Fenton/tratamiento biológico a escala pre-industrial es la planta demostración desarrollada en el marco del proyecto Europeo CADOX. En base a los resultados obtenidos a escala planta piloto (Malato y col., 2007a) se diseñó y construyó, en el año 2007, una planta con una superficie de 100 m² de colectores CPC combinada con un reactor con biomasa inmovilizada (conocido por sus siglas inglesas, IBR) de 1 m³ de volumen total para el tratamiento de un agua salina industrial contaminada con un precursor farmacéutico en una concentración aproximada de 500 mg L⁻¹. La eficiencia del sistema alcanzó el 95% en términos de mineralización donde el 50% del COD inicial fue degradado mediante foto-Fenton y el 45% restante mediante el tratamiento biológico.

Otro ejemplo de la viabilidad a escala industrial de la combinación del proceso foto-Fenton con un tratamiento biológico es la planta utilizada por Zapata y col., 2010a para el tratamiento de un agua contaminada con una mezcla de plaguicidas comerciales. La oxidación parcial del agua problema fue llevada a cabo bajo luz solar en una planta con colectores tipo CPC de 150 m² superficie (1.06 m³ de volumen total) mientras que la etapa posterior de biotratamiento fue desarrollada en dos IBRs con biomasa soportada, proveniente de una planta depuradora de agua residual municipal. Los resultados obtenidos demostraron que la eliminación de los principios activos de los distintos plaguicidas es posible, así como la consiguiente reducción de COD que superó el 80% de eficiencia.

A pesar de que el número de publicaciones referentes a los procesos integrados es abundante y de que se ha demostrado su viabilidad, la realidad es que su implantación es aún muy limitada. Es por tanto imprescindible continuar con su estudio, optimizando el proceso desde el punto de vista económico, buscando modificaciones que permitan mejorar su eficiencia y la obtención de efluentes de alta calidad que permitan pensar en la reutilización del agua tratada.

I.4. Modelado del proceso Fenton y foto-Fenton

Como se ha visto hasta ahora, numerosos aspectos del proceso Fenton/foto-Fenton han sido estudiados de forma activa en los últimos años. Así, las condiciones de operación, interferencias, dosificación de reactivos, mecanismos de reacción, economía del proceso, etc., son y han sido objetivos comunes de muchos de estos trabajos. Sin embargo, el campo del modelado cinético sufre un retraso considerable respecto a la mayoría de campos de conocimiento de estos procesos, especialmente, si lo comparamos con otros PAO como la fotocatalisis con TiO_2 (Marugán y col., 2011) (Marugán y col., 2013) o la ozonización (Rodríguez y col., 2013) (Aguinaco y col., 2014), todo ello motivado por los complejos mecanismos del Fenton/foto-Fenton. Si bien las reacciones elementales y las etapas de equilibrio involucradas son conocidas, la adición de compuestos orgánicos provoca cierto desconocimiento sobre el proceso debido a la interrelación de los distintos fenómenos que aparecen y, por ejemplo, las especies reactivas generadas durante el tratamiento continúan bajo discusión (Pang y col., 2002). Por otra parte, también debe tenerse en cuenta que es bastante más habitual la utilización del foto-Fenton solar por su mayor viabilidad y, por tanto, otros factores importantes como el nivel de radiación UV, el uso de colectores solares, los rangos de longitud de onda o la distribución de luz dentro de los fotorreactores deben tenerse en cuenta en las ecuaciones correspondientes, dificultando aún más la modelización.

I.4.1. Conceptos generales del modelado de procesos

Un modelo matemático es la expresión formal de las relaciones entre los componentes de un modelo. La construcción de un modelo de este tipo implica la selección y cuantificación de los componentes, variables y relaciones presentes en el sistema para representarlo con el nivel de detalle requerido (Figura 1.9). Puede ser algo tan simple como sustituir las variables de una ecuación por sus valores reales, o puede ser un conjunto complejo de ecuaciones interrelacionadas, cuyas variables se ven modificadas a lo largo del tiempo y/o el espacio.

Por mínimamente complejo que sea un modelo, y especialmente si se tienen en cuenta variaciones en el espacio o en el tiempo, requiere la resolución de muchísimas operaciones matemáticas. Por tanto, se requiere un ordenador para su resolución ordenada en forma de algoritmo.

Las características deseables de los modelos matemáticos son:

- ✓ *Parsimonia*, un modelo no es necesariamente mejor por tener muchos parámetros. La simplicidad es siempre deseable.
- ✓ *Modestia*, deben tratar de alcanzarse sólo objetivos asequibles. Un modelo, al igual que un mapa, no debe aspirar a imitar la realidad, sino sólo a resaltar aquellos aspectos de interés para su aplicación.
- ✓ *Exactitud*, el modelo debe reproducir en la medida de lo posible el funcionamiento del sistema y generar valores para las variables de salida similares a los observados en la realidad.
- ✓ *Verificabilidad*, los resultados del modelo deben poder compararse con datos reales y determinar de este modo el grado de exactitud del modelo.
- ✓ Por otro lado, no basta con que el modelo funcione bien, debe funcionar bien por las razones correctas. En otras palabras, debe ser representativo de lo que ocurre, al menos, cuando éste está basado en leyes físicas/químicas.

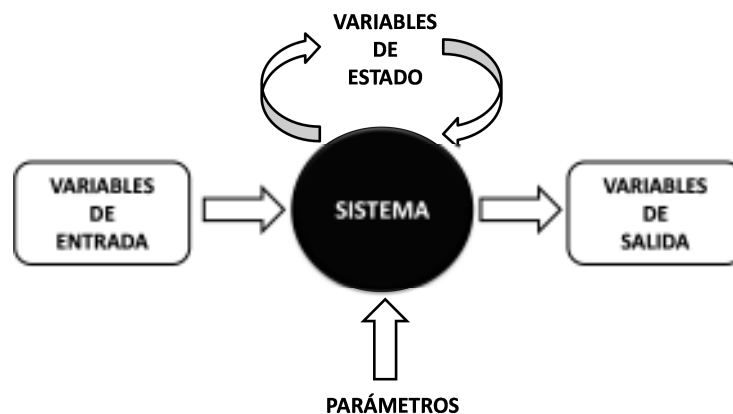


Figura 1.9. Esquema del comportamiento general de un sistema.

De forma general, los pasos a seguir en la definición de un modelo son:

- a) *Identificación*, es la determinación de los componentes y relaciones, así como de las ecuaciones matemáticas que representan el modelo.
- b) *Calibración*, es la determinación de los valores de los parámetros; bien midiéndolos en el campo o bien estimándolos mediante algún modelo empírico.
- c) *Validación*, es la obtención de series de las variables de estado y salida en un tiempo pasado para su comparación con valores reales de las mismas. El objetivo es evaluar el error cometido por el modelo y determinar si es asumible.

- d) *Simulación*, obtención de series de las variables de estado y de salida en un tiempo futuro a partir de series simuladas de variables de entrada.
- e) *Análisis de sensibilidad*, simulación pero alterando los valores de los parámetros para determinar la influencia de cada uno de ellos en los resultados aportados por el modelo.

La mayoría de modelos del proceso foto-Fenton propuestos hasta la fecha pueden clasificarse como dinámicos y deterministas. Dinámicos, porque devuelven las series temporales de las variables de estudio dentro del periodo de tiempo considerado (la operación más habitual del foto-Fenton es en modo discontinuo o por lotes) y deterministas, porque cuando se dan ciertos valores a las variables de entrada del proceso, siempre se obtienen los mismos valores de las variables de salida. Sin embargo, atendiendo a su carácter empírico o físico, a menudo considerada la característica fundamental de un modelo (Figura 1.10), sí es posible clasificar los distintos trabajos de la revisión bibliográfica hecha para esta tesis en modelos físicos, empíricos y semiempíricos. De forma general, un modelo físico se basa en las leyes físicas/químicas que rigen los procesos, mientras que un modelo empírico se basa en relaciones estadísticamente significativas entre variables.

Las ecuaciones que describen un modelo empírico no son por tanto físicamente o dimensionalmente consistentes ni universales ya que, en rigor, sólo son válidas para el contexto en el que se calibraron. Se caracterizan por un alto poder predictivo pero una escasa capacidad explicativa, es decir, reproducen el funcionamiento del sistema razonablemente bien pero no permiten saber por qué el sistema funciona así. Los modelos estadísticos se conocen también como modelos de caja negra, ya que no permiten descubrir el funcionamiento interno del sistema. La falta de conocimiento acerca del sistema se compensa con datos de calidad y en cantidad suficiente de las variables de entrada y de salida. A partir de estos datos, es posible construir un modelo empírico que nos permita, posteriormente, obtener las variables de salida a partir de un nuevo conjunto de valores para las variables de entrada.

Los modelos físicos o basados en primeros principios se denominan, por contraposición, modelos de caja blanca. Se trata de modelos en los que las transferencias de materia y energía entre sus componentes se rigen mediante ecuaciones físicas y que además cumplen las leyes de conservación de la materia y la energía, tanto para el conjunto del modelo como para cada uno de los submodelos. Para poder construir un modelo físico es necesario un alto conocimiento acerca de cómo funciona el sistema.

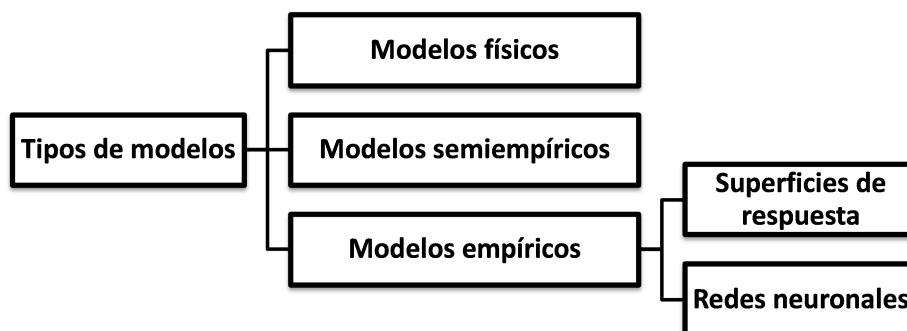


Figura 1.10. Clasificación de los modelos más utilizados en fotocatalisis atendiendo al tipo de ecuaciones que lo componen.

Una posibilidad intermedia son los modelos conceptuales o de caja gris. Se trata de modelos en los que el sistema se descompone en una serie de componentes que se resuelven como modelos empíricos, pero cuya integración se basa en principios físicos o al menos en cierto conocimiento a priori de cómo funciona el sistema.

Al final del capítulo puede encontrarse una tabla que contiene una revisión bibliográfica con los artículos de investigación más relevante sobre modelado de los procesos Fenton y foto-Fenton más relevantes publicados hasta la fecha.

I.4.2. Modelos basados en primeros principios

Tal y como se ha visto en la sección anterior, el modelado, cuando se basa en primeros principios, resulta una tarea tediosa y complicada. De hecho, en el campo del Fenton y foto-Fenton, el número de artículos publicados haciendo uso de modelos empíricos supera ampliamente a los basados en leyes químicas, probablemente, por el desconocimiento de las rutas completas de degradación de muchos compuestos y, aun en mayor medida, por las interacciones entre las distintas especies y los intermedios generados, hecho que se complica especialmente al trabajar con mezclas de contaminantes.

De forma general, los modelos basados en primeros principios siguen la configuración propuesta por Kang y col., 2002 y suelen estar compuestos por tres grupos de reacciones:

- ✓ *Un núcleo de reacciones inorgánicas*, que representa la interacción de diferentes especies inorgánicas entre las que se encuentran los $\cdot\text{OH}$, O_2^- , HO_2 , H_2O_2 , Fe(II) y Fe(III) , entre otros. Este primer grupo está muy estudiado y puede considerarse bien conocido.
- ✓ *La interacción del compuesto/s original y de sus intermedios de reacción con dichas especies inorgánicas exceptuando el Fe*, donde el conocimiento de los compuestos generados es crítico y normalmente no está bien definido.
- ✓ *Las interacciones entre el Fe y los intermedios orgánicos*, donde dichos intermedios pueden interferir el ciclo de oxidación-reducción del Fe, por ejemplo acelerando la reducción del Fe(III) al Fe(II) (Tamagaki y col., 1989) y/o desactivando el hierro a través de la formación de complejos estables (Kwon y col., 1999).

Kang y col. 2002 estudiaron el modelado cinético de la oxidación del fenol y distintos monoclороfenoles mediante el proceso Fenton. Para ello, establecieron un modelo compuesto por 28 reacciones donde la mayoría de los valores de las constantes cinéticas fueron establecidos basándose en datos bibliográficos. El trabajo, en otro punto habitual de este tipo de publicaciones, asumió la hipótesis de pseudo-estado estacionario para los radicales $\cdot\text{OH}$, HO_2 y O_2^- . Dependiendo de las condiciones de operación (Fe, H_2O_2 y concentración inicial de fenol) las predicciones del modelo presentaron una desviación de entre el 20% y el 30%. El análisis de sensibilidad reveló que las reacciones del Fe(II) , involucradas en la producción de radicales hidroxilo, son claves en la cinética de degradación y, puesto que los intermedios generados durante el proceso modifican el ciclo del hierro, se apela a una mejor comprensión de las interacciones entre los intermedios orgánicos y el Fe(II) para conseguir una mejora del proceso. Es decir, la obtención y verificación del modelo permitió no solo poseer una herramienta de predicción, sino obtener información acerca del proceso, una de las grandes ventajas de los modelos de caja blanca.

Yendo un paso más allá, Kusic y col., 2006 propusieron un esquema de 50 reacciones para el modelado cinético de la degradación de fenol mediante diferentes PAO, entre ellos el Fenton y foto-Fenton. Dependiendo del proceso utilizado, se seleccionaban distintos grupos de reacciones de entre el esquema inicial y se definía el modelo correspondiente. Los experimentos realizados fueron evaluados siguiendo la descomposición del fenol, sus productos de oxidación primarios y la mineralización de la disolución. Los modelos propuestos variaban dependiendo de la variable/s de

estudio (COD o concentración de fenol y sus productos de degradación), es decir, se propuso un modelo de Fenton y otro de foto-Fenton para el seguimiento de la oxidación/generación de los compuestos y, de la misma forma, otros dos modelos para el seguimiento de la mineralización. En ambos modelos del proceso Fenton se incluyen las reacciones básicas del proceso e, independientemente, las reacciones específicas de la descomposición del fenol en sus productos de degradación o las de mineralización y formación de complejos de Fe(III). El modelo del proceso foto-Fenton relativo a la degradación de los compuestos se basó en el modelo del Fenton del mismo tipo pero incluyendo las reacciones específicas, al igual que el modelo de la mineralización del foto-Fenton, que se basó en el del mismo tipo del Fenton, pero incluyendo nuevamente reacciones específicas. En realidad, el trabajo utilizó un modelo de caja blanca cuando el objetivo era seguir las concentraciones de los distintos compuestos y de caja gris (semiempírico) cuando el objetivo era seguir la mineralización. Los cuatro modelos mostraron buenas predicciones indicando que las combinaciones de reacciones propuestas describían de forma adecuada tanto el mecanismo como la cinética de degradación del fenol.

Un aspecto a tener muy en cuenta de los modelos basados en primeros principios son las reacciones fotoquímicas, puesto que sus velocidades de reacción son función de la posición, incluso bajo condiciones de mezcla perfecta. Este hecho se debe a la no uniformidad del campo de radiación en el reactor, causado por la absorción de fotones que sufren los rayos de luz a lo largo de su trayectoria y por la imposibilidad de conseguir una buena mezcla de los intermedios de reacción de corta vida y altamente reactivos. La mayoría de las reacciones fotoquímicas dependen del valor de la velocidad espectral de absorción de fotones (conocida por sus siglas inglesas, LVRPA, 'local volumetric rate of photon absorption'). Como consecuencia de la no uniformidad de la concentración de fotones y de la mayoría de los intermedios de reacción de corta vida, existe una distribución espacial de las velocidades de reacción de las especies estables, incluso cuando desde el punto de vista estrictamente hidrodinámico se trabaja con reactores que pueden considerarse mezcla perfecta. Bajo estas condiciones, es posible considerar que, salvo las concentraciones de las especies estables, temperatura y pH, el resto de las variables son función de la posición. Es más, asumiendo que se trabaja a temperatura constante y con un catalizador mecánicamente estable, la velocidad de reacción y el resto de variables relacionadas con la concentración y la radiación son función del tiempo (Alfano y col., 2009).

$$R_i = R_i[C_i^{estable}, C_i^{intermedios}, LVRPA, C_{catalizador}, T, pH, etc.] \quad \text{Ec. 1.1}$$

En esta expresión, dos variables tienen una distribución no uniforme: en la mayoría de casos $C_j^{\text{intermedios}}$ y, siempre, el LVRPA.

Debe destacarse que las velocidades de reacción observadas, basadas en las medidas de los reactivos estables, que se asume están distribuidas de forma uniforme en el reactor debido a las buenas condiciones de mezcla, son medias volumétricas de las velocidades de reacción no uniformes. Por tanto, antes de comparar las velocidades de reacción observadas con las expresiones cinéticas propuestas en un modelo (que por definición solo tienen validez local) estas últimas deben ser a su vez promediadas. No tener en cuenta este hecho puede invalidar muchas medidas cinéticas, aunque cada vez es más habitual incluir estos conceptos en las publicaciones, ejemplos claros son los grupos de investigación liderados por el Dr. Li Puma o el Dr. Cassano y Dr. Alfano.

Los procesos heterogéneos también han sido evaluados en el campo del modelado. Por ejemplo, Ortiz de la Plata y col., 2012 estudiaron la cinética de degradación del 2-clorofenol empleando tanto el foto-Fenton como el Fenton heterogéneo utilizando goethita como catalizador sólido e irradiando el reactor con luz comprendida entre los 350-400 nm. El modelo se basó en 19 reacciones de un mecanismo de Fenton heterogéneo-homogéneo utilizando dos reacciones extra para el caso del foto-Fenton. La mayoría de las constantes cinéticas eran conocidas, sin embargo, en el caso del Fenton heterogéneo, se requirió el cálculo de tres nuevas constantes a partir de los datos experimentales. Los parámetros fueron: (i) la reacción del $\cdot\text{OH}$ con el 2-clorofenol, (ii) la disolución del Fe inducida por protón y (iii) la disolución del Fe inducida por reducción. Para el caso del foto-Fenton heterogéneo, el campo de radiación en el reactor fue calculado mediante la resolución de la ecuación de transferencia de radiación. Con este propósito, se tuvieron que caracterizar las propiedades ópticas de la goethita. Combinando los experimentos en oscuridad e irradiados se obtuvieron los 22 parámetros necesarios para definir el mecanismo. Teniendo en cuenta que los resultados son independientes del tipo de reactor utilizado gracias al tratamiento que hace el modelo de los datos de radiación, el mecanismo propuesto puede utilizarse para escalado siempre que las variables estudiadas permanezcan dentro del rango utilizado.

El efecto de la temperatura también ha sido incluido en diferentes trabajos, por ejemplo, Farias y col., 2009 estudiaron el modelado cinético del Fenton y foto-Fenton para la degradación del ácido fórmico utilizando concentraciones de hierro relativamente bajas ($1-9 \text{ mg L}^{-1}$), a distintas temperaturas, donde las velocidades de

reacción se obtuvieron a partir de un mecanismo de reacción aceptado y haciendo uso del VRPA (en inglés: 'volumetric ratio of photon absorption'). A partir del modelo y de los datos experimentales, se obtuvieron los parámetros de Arrhenius (20-50°C) aplicando un procedimiento de regresión no lineal. El modelo cinético propuesto fue capaz de reproducir los efectos combinados del cambio de la concentración de hierro, temperaturas de reacción y relación ácido fórmico/peróxido de hidrógeno, obteniendo una alta capacidad de predicción.

La comprensión de los mecanismos que rigen los procesos Fenton y foto-Fenton es fundamental para el desarrollo de modelos cinéticos que permitan optimizar la operación y eficiencia de dichos tratamientos. En este sentido, Duesterberg y col., 2005 plantearon un modelo cinético detallado para describir la oxidación de distintos compuestos orgánicos (ácido fórmico y acetona) mediante el proceso Fenton, intentando encontrar diferencias en el tratamiento en función de los contaminantes. En este trabajo, los autores estudiaron el efecto del ratio $H_2O_2:Fe(II)$, el régimen de adición del H_2O_2 , el pH y la presencia o ausencia de oxígeno sobre la eficiencia y velocidad de degradación de los contaminantes. Las simulaciones demostraron el importante papel de los radicales orgánicos en el desarrollo del proceso así como el de los intermedios formados. De esta forma, los autores sugieren que un conocimiento de las rutas de degradación del compuesto original y de sus productos de degradación es fundamental para poder utilizar los modelos con propósitos de diseño y optimización.

A pesar de que la mayoría de estos trabajos se llevan a cabo a escala laboratorio, es posible encontrar trabajos donde los modelos también son aplicados a escala planta piloto. Así, Conte y col. 2012 estudiaron la degradación del herbicida 2,4-clorofenol en un reactor solar a escala planta piloto. A partir del estudio de la secuencia de reacción del compuesto, se propuso un modelo cinético con el objetivo de predecir la concentración del contaminante y peróxido de hidrógeno en un reactor de laboratorio mezcla perfecta. A partir de los datos de laboratorio, se estimaron los parámetros cinéticos correspondientes entre los 20 y 50°C, para concentraciones bajas de Fe y distintos ratios oxidante:contaminante. Finalmente, el modelo cinético fue empleado para predecir la evolución de las distintas especies en el reactor solar bajo diferentes condiciones experimentales obteniendo perfiles adecuados de ambos.

El estudio en este campo no se limita a la predicción de la oxidación de determinados compuestos, sino también a la parte de la química inorgánica. Por ejemplo, De Laat y Le, 2006 desarrollaron un modelo cinético de la descomposición del peróxido de hidrógeno por el ion férrico en disolución acuosa a pH ácido mediante

Fenton. El mecanismo de reacción fue investigado en un reactor mezcla perfecta operado por lotes bajo un amplio rango de condiciones experimentales ($1 < \text{pH} < 3$; $0.2 \text{ mM} < [\text{H}_2\text{O}_2]_0 < 1 \text{ mM}$; $50 \text{ } \mu\text{M} < [\text{Fe(III)}]_0 < 1 \text{ mM}$; $1 < [\text{H}_2\text{O}_2]_0 : [\text{Fe(III)}]_0 < 5000$). Los resultados experimentales demostraron que la descomposición de peróxido de hidrógeno puede ser predicha de forma exacta por medio del modelo propuesto, el cual tiene en cuenta la rápida formación de los hidroperoxi-complejos de Fe(III) y su descomposición.

En otra publicación, De Laat y Giang, 2005 estudiaron la cinética y modelado del Fenton en presencia de iones sulfato. Mediante un modelo compuesto por 49 reacciones, demostraron que la formación de complejos Fe(III)-sulfato disminuye la velocidad de descomposición del H_2O_2 en presencia de Fe(III) y, por consiguiente, también la degradación del contaminante modelo utilizado. Los autores sugieren que concentraciones de sulfato por encima de 5 mM suponen una importante desventaja en el proceso y que este hecho debe tenerse muy en cuenta durante el tratamiento de las aguas residuales industriales.

De forma similar, Kiwi y col., 2000 estudiaron la degradación del colorante 'Orange II' en presencia de aniones cloruro. Según los autores, los radicales hidroxilo se generan debido a la fotólisis del complejo Fe(OH)^{2+} mientras que los radicales $\text{Cl}_2^{\bullet -}$ son generados por fotólisis del complejo FeCl^{2+} . Mediante espectroscopía cinética laser, se determinaron las constantes de velocidad de las reacciones entre los radicales y el contaminante. Se vio como la adición de Cl^- (10 mM) disminuye considerablemente la velocidad de decoloración. La irradiación de la disolución hace que la cantidad de productos orgánicos clorados generados se reduzca respecto al proceso Fenton. Los resultados obtenidos resultaron coherentes respecto a la teoría conocida de reacción de radicales.

Como se ha visto, el modelado de caja blanca se basa en un entendimiento completo y exhaustivo del sistema (mecanismos, balances de materia, etc.) a nivel molecular. Además, requiere datos detallados y costosos, lo que implica medir muchas variables del sistema y resolver problemas matemáticos complejos para el ajuste del modelo y la obtención de sus parámetros. A pesar de que existen trabajos de investigación prometedores que ya incluyen mecanismos complejos y parámetros de diseño que tienen en cuenta muchos detalles sobre la radiación solar, los logros alcanzados pueden considerarse limitados, puesto que han sido aplicados, como mucho, a escala planta piloto y con especies simples como el ácido fórmico, el fenol o el ácido dicloroacético.

Por todo esto, aunque interesante, muchas veces el modelado basado en primeros principios es difícilmente aplicable y aún parece lejos su utilización en campos como el diseño de plantas o el control de procesos. Por tanto, es realmente importante pensar que se busca con la obtención del modelo, puesto que no siempre un modelo 'real' es la mejor opción.

I.4.3. Diseño de experimentos y modelado empírico

Antes de hablar sobre los modelos empíricos en los procesos Fenton y foto-Fenton resulta apropiado hablar del diseño de experimentos, puesto que ambos conceptos están íntimamente ligados. El diseño experimental es una técnica estadística que permite identificar y cuantificar las causas de un efecto dentro de un estudio experimental. En un diseño experimental se manipulan deliberadamente una o más variables, vinculadas a las causas, para medir el efecto que tienen en otra variable de interés. El diseño experimental prescribe una serie de pautas relativas sobre qué variables hay que manipular, de qué manera, cuántas veces hay que repetir el experimento y en qué orden para poder establecer, con un grado de confianza predefinido, la necesidad de una presunta relación de causa-efecto. En estadística, un experimento factorial completo es un experimento cuyo diseño consta de dos o más factores, cada uno de los cuales con distintos valores o niveles, cuyas unidades experimentales cubren todas las posibles combinaciones de esos niveles en todos los factores. Este tipo de experimentos permiten el estudio del efecto de cada factor sobre la variable respuesta, así como el efecto de las interacciones entre factores sobre dicha variable. Por ejemplo, con dos factores y dos niveles en cada factor, un experimento factorial tendría en total cuatro combinaciones de tratamiento, y se le denominaría diseño factorial de 2×2 . Si el número de combinaciones en un diseño factorial completo es demasiado alto para su procesamiento, puede optarse por un diseño factorial fraccional, en el que se omitan algunas de las combinaciones posibles. Así, las ventajas comentadas como la disminución de ensayos, la posibilidad de establecer las interacciones entre las distintas variables o la mayor facilidad para estudiar sistemas multivariable y multirespuesta, ha hecho que el diseño estadístico de experimentos se imponga frente a métodos más clásicos como la variación de un solo factor por experimento manteniendo el resto de variables en sus valores de referencia. Los resultados obtenidos tras la experimentación se suelen analizar mediante la metodología de las superficies de respuesta, determinando el modelo matemático que mejor ajusta los datos de los ensayos donde, por último, se determinan los valores de los factores que optimizan la respuesta.

Se han aplicado numerosos tipos de diseños experimentales a los procesos Fenton y foto-Fenton pero, probablemente, uno de los diseños experimentales más utilizados es el Box-Behnken, un diseño esférico de tres niveles que destaca por su alta capacidad de predicción, especialmente cuando ésta no se lleva a cabo para los niveles más extremos de los factores. Otros diseños muy habituales son el central compuesto o los diseños factoriales completos. En todo caso, los factores más estudiados parecen ser la concentración de hierro, la concentración de peróxido de hidrógeno y el pH, elementos claves del proceso, mientras que las respuestas más estudiadas son las velocidades de descomposición del COD, de la DQO y la propia concentración de contaminante, junto con sus correspondientes eficiencias.

Respecto a la selección del modelo, sin lugar a dudas, la mayoría de trabajos utilizan polinomios de segundo orden (Ayodele y col., 2012) (Ghafoori y col., 2013) (Sun y col., 2011) (Sun y col., 2013) cuya forma general se presenta en la Ec. 1.2, aunque también pueden encontrarse otras opciones como los modelos cúbicos (Grcic y col., 2009).

$$f(x) = a + \sum_i c_i x_i + \sum_i c_i x_i^2 + \sum_i \sum_j d_{ij} x_i x_j \quad \text{Ec. 1.2}$$

Sin embargo, existen interesantes trabajos que han estudiado otras opciones y, sobre todo, cuestionan si los modelos con polinomios de segundo orden representan la mejor elección (Pérez-Moya y col., 2008). De forma general, los pasos a seguir a la hora de llevar a cabo este tipo de estudios son:

- a) Selección del diseño experimental en función de los factores y respuestas a estudiar.
- b) Realización de los ensayos correspondientes.
- c) Selección del modelo a utilizar.
- d) Estimación de los parámetros del modelo en base a un criterio de error que debe ser minimizado.
- e) Determinación de las condiciones óptimas de operación a través del análisis de resultados.

La elección del modelo requiere un razonamiento previo en relación a su estructura y características inherentes como la monotonía, la simetría o los puntos extremos (máximos y mínimos) y su consistencia respecto a la propia naturaleza del proceso. Por ejemplo, si se considera un caso simple unidimensional para la que el modelo cuadrático se simplifica a una ecuación simple de segundo orden, se observa

como, para tiempos cortos de reacción, la selección de un modelo tan simple resulta adecuada. Sin embargo, si se consideran tiempos de reacción más amplios, el modelo es incapaz de predecir el comportamiento del sistema pudiendo incluso dar valores de concentración negativos y, por tanto, de mínimos inexistentes, a pesar de obtener valores aceptables del coeficiente de correlación. Así, la ecuación cuadrática falla en la predicción de la dinámica del sistema cuando este tiende al equilibrio. Mientras que este modelo es preciso en la predicción de intervalos ligeramente no lineales, su utilización en intervalos no lineales puede llevar a conclusiones equivocadas requiriendo especial atención los casos en los que el objetivo principal es la determinación de las condiciones óptimas (máximos y mínimos), puesto que la predicción de valores incoherentes por debajo de cero está directamente relacionada con este comportamiento.

Así, se demostró como la selección inadecuada de un modelo puede provocar una predicción errónea y decidieron realizar un estudio comparativo sobre las estimaciones dadas por diferentes tipos de modelos, así como su ajuste a los datos experimentales teniendo en cuenta el número de parámetros del modelo y los grados de libertad resultantes. Los modelos adicionales a la ecuación cuadrática fueron el modelo potencial (Ec. 1.3) y un modelo basado en la ecuación de Hoerl (Ec. 1.4), siendo ambos modelos empíricos, es decir, carentes de significado físico pero con mayor flexibilidad de ajuste y una capacidad de descripción más adecuada de los procesos monótonos. Para la discusión de los distintos modelos se realizaron ensayos de degradación de 4-clorofenol mediante Fenton, 'Fenton-like' y foto-Fenton.

$$f(x) = a + b \prod_i (x_i + c_i)^{d_i} \quad \text{Ec. 1.3}$$

$$f(x) = A \prod_i (x_i^b e^{c_i x_i}) \quad \text{Ec. 1.4}$$

Los modelos fueron ajustados en base al criterio de mínimos cuadrados mientras que, para la comparación de los distintos modelos, se utilizaron dos criterios diferentes:

- a) El coeficiente de determinación múltiple (R^2)
- b) El coeficiente de determinación múltiple ajustado ($Aj-R^2$)

Mientras que R^2 es un coeficiente que solo da un valor sobre el error cometido, $Aj-R^2$ es un índice muy útil para la comparación de modelos con diferente número de

parámetros. El R^2 siempre aumenta cuando se añade un nuevo parámetro al modelo, sin embargo, el $Aj-R^2$ solamente aumenta si la adición de un nuevo parámetro mejora los ajustes del modelo más de lo esperado simplemente por probabilidad. De lo contrario, su valor disminuye.

Los resultados obtenidos demostraron que tanto la ecuación potencial, como la ecuación de Hoerl producen un mejor ajuste de los datos experimentales que la ecuación cuadrática, tanto en términos del R^2 como del $Aj-R^2$, todo ello, utilizando un menor número de parámetros indicando que, no solo mejoran las predicciones, sino que además es posible utilizarlos a partir de un número menor de datos experimentales o, para el mismo número de datos experimentales, con un proceso de cálculo menos tedioso. También el estudio de los máximos y mínimos resultó favorable para los nuevos modelos. Sin embargo, el estudio gráfico de las superficies de respuesta llevó a conclusiones muy diferentes según el modelo utilizado, por lo que los autores apelan a un estudio más profundo para llegar a conclusiones definitivas.

Por otra parte y a diferencia de lo que ocurre con los modelos basados en primeros principios, cabe destacar que los trabajos de modelado empírico han sido aplicados a numerosos tipos de contaminantes como tintas (Filiz y col., 2009) (Gilpavas y col., 2012), fármacos (Rozas y col., 2010), plaguicidas (Zapata y col., 2009a), contaminantes biológicos (Rodríguez-Chueca y col., 2012) o, incluso, a distintos tipos de aguas como agua industrial simulada (Grcic y col., 2009) o de lixiviados de vertederos (Mohajeri y col., 2011). Como ya se comentó anteriormente, al utilizarse modelos empíricos, no es necesario conocer rutas de degradación lo que amplía su rango de aplicación.

Así, el modelado empírico es el más utilizado para el estudio de los procesos Fenton y foto-Fenton. Del mismo modo, parece que el diseño experimental Box-Behnken, junto con el central compuesto, son los más extendidos, así como el uso del modelo polinomial de segundo orden. Sin embargo, deberían considerarse otras opciones puesto que ya ha sido demostrado que la ecuación cuadrática no parece ser siempre la mejor elección. Por último, también debe tenerse en cuenta que la obtención de las condiciones óptimas de operación no siempre se corresponde con la realidad y que es fundamental un análisis en profundidad de las superficies de respuesta obtenidas para comprobar la validez de dichos resultados.

I.4.3.1. Redes neuronales

La aplicación de las redes neuronales a la fotocatalisis homogénea también ha aumentado en los últimos años por las mismas razones por las que se utiliza mayoritariamente el modelado empírico, los mecanismos que tienen que ver con los procesos Fenton y foto-Fenton, que complican la utilización de modelos de caja blanca.

Existen diversos trabajos relacionados con el proceso Fenton y la utilización de redes neuronales. Por ejemplo, Elmolla y col., 2012 emplearon las redes neuronales para la predicción del porcentaje de disminución de la DQO en una serie experimental para la degradación de una mezcla de antibióticos, obteniendo un coeficiente de correlación de 0.997.

Yendo un paso más allá, Yu y col., 2010 desarrollaron una estrategia de control del proceso Fenton, utilizando una red neuronal a partir del potencial de reducción del oxígeno, para el tratamiento de dos aguas sintéticas contaminadas con dos tintes comunes, el 'Reactive Blue 49' y el 'Reactive Blue Brilliant'. Los resultados demostraron que el uso de las redes neuronales permite predecir de forma precisa las eficiencias de eliminación tanto del color como de la DQO, obteniéndose coeficientes de correlación entre 0.99 y 1.

También se han realizado diversos estudios sobre las redes neuronales y foto-Fenton solar. Algunos de los compuestos para los que se han llevado a cabo estos trabajos son el colorante "Orange II" (Monteagudo y col., 2010b), el colorante 'Reactive Blue 4' (Monteagudo y col., 2010a), el colorante 'Acid Blue 74' (Kasiri y col., 2008) o la 2,4 dimetil-anilina (Göb y col., 1999).

Las variables de entrada a las redes neuronales más utilizadas parecen ser la concentración de Fe, las concentraciones de peróxido de hidrógeno, la concentración inicial de contaminante (o en su defecto la de parámetros agregados como el COD o la DQO) y diferentes ratios de estas variables. Por otra parte, las variables de salida más habituales son los porcentajes de degradación, la velocidad de degradación y la determinación de las constantes cinéticas. Por último, también cabe destacar que existen estudios referentes a la aplicación de las redes neuronales al foto-Fenton homogéneo con ferroxialato (Monteagudo y col., 2008).

En general, todos los trabajos obtienen capacidades predictivas muy elevadas con coeficientes de correlación muy cercanos a la unidad. Sin embargo, y al igual que ocurría con los modelos empíricos, la obtención de la red neuronal no aporta ningún conocimiento extra del proceso y no valida los resultados tras los procesos de escalado, si bien se ha demostrado que es posible su aplicación con propósitos de control.

I.4.3.2. Modelado semiempírico

Entre los modelos basados en primeros principios cuyo desarrollo es sumamente costoso y los modelos puramente estadísticos, que no aportan información sobre el proceso y no pueden utilizarse para el diseño, existe una solución intermedia: los modelos semiempíricos.

La degradación del contaminante o contaminantes puede seguirse mediante parámetros agregados como el COD, la DQO o la DBO, entre otros, mucho menos costosas de medir en términos económicos y prácticos, o bien mediante ecuaciones cinéticas sencillas que no tienen en cuenta el mecanismo de reacción. Su desarrollo aporta una información pobre sobre el mecanismo de degradación, sin embargo, el modelo se expresa mediante factores con sentido físico que pueden utilizarse para estudiar cuantitativamente el desarrollo del proceso.

Por ejemplo, Chan y col., 2003 estudiaron la degradación de la atrazina mediante el proceso Fenton, bajo distintos ratios oxidante:catalizador, y propusieron un modelo cinético para el seguimiento de la concentración del compuesto. Para ello, utilizaron una ecuación cinética basada en la velocidad inicial de degradación de la atrazina y el máximo nivel de conversión alcanzable. Si bien no se trata de una descripción detallada del proceso, el análisis de los resultados obtenidos permitió conocer que, bajo las condiciones estudiadas, la concentración de Fe(II) tiene una mayor influencia sobre la capacidad oxidativa del sistema que el ratio Fe(II):H₂O₂ cuando se opera con concentraciones de Fe(II) altas (0.20 mM). Sin embargo, cuando se reduce la concentración de catalizador, la dosis de oxidante empleada es crítica encontrándose diferencias cercanas al 20% en la capacidad de oxidación. Por el contrario, cuanto mayor es el ratio Fe(II):H₂O₂, mayor es la velocidad de degradación inicial de la atrazina.

Una aproximación usual adoptada en numerosos casos es describir la evolución del COD mediante una cinética de primer orden, ecuación para la cual la velocidad es una función lineal de los valores iniciales expuestos a continuación:

$$\frac{d[COT]}{dt} = -k [COT] \quad \text{Ec. 1.5}$$

$$k = f([Fe^{2+}]^0, [H_2O_2]^0, hv, etc \dots) \quad \text{Ec. 1.6}$$

El objetivo de este modelo es medir el progreso de la degradación mediante un parámetro agregado, para algunas condiciones iniciales fijas del sistema reactante, y resumir su eficiencia. A pesar de esto, la experimentación ha evidenciado que, independientemente del tiempo de reacción, el sistema tiende a alcanzar el equilibrio siendo imposible conseguir una degradación completa. Por esta razón, en otro trabajo llevado a cabo por Pérez-Moya y col., 2011 los autores propusieron introducir en la ecuación anterior la concentración límite, $[COD]^\infty$, a partir de la cual no se pueden obtener mayores mineralizaciones, puesto que la cinética de primer orden no permite una descripción precisa de este fenómeno.

$$\frac{d[COD]}{dt} = -k ([COD] - [COD]^\infty) \quad \text{Ec. 1.7}$$

Así, el proceso de mineralización puede caracterizarse determinando los dos parámetros básicos del modelo, $[COD]^\infty$ y k , que pueden obtenerse de forma sencilla ajustando el modelo a los datos experimentales siguiendo algún criterio referente al error, por ejemplo el método de los mínimos cuadrados. El modelo y sus parámetros son utilizados para cuantificar tanto el equilibrio como la cinética del proceso, indicando el desarrollo del tratamiento y permitiendo encontrar las condiciones que maximizan tanto k como el porcentaje de mineralización.

El proceso de tratamiento viene dado por la combinación de los dos parámetros propuestos donde tanto la velocidad de reacción como el porcentaje de degradación deben ser maximizados. Sin embargo, este aspecto supone un problema de elevada dificultad puesto que deben equilibrarse ambas respuestas. Estudiar la respuesta del sistema en términos de tiempo de reacción y los dos factores de carga, catalizador y peróxido de hidrógeno, supone una representación gráfica 4D o series de representaciones 3D. Por esta razón, los autores proponen una caracterización

paramétrica del desarrollo del proceso que permita identificar las cargas de reactivos más convenientes, compensando la cinética y los aspectos termodinámicos del problema. El diagrama k vs. degradación máxima alcanzada muestra información sobre el desarrollo de la reacción, independiente del tiempo, rápida y fácilmente interpretable. Debe tenerse en cuenta que el tiempo de reacción está implícitamente considerado en la ecuación del modelo, ya que está incluido dentro de los parámetros.

Basado en la utilización del modelo anterior, de Lima y col., 2013 estudiaron la cinética de degradación del antibiótico ciprofloxacín utilizando distintas fuentes de hierro y bajo diferentes pH. El modelo paramétrico ajustó satisfactoriamente los datos experimentales y permitió seleccionar las mejores condiciones para maximizar los dos parámetros comentado anteriormente, encontrando que, tanto para altas como bajas concentraciones del antibiótico, la formación de complejos es de suma importancia y que el uso de nitrato de hierro provoca la obtención de conversiones menores respecto al citrato y oxalato.

El modelado semiempírico también ha sido aplicado al foto-Fenton heterogéneo. A partir de una ruta de degradación general del fenol en función del COD propuesto por Belkacemi y col., 2000 (Figura 1.11), Iurascu y col., 2009 modelaron una serie experimental variando las concentraciones iniciales de catalizador, contaminante, peróxido de hidrógeno y pH.

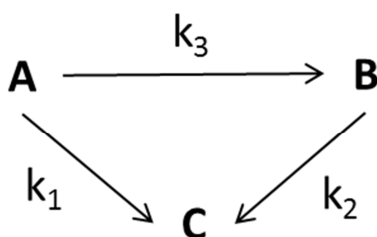


Figura 1.11. Ruta de degradación genérica basada en parámetros de contaminación globales (COD, DQO, etc.) para el fenol (A, fenol, B, posibles intermedios, C, $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$).

Aceptando este modelo, k_1 , k_2 y k_3 , son las constantes cinéticas de primer orden, y planteando los correspondientes balances de materia a los componentes A y B, es posible llegar a una expresión logarítmica que relaciona la concentración de COD con las distintas constantes cinéticas y el tiempo. El modelo permitió un buen ajuste de los datos experimentales y obtener cierta información sobre el proceso de degradación

a partir de los valores obtenidos de las constantes cinéticas. Se dedujo que la reacción 'fenol \rightarrow Intermedios' es aproximadamente 3 veces más lenta que la reacción 'intermedios \rightarrow CO₂ + H₂O'.

Por tanto, a partir de una información básica del proceso es posible plantear un modelo general que permita el ajuste de los datos en base a variables con significado físico. La gran ventaja que presenta este tipo de modelado es que sería aplicable a cualquier compuesto o mezclas de los mismos e, incluso, permite plantear distintas rutas de degradación (distintas configuraciones del modelo) estudiando cuál de ellas permite un mejor ajuste. Sin embargo, este tipo de trabajos son escasos y ciertas consideraciones como la interacción del modelo con los datos de irradiancia, el tipo de reactor o la relación entre volumen iluminado y volumen oscuro siguen sin resolverse, lo que no permite que dichos modelos sean utilizados para el diseño y escalado de plantas de tratamiento.

ANEXO I.1: TRATAMIENTO DE AGUAS INDUSTRIALES EN MBR



Tipo de agua industrial	Escala, sistema	Resultados % eliminación o concentraciones	Localización	Referencia
INDUSTRIA DE AUTOMOCIÓN				
Residuos del procesado de fabricación, aceites y grasas (GM)	Planta gran escala, membrana externa	90% DQO 99,4% DBO ₅ 98% SST	Mansfield, Ohio.	Knoblock y col. 1994
Residuos del procesado de fabricación, aceites y grasa (GM)	Planta piloto, membrana externa	DQO<400 mg L ⁻¹ DBO<10 mg L ⁻¹	Sandusky, Ohio.	Roberts y col.2000
Residuos del procesado de fabricación, aceites y grasas (GM)	Planta piloto, membrana externa	No especificado	Windsor, Ontario.	
Residuos del procesado de fabricación, aceites y grasas (GM)	Planta piloto, membrana externa	No especificado	St Catherines, Ontario.	
Residuos del procesado de fabricación, aceites, grasas, residuos PCB. (GM)	Planta piloto, membrana externa e interna	No especificado	Bay City, MI;	
Aceites, grasas, fósforo y metales (GM)	Planta piloto, membrana interna	No especificado	Fort Wayne, IN.	
Aceites, grasas, residuo de los sanitarios, metales (GM)	Planta piloto, membrana externa	No especificado	Saginaw, Michigan.	
Aceites, grasas, residuo de los sanitarios, metales (GM)	Planta gran escala, membrana externa	90-95% DQO	Queretaro, Mexico.	
Residuos del procesado de fabricación, aceites y grasas (GM)	Planta piloto, membrana externa e interna	No especificado	Sandusky, Ohio.	
Aceites, grasas, residuo de los sanitarios, metales (GM)	Planta gran escala, membrana externa	No especificado	Greater Noida, India.	
Residuos del procesado de fabricación, aceites y grasas (GM)	Planta piloto, membrana externa	No especificado	Lansing, Michigan.	

Tipo de agua industrial	Escala, sistema	Resultados % eliminación o concentraciones	Localización	Referencia
Aguas simuladas (combustible y lubricante)	Planta piloto, membrana externa	93-98% DQO 95-98% COD	Tulln, Austria	Scholz y col. 2000
Agua industrial de una fábrica Ford-Engine	Planta a gran escala, membrana externa (MBR/UF)	No especificado	Dearborn, Michigan	Kim y col. 2006
INDUSTRIA TEXTIL Y LAVANDERÍA				
Aguas simuladas (textil)	Planta piloto, Anóxico/MBR	82% DQO 96% DBO ₅ 71% color 99% turbidez	Pekin, China	Fan. y col. 2000
Aguas simuladas (textil)	Planta piloto, Anóxico/MBR	92.1% DQO 98.4% DBO ₅ 60.7% color 98,9% turbidez	No especificado	Zheng y col. 2001
Aguas industriales del tintado de una fábrica de lana	Planta piloto, Anóxico/MBR	92.4% DQO 98,4% DBO ₅ 74% color 98,9% turbidez	China	Zheng y col.2003
Agua simulada (textil), Reactive blue RB5 Reactive blue RB19 Reactive blue RB49	Planta piloto, MBR(MF interna)/OI y NF	MBR/NF 98,8% color RB5 76,2% color RB19 96,8% color RB49 COT < 45%	No especificado	Kim y col. 2004

		MBR/OI 99,1% color RB5 76,9% color RB19 100% color RB49 COT > 94%		
Tipo de agua industrial	Escala, sistema	Resultados % eliminación o concentraciones	Localización	Referencia
Aguas industriales textiles (fabricación de poliéster)	Planta piloto, membrana interna (MF y UF)	93% DQO 96% NH_4^+ 99% SST 100% color	Prato, Italia	Lubello y col. 2004
Aguas industriales textiles (curtido)	De escala planta piloto se escala la planta industrial ($5000 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$), MBR/OI	85-90% DQO 98-100% SST 95% NT	No especificado	Scholz y col. 2005
Aguas industriales textiles	Planta piloto	80,3% DQO 95% DBO_5 99,3% turbidez 58,7% color	China	Zheng y col. 2006
Aguas industriales textiles	Planta piloto	79% DQO 99% DBO 100% SST 54% color	Prato, Italia	Lubello y col. 2007
Aguas residuales de lavandería	Planta piloto, MBR(membrana interna)/OI	94% DQO 73% N-NO_3^- 93% N-NH_4^+ 72% NT	Darmstadt, Alemania	Hoinkins y col. 2008

Tipo de agua industrial	Escala, sistema	Resultados % eliminación o concentraciones	Localización	Referencia
Aguas industriales textiles	Planta gran escala, MBR (membrana interna)/OI	90% DQO 90% N-NO ₃ ⁻ 90% N-NH ₄ ⁺ 72% color	China	Hoinkis y col. 2012
Agua residual de la industria del curtido	Planta piloto, membrana interna de fibra hueca	382 mg DQO L ⁻¹	Pisa, Italia	Munz y col. 2008
Agua simulada textil	Planta piloto, membrana interna de fibra hueca	93% color	No especificado	Hai y col. 2009
Aguas industriales textiles	Planta piloto	90% DQO 90-95 % N-NH ₃ 60-75 % color	China	Huang y col. 2009
Aguas textiles simuladas (ácido bromoamino)	Planta piloto, membrana interna	50% DQO 90% color	China	Qu y col. 2009
Agua simulada textil	Planta piloto, SBR/MBR	92,3% DQO (SBR) + 5,2% (MBR) 74,6% color (SBR) + 9,1% (MBR)	Taiwan	You y col. 2009
Aguas residuales de la industria del curtido	Planta piloto, Membrana externa e interna de fibra hueca	79% DQO 74.5% fenol	Pisa, Italia	Munz y col. 2009
Agua simulada textil	Planta piloto, MBR/CA	96% COT 99,5% color	Japón	Hai y col. 2012
Agua residual industrial	Planta piloto, UF-MBR-UF-NF/OI	97% DQO 94% turbidez	No especificado	De Jager y col. 2012

		91% conductividad 92% STD		
Tipo de agua industrial	Escala, sistema	Resultados % eliminación o concentraciones	Localización	Referencia
Aguas residuales de la fabricación de alta tecnología	Planta piloto, Membrana interna	80%DQO 95% SST 80% DBO ₅ 99% TN (C/N de 8:1)	Taiwan	Kumar y col. 2012
INDUSTRIA DE ALIMENTACIÓN Y BEBIDAS				
Agua simulada (α -Lactosa y gelatina)	Planta piloto, MBR termófilo	160 mg DQO L ⁻¹	No especificado	LaPara y col. 2001
Aguas industriales de una fábrica de procesamiento de carne	Planta piloto	No especificado	No especificado	Bohdziewicz y col. 2003
Aguas industriales de una fábrica de procesamiento de zumo de fruta	Planta a gran escala, MBR/NF-OI	No especificado	No especificado	Blöcher y col. 2003
Aguas residuales de dos fábricas de procesamiento de alimentos (AquiaBio)	Planta a gran escala, MBR/OI-desinfección UV	No especificado	Reino unido	Catley y col. 2004
Agua industria de la fabricación de vino	Planta piloto, membrana interna, MBR	97% DQO	No especificado	Artiga y col. 2005
Aguas residuales del procesamiento de alimentación para mascotas	Planta piloto, MBR termófilo	94% DQO	No especificado	Kurian y col. 2005
Aguas residuales del procesamiento de alimentación para mascotas	Planta piloto, MBR con dos etapas secuenciales.	84% NT, Resto variables dentro límites	Ontario	Acharya y col. 2006

Tipo de agua industrial	Escala, sistema	Resultados % eliminación o concentraciones	Localización	Referencia
Aguas residuales de la industria del aceite y las grasas.	Planta piloto, membrana interna.	No especificado	No especificado	Galil y col. 2006
Aguas residuales del procesado de alimentación para mascotas	Escala laboratorio, tratamiento termófilo.	99% DBO		Kurian y col. 2006
Aguas residuales industria alimentaria	Escala planta piloto.	86-88% DQO 97% DBO	Israel	Galil y col. 2007
Agua residual simulada de la industria del vino.	MBR escala planta piloto (220 L).	>97% DQO	No especificado.	Artiga y col. 2007
Agua residual de la industria del cerdo.	Escala semi-industrial.	86% DQO 99% Amonio 79% Fósforo total	Italia	Prado y col. 2007
Agua residual procedente de la industria alimentaria.	MBR/OI.	<100 mg DQO L ⁻¹ (tras MBR) <10 mg DQO L ⁻¹ (tras OI)	No especificado	Natpinit y col. 2007
Agua residual de la industria del cerdo.	Escala laboratorio.	68.5-82.7% DQO 99.9% NT		Yang y col. 2008
Agua residual de la industria del cerdo.	MBR anaerobio/aerobio.	86% Sólidos susp. >90% DQO	Francia.	Prado y col. 2009
Agua residual de la industria del vino.	MBR escala industrial.	No especificado.	No especificado.	Guglielmi y col. 2009
Agua residual de la industria del vino.	MBR escala industrial.	95% DQO.	No especificado	Bolzonella y col. 2010
Agua residual de una cervecería.	MBR/OI.	No especificado.	California.	Jones y col.2012

Tipo de agua industrial	Escala, sistema	Resultados % eliminación o concentraciones	Localización	Referencia
INDUSTRIA PETROQUÍMICA				
Aguas residual procedente de refinería.	MBR de fibra hueca y MBR de membrana plana (plantas piloto).	98% Turbidez 97% DBO ₅ 96% NH ₃ -N	Brasil (Petrobras)	Torres y col. 2008
Agua residual procedente de refinería.	MBR con membrana plana sumergida (planta piloto).	>90% DQO >83% Sólidos susp.	No especificado.	Llop y col. 2009
Agua residual procedente del procesado del carbón.	MBR anaerobio, anóxico aerobio (esc. laboratorio)	88% DQO 99.4% Turbidez		Zhao y col. 2009a
Agua residual procedente del procesado del carbón.	MBR anaerobio, anóxico aerobio (esc. laboratorio)	89.8% DQO 98.3% NT		Zhao y col. 2009b
Agua residual de la industria petroquímica.	MBR planta piloto y escala industrial en paralelo.	No especificado.	Porto Marghera.	Fatone y col. 2009
OTRAS INDUSTRIAS				
Aguas de la industria de optoelectrónica.	Planta piloto.	94,5% DQO 96,3% COD 97,6% DBO ₅	Taiwan.	Chen y col. 2003
Agua residual de la fabricación de pantallas TFT-LCD.	Planta piloto, MBR/OI.	97,3% DQO 97,8% COT 99,4% DBO ₅	No especificado.	Chen y col. 2004
Agua residual de la fabricación de pantallas TFT-LCD.	Planta piloto, MBR/OI/Ozono.	98.5% DQO (MBR) <5 mg DQO L ⁻¹ (trat. completo)	No especificado.	Chen y col. 2005

Tipo de agua industrial	Escala, sistema	Resultados % eliminación o concentraciones	Localización	Referencia
Agua residual de la fabricación de pantallas de teléfonos móviles.	Oxidación química/MBR.	60% DQO (solo MBR).	No especificado.	Cui y col. 2012
Agua residual de la industria del papel.	Anaerobio convencional, MBR aerobio.	No especificado.	Israel.	Stahl y col. 2004
Agua residual de la industria del papel.	MBR/NF.	No especificado.	España.	Olivé y col. 2008
Agua residual de la industria del papel.	MBR escala industrial.	<5 mg DBO L ⁻¹ <5 mg sólidos L ⁻¹	Victoria, Australia.	Hodgkinson y col. 2008
Agua residual de la industria del papel.	MBR anóxico, aerobio/OI	<15 mg DQO L ⁻¹ (trat. completo)	China	Zhang y col.2009
Lixiviados de vertedero	Planta piloto	90% DQO 92% NH ₄ ⁺ 88% NT	Ho Chi Minh, Vietnam	Thanh y col. 2013
Agua residual de la producción de ácido nalidíxico	Planta piloto, MBR/PAO	85-95% DQO	Italia	Laera y col. 2012
Agua residual procedente de la industria de producción de explosivos.	MBR anóxico, aerobio (escala laboratorio).	99.9% NT		Shen y col. 2009

ANEXO I.2: MODELADO DEL PROCESO FOTO-FENTON



Autores y año	Proceso	Contaminante o tipo de agua	Tipo de modelo	Resultados
Ananzeh y col. 2006	Fenton.	MTBE	Basado en primeros principios	Se propone un modelo incluyendo la química del H_2O_2 en disolución acuosa, especiación del Fe y la oxidación del MTBE con la obtención de ajustes adecuados para el seguimiento del MTBE y sus principales intermedios.
Conte y col. 2012	Foto-Fenton.	2,4-diclorofenoxyacético (2,4-D)	Basado en primeros principios	Se propone un modelo basado en 15 reacciones para el seguimiento del 2,4-D y su principal intermedio (2,4-diclorofenol) así como el H_2O_2 . Los parámetros de dicho modelo se obtienen a escala laboratorio y, posteriormente, se aplica a un reactor planta piloto en exterior.
De Laat. y col. 2005	Foto-Fenton.	Atrazina. Agua con diferentes concentraciones de sulfato	Basado en primeros principios	El estudio evalúa el efecto de los iones sulfato (0-200 mM) en la velocidad de descomposición de H_2O_2 .
Duesterberg y col. 2005	Fenton.	Ácido fórmico	Basado en primeros principios	Estudio de la oxidación del ácido fórmico mediante el proceso Fenton en presencia y ausencia de oxígeno.
Duesterberg y col. 2006	Fenton.	Ácido fórmico. Acetona.	Basado en primeros principios.	Estudio del efecto de los ratios molares $H_2O_2/Fe(II)$, régimen de adición de H_2O_2 , pH y ausencia o presencia de oxígeno en la eficiencia de degradación del ácido fórmico.
Duesterberg y col.2007	Fenton.	Ácido p-hydroxybenzoico (pHBA)	Basado en primeros principios	Estudio del efecto de las quinonas en el ciclo redox del Fe.
Farias y col. 2007a	Fenton. Foto-Fenton.	Ácido fórmico	Basado en primeros principios	Estudio del efecto de la temperatura sobre la velocidad de descomposición del ácido acético.

Autores y año	Proceso	Contaminante o tipo de agua	Tipo de modelo	Resultados
Farias y col. 2007b	Fenton. Foto-Fenton.	Ácido fórmico	Basado en primeros principios	Efecto combinado de la temperatura y la concentración de hierro en la oxidación del ácido fórmico.
Ghafoori. y col. 2013	Tipo foto-Fenton.	Ácido poliacrílico.	Basado en primeros principios. Aplicación en dinámica computacional de fluidos (DCF).	Se propone un modelo mecanístico incluyendo los distintos grupos de reacciones del proceso foto-Fenton para, posteriormente, llevar a cabo una simulación bajo las condiciones óptimas mediante DCF.
Gallard y col. 2000	Tipo Fenton.	Atrazina	Basado en primeros principios	Se propone un modelo para el seguimiento de la concentración de atrazina cuando esta es degradada por el radical hidroxilo.
Kang y col. 2002	Fenton	Fenol y monoclorofenoles	Basado en primeros principios	Se propone un modelo de 28 reacciones para el estudio del mecanismo de oxidación por Fenton del fenol y los o-,m- y p-clorofenoles.
Kiwi. y col. 2000	Fenton	Orange II en presencia de Cl ⁻ ('scavenger' de radicales)	Basado en primeros principios	Se propone un modelo distinguiendo entre la formación del radical hidroxilo por fotólisis del Fe(OH) ²⁺ y la formación del Cl ₂ [•] por fotólisis del complejo FeCl ²⁺ . Las constantes cinéticas se determinan por medio de espectroscopía laser.
Kumar y col. 2011	Fenton.	Fenol. Agua destilada y medio de biorremediación.	Basado en primeros principios	Estudio del efecto de la concentración de H ₂ O ₂ , temperatura y matriz de agua en la degradación del fenol monitorizando tanto el propio compuesto como sus principales intermedios (catecol e hidroquinona).
Kusíc y col. 2006	Fenton. Foto-Fenton. Tipo Fenton.	Fenol.	Basado en primeros principios y semiempírico.	Se propone un modelo cinético detallado para describir la degradación del fenol y la formación de sus principales intermedios (catecol, hidroquinona y benzoquinona). Además, incluyendo reacciones

Autores y año	Proceso	Contaminante o tipo de agua	Tipo de modelo	Resultados
				generales de la degradación de COD, se procede al seguimiento de la mineralización mediante modelo semiempírico.
Kusíc y col. 2009	Fenton. Foto-Fenton. Tipo Fenton.	Reactive Blue 49 y Reactive Blue 137.	Basado en primeros principios y semiempírico.	Se propone un modelo detallado para describir al degradación de los dos colorantes. Además, se modela la mineralización.
Namkung y col. 2004	Fenton.	4-clorofenol, 1,4-dioxano, cloroformo, Reactive black 5 y EDTA.	Basado en primeros principios y semiempírico.	Estudio del efecto de los contaminantes seleccionado en la velocidad de degradación del peróxido de hidrógeno.
Ortiz de la Plata y col. 2010a	Fenton heterogéneo/homogéneo	2-clorofenol.	Basado en primeros principios.	Obtención de un modelo cinético detallado apto para su aplicación al escalado de plantas.
Ortiz de la Plata. y col. 2010b	Foto-Fenton heterogéneo	2-clorofenol.	Basado en primeros principios.	Estudio del efecto del pH, carga de catalizador y pH en el proceso foto-Fenton utilizando nanopartículas con hierro de valencia cero.
Pontes y col. 2010	Fenton.	Fenol	Basado en primeros principios.	Desarrollo y validación de un modelo mecanístico para la degradación del fenol incluyendo 53 reacciones y 26 compuestos.
Rojas y col. 2010	Fenton. Fotólisis del H ₂ O ₂ .	Contaminantes orgánicos en concentraciones traza.	Basado en primeros principios.	Se propone un modelo con parámetros no ajustables incluyendo las reacciones de iniciación del radical hidroxilo, del radical hidroxilo con los contaminantes, scavenging y mecanismos de recombinación.
Rossetti y col. 2002	Foto-Fenton.	Ácido fórmico.	Basado en primeros principios.	Desarrollo de un modelo cinético para las velocidades de descomposición del contaminante y el peróxido de hidrógeno.

Autores y año	Proceso	Contaminante o tipo de agua	Tipo de modelo	Resultados
Villota y col. 2007	Foto-Fenton.	Fenol.	Basado en primeros principios.	Desarrollo de un modelo cinético para la degradación del fenol y sus intermedios: catecol, hidroquinona y resorcinol.
Affam y col. 2013	Fenton.	Amoxicilina y cloxacilín.	Empírico.	Uso de la metodología de superficies de respuesta (MSR) para la optimización del tratamiento de estos dos antibióticos basado en los ratios H_2O_2/DQO y $H_2O_2/Fe(II)$.
Ahmadi y col. 2005	Fenton.	Agua residual procedente de la industria de la oliva.	Empírico.	Aplicación del diseño central compuesto (DCC) y la MSR para la optimización del proceso en función de la concentración de COT y el ratio $H_2O_2/Fe(II)$.
Arslan-Alaton y col. 2010 a	Tipo Foto-Fenton.	Ácido-H (derivado del naftaleno)	Empírico.	Optimización del proceso en base a la concentración de hierro, concentración de peróxido de hidrógeno, concentración inicial de COT y tiempo de reacción empleando la MSR.
Arslan-Alaton y col. 2010b	Fenton.	Agua residual del procesamiento de tintas y colorantes (reactivo Blue 193)	Empírico.	Utilización de DCC y MSR para evaluar los efectos del $Fe(II)$, H_2O_2 , COT y tiempo de reacción usando como respuestas el color, la DQO y el COT.
Arslan-Alaton y col. 2010c	Foto-Fenton.	Ácido k (derivado del naftaleno).	Empírico.	Utilización del DCC y MSR para la optimización del proceso utilizando como respuestas las eficiencias de eliminación del compuesto, COT y DQO.
Ayodele y col. 2012	Foto-Fenton heterogéneo.	Fenol.	Empírico.	Optimización del proceso utilizando un modelo cuadrático con el tiempo, catalizador y concentración de fenol como factores y la degradación del compuesto como respuesta.

Autores y año	Proceso	Contaminante o tipo de agua	Tipo de modelo	Resultados
Barbusinski y col. 2011	Fenton.	Agua residual del procesado del aceite rica en fosfolípidos.	Empírico.	Estudio de la eliminación de fósforo total y DQO en usando el DCC y la MRS utilizando distintos modelos para encontrar el mejor ajuste.
Bianco y col. 2009	Fenton.	Agua residual industrial con amplio rango de DQO inicial.	Empírico.	Optimización del proceso usando como factores de la superficie de respuesta el COT inicial, y los ratios DQO/H ₂ O ₂ y H ₂ O ₂ /Fe(II) y como respuesta el porcentaje de eliminación de DQO.
Bianco y col. 2011	Fenton.	Agua residual industrial con amplio rango de DQO inicial.	Empírico.	Utilización de un diseño factorial con la DQO inicial, la relación DQO/H ₂ O ₂ y el ratio H ₂ O ₂ /Fe(II) como factores y la eliminación de DQO como respuesta.
Calza y col. 2013	Foto-Fenton.	Sucralosa (endulzante artificial).	Empírico.	Optimización del proceso en base a las concentraciones de hierro, peróxido de hidrógeno, pH e intensidad de luz.
Catalkaya y col. 2009	Fenton.	Simazina.	Empírico.	Optimización del proceso utilizando un diseño tipo Box-Behnken y la MSR, siendo los factores la concentración de Fe, H ₂ O ₂ y contaminante y respuestas la eliminación de simazina y de COT.
Chedeville y col. 2005	Fenton.	Fenol.	Empírico.	Utilización de la MSR para la optimización del proceso, usando un modelo de primer orden, usando como factores la temperatura, la relación Fe/fenol, la concentración inicial de fenol y la relación H ₂ O ₂ /fenol.
Colombo y col. 2013	Foto-Fenton.	'Lambda-cyhalothrin' (insecticida).	Empírico.	Uso de DCC y MSR para la evaluación y optimización del proceso en base a dos factores (Fe(II) y H ₂ O ₂) y dos respuestas (porcentaje de eliminación del compuesto y del COT).

Autores y año	Proceso	Contaminante o tipo de agua	Tipo de modelo	Resultados
Domínguez y col. 2012	Fenton + Tipo Fenton.	Carbamazepina.	Empírico.	Optimización del proceso en base a cuatro factores (concentraciones de Fe(II), Fe(III), H ₂ O ₂ y pH) usando como respuesta la degradación del contaminante.
Dopar y col. 2011	Foto-Fenton.	Agua residual industrial simulada.	Empírico.	Utilización del diseño Box-Behnken (3 factores con 3 niveles) aplicado a la MSR con modelo cuadrático. Los factores estudiados fueron el pH y las concentraciones de catalizador y oxidante y la respuesta la mineralización.
Dos Santons y col. 2011	Fenton. Foto-Fenton.	Agua residual industrial.	Empírico.	Utilización de la MSR para la optimización del proceso en función del porcentaje de eliminación de COT tras 15 min de operación. Los factores estudiados fueron los ratios H ₂ O ₂ /COT y H ₂ O ₂ /Fe(II).
Ghafoori y col. 2012	Tipo foto-Fenton.	Ácido poliacrílico acuoso.	Empírico.	Uso de la MSR junto con el diseño Box-Behnken empleando un modelo cuadrático para la optimización del proceso. Los factores estudiados fueron la concentración inicial de contaminante y el ratio H ₂ O ₂ /catalizador y la respuesta seleccionada el porcentaje de eliminación de COT.
Ghanbarzadeh y col. 2012	Fenton.	Lixiviados.	Empírico.	Optimización del proceso integrado utilizando la MSR (modelo cuadrático) usando como factores el pH, la relación H ₂ O ₂ /Fe(II), la dosificación del hierro y el pH de coagulación.

Autores y año	Proceso	Contaminante o tipo de agua	Tipo de modelo	Resultados
GilPavas y col. 2012	Foto-Fenton.	Agua residual industrial (Yellow 12).	Empírico.	Optimización mediante el diseño Box-Behnken utilizando como factores la concentración del colorante, H ₂ O ₂ , Fe(II) y radiación UV.
Gong y col. 2010	Foto-Fenton heterogéneo.	Orange II.	Empírico.	Evaluación del efecto de las condiciones de operación (pH, carga de catalizador y concentración de peróxido de hidrógeno) en la velocidad de decoloración.
Grcic y col. 2009	Tipo Fenton.	Agua residual industrial simulada conteniendo 1,2-dicloroetano, hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de sodio y cloruro sódico).	Empírico.	Aplicación del diseño Box-Behnken a la MSR para estudiar el efecto de las concentraciones iniciales de Fe(II), Fe(III), tipo de sal de Fe utilizada y concentración de peróxido de hidrógeno en la eliminación del COT.
Grcic y col. 2010	Tipo Fenton.	Agua residual industrial sintética (mezcla de colorantes).	Empírico.	Aplicación de la MSR para evaluar el efecto de la concentración inicial de catalizador, el ratio molar oxidante/catalizador y tipo de oxidante en la mineralización de COT y decoloración.
Grcic y col. 2012	Foto-Fenton heterogéneo.	Agua residual industrial sintética (mezcla de colorantes).	Empírico.	Optimización del proceso en base a la composición del reactivo de Fenton (hierro de valencia cero y peróxido de hidrógeno) y pH.
Basheer y col. 2012	Tipo Fenton.	Efluente de refinería petrolífera.	Empírico.	Utilización del DCC con tres factores y cinco niveles en la MSR. Los factores estudiados fueron: tiempo de reacción, ratio H ₂ O ₂ /materia orgánica y relación molar H ₂ O ₂ /Fe(III).
Hermosilla y col. 2012	Fenton. Foto-Fenton.	Retentado de la ósmosis inversa aplicada al agua residual de la industria del papel.	Empírico.	Optimización del porcentaje de eliminación de la DQO en base al ratio H ₂ O ₂ /DQO y pH inicial.

Autores y año	Proceso	Contaminante o tipo de agua	Tipo de modelo	Resultados
Herrera y col. 2000	Foto-Fenton.	Reactive Uniblue A.	Empírico.	Optimización de la velocidad de mineralización usando la concentración de peróxido de hidrógeno, la concentración de Fe y la velocidad de recirculación como factores.
Kuo y col. 2012	Tipo Fenton.	Violet 3B.	Empírico.	Optimización mediante la MSR para los factores ratio H_2O_2/DQO y $H_2O_2/Fe(III)$ de la eficiencia de degradación de COT y DQO.
Li y col. 2010	Tipo Fenton.	Lixiviados.	Empírico.	Utilización del DCC y MSR para la optimización del proceso tipo Fenton con $FeCl_2$ como catalizador. Los factores estudiados fueron el pH inicial, la dosis de $Fe(II)$, la relación molar $H_2O_2/Fe(II)$ y el tiempo de reacción. Las respuestas seleccionadas fueron la DQO y el color.
Lu y col. 2011	Foto-Fenton.	Carbofurano.	Empírico.	Utilización del DCC y MSR (polinomio de segundo orden) usando como factores la dosis de $Fe(II)$ y peróxido de hidrógeno y como respuestas la eliminación de COT y ratio DBO_5/COT .
Mehdi y col. 2009	Tipo Fenton	2,4-dinitrofenol.	Empírico.	Diseño factorial completo y MSR usando como factores las concentraciones de $Fe(III)$ y H_2O_2 además del tiempo de reacción y como respuesta la degradación del contaminante.
Mitsika y col. 2013	Fenton. Tipo Fenton.	Acetamiprid.	Empírico.	Evaluación del efecto de la concentración de $Fe(II)$ y H_2O_2 así como pH inicial y fuente de $Fe(III)$ en la degradación del contaminante por medio de la MSR.

Autores y año	Proceso	Contaminante o tipo de agua	Tipo de modelo	Resultados
Mohajeri y col. 2011	Fenton.	Lixiviados.	Empírico.	Optimización del pH, tiempo de reacción, concentración de H ₂ O ₂ y Fe(II) mediante la aplicación de la MSR (polinomio de segundo orden).
Ou y col. 2013	Fenton.	Metil-violeta.	Empírico.	Comparación del ajuste de distintos modelos empíricos para predecir la degradación del contaminante. Evaluación de distintos ratios molares Fe(II)/H ₂ O ₂ así como de la influencia de distintos aniones (Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , etc.).
Pérez-Moya y col. 2008a	Foto-Fenton.	4-clorofenol.	Empírico.	Comparación de las predicciones dadas por el modelo de segundo orden, modelo potencial y ecuación de Hoerl para la degradación del contaminante.
Pérez-Moya y col. 2008b	Foto-Fenton.	4-clorofenol.	Empírico.	Comparación de las predicciones dadas por el distintos modelos empíricos para la degradación del contaminante cuestionando el modelo de segundo orden como mejor opción en ciertos casos.
Prieto-Rodríguez y col. 2013	Foto-Fenton.	Mezcla de contaminantes emergentes.	Empírico.	Aplicación de un diseño factorial (3x3) para la optimización del proceso foto-Fenton como tratamiento terciario aplicado a los efluentes de plantas de tratamiento de aguas municipales.
Rozas y col. 2010	Foto-Fenton.	Ampicilina.	Empírico.	Aplicación del diseño circunscrito central compuesto a la MSR para la optimización del tratamiento de dicho antibiótico. Los factores estudiados fueron el pH y la concentraciones de Fe(II) y H ₂ O ₂ .

Autores y año	Proceso	Contaminante o tipo de agua	Tipo de modelo	Resultados
Saldaña-Robles y col. 2013	Fenton.	Naranja de metilo.	Empírico.	Aplicación de la MSR para la optimización del tratamiento del colorante mediante la oxidación Fenton acoplada a una adsorción con carbón vegetal.
Sun y col. 2011	Tipo Fenton.	p-nitrofenol.	Empírico.	Aplicación del DCC (4 factores) a la MSR utilizando un modelo cuadrático. Factores: concentración de Fe_3O_4 , concentración de H_2O_2 , pH inicial y concentración de contaminante.
Sun y col. 2013	Tipo Fenton.	Cabamazepina.	Empírico.	Aplicación del DCC a la MSR (polinomio cuadrático). Los factores estudiados fueron el pH inicial, la concentración inicial de Fe(III) y los ratios $H_2O_2/Fe(III)$ y contaminante/Fe(III).
Trovó y col. 2013	Foto-Fenton.	Cafeina.	Empírico.	Optimización del proceso mediante la MSR usando como factores las concentraciones de Fe(II), H_2O_2 y cafeína y como respuesta el porcentaje de mineralización.
Turban y col. 2010	Foto-Fenton	Reactive Black 5.	Empírico.	Aplicación de la MSR usando como factores las concentraciones iniciales de contaminante, Fe(II) y H_2O_2 y como respuesta la eliminación de la DQO.
Vedrenne y col. 2012	Foto-Fenton.	Agua industrial conteniendo colorantes.	Empírico.	Aplicación de la MSR para la optimización de la eliminación de COT usando como factores la concentración inicial de COT y de H_2O_2 .

Autores y año	Proceso	Contaminante o tipo de agua	Tipo de modelo	Resultados
Wu y col. 2010	Fenton.	Lixiviados.	Empírico.	Aplicación del DCC a la MSR ara la optimización del proceso. Las respuestas estudiadas fueron: eliminación de DQO global, eliminación de DQO por oxidación y coagulación, mineralización, eliminación de sustancia húmicas y fangos.
Benzaquén y col. 2012	Foto-Fenton.	Atrazina.	Semiempírico.	Estudio de la eficiencia cuántica para evaluar la efectividad del proceso foto-Fenton en la degradación del contaminante y la mineralización de COT.
Chan y col. 2003	Fenton.	Atrazina.	Semiempírico.	Desarrollo de un modelo matemático para describir la cinética de reacción en dos etapas utilizando parámetros simples (velocidad inicial de degradación de la atrazina y capacidad de oxidación del proceso Fenton).
Chu y col. 2005	Foto-Fenton.	2,4-diclorofenol.	Semiempírico.	Se propone un modelo cinético de pseudo primer orden no convencional usando dos parámetros característicos del proceso (velocidad inicial de degradación y fracción de la velocidad final de degradación).
De Lima y col. 2013	Foto-Fenton.	Ciprofloxacín.	Semiempírico.	Se propone un modelo cinético paramétrico para comparar las cinéticas de degradación del contaminante a distintas concentraciones y con distintas fuentes de hierro.

Autores y año	Proceso	Contaminante o tipo de agua	Tipo de modelo	Resultados
Devi y col. 2009	Foto-Fenton.	Alizarini Red S.	Semiempírico.	Se desarrolla un modelo matemático/cinético basado en un análisis de regresión no lineal posteriormente validada con los resultados experimentales.
Lurasco y col. 2009	Foto-Fenton heterogéneo.	Fenol.	Semiempírico.	A partir de una ruta de degradación simplificada del contaminante se desarrolla un modelo cinético general con buenas capacidades predictivas.
Lucas y col. 2009	Fenton.	Agua residual industrial de la molienda de la oliva.	Semiempírico.	Se propone un modelo cinético de pseudo primer orden modificado para describir la eliminación de DQO mediante el proceso Fenton.
Pérez-Moya y col. 2011	Fenton. Foto-Fenton.	Sulfametazina.	Semiempírico.	Se propone un modelo sencillo paramétrico para el seguimiento de la mineralización basado en parámetros agregados (COT, concentración de COT no mineralizable, conversión alcanzada).
Ramírez y col. 2009	Fenton.	Orange II.	Semiempírico.	Se propone un modelo cinético de pseudo primer orden respecto a la degradación del contaminante donde la constante aparente depende de las condiciones iniciales siguiendo una dependencia potencial.

Autores y año	Proceso	Contaminante o tipo de agua	Tipo de modelo	Resultados
Rivas y col. 2003a	Fenton.	Salmuera.	Semiempírico.	Se propone un modelo mecanístico detallado de la etapa de oxidación química pero contemplando de igual forma la DQO como un pseudo componente. Al estudiarse un proceso integrado Fenton/tratamiento biológico también se propone una cinética de Monod para la segunda etapa del sistema integrado.
Rivas y col. 2003b	Fenton.	Simazina.	Semiempírico.	Seguimiento de las especies implicadas en la degradación del compuesto por medio un modelo pseudoempírico basado en la química del proceso Fenton y sus correspondientes balances de materia para un reactor continuo mezcla perfecta.
Roseetti y col. 2004	Foto-Fenton.	Ácido fórmico.	Semiempírico.	Utilización de un modelo matemático basado en una única ecuación las velocidades de reacción tanto de la fase oscura (Fenton) como de la fase iluminada (foto-Fenton).
Sannino. y col. 2013	Foto-Fenton heterogéneo.	Ácido acético.	Semiempírico.	Desarrollo de un modelo cinético tipo Eley-Fideal para el consumo del contaminante así como de una cinética de primer orden para la fotólisis del peróxido de hidrógeno.
Santos y col. 2009	Fenton y otros.	Fenol.	Semiempírico.	Modelado de la evolución de la toxicidad durante la oxidación del contaminante basado en la formación de intermedios agregados en dos etapas.

Autores y año	Proceso	Contaminante o tipo de agua	Tipo de modelo	Resultados
Zaror y col. 2010	Foto-Fenton.	Imidacloprid.	Semiempirico.	Se propone un modelo cinético simplificado para la degradación del contaminante llevado a cabo bajo distintas concentraciones de catalizador, irradiancia y temperatura.
Ali y col. 2013	Foto-Fenton heterogéneo.	Naranja de metilo.	Red neuronal artificial (RNA).	Se propone un RNA de tres capas para seguir la degradación del compuesto obteniendo un coeficiente de regresión (R^2) de 0.961.
Ayodele y col. 2012	Foto-Fenton heterogéneo.	Amoxicilina.	Red neuronal artificial (RNA).	Aplicación de una RNA para estudiar la importancia de distintas variables del proceso (dosis de catalizador y peróxido de hidrógeno, tiempo de degradación y concentración del contaminante) sobre la degradación del antibiótico.
Brillas. y col. 2000	Foto-Fenton.	Reactive Blue 4.	Red neuronal artificial (RNA).	Aplicación de una RNA de tres capas con tipología 4:2:1 utilizando como variables de entrada la concentración de contaminante, peróxido de hidrógeno, pH inicial y concentración de catalizador y como variable de salida el porcentaje de degradación del contaminante.
Calza y col. 2008	Foto-Fenton.	Imipramina.	Red neuronal artificial (RNA).	Se propone una RNA de tres capas con tipología 3:3:1 donde las variables de entrada fueron la concentración de catalizador y oxidante y la variable de salida la concentración del contaminante.
Durán y col. 2008	Foto-Fenton.	Reactive Blue 4.	Red neuronal artificial (RNA).	Se propone una RNA de dos capas con tipología 5:2 utilizando como variables de entrada las concentraciones de Fe(II), oxidante, contaminante y pH y como variables de salida la velocidad de mineralización y la decoloración del efluente.

Autores y año	Proceso	Contaminante o tipo de agua	Tipo de modelo	Resultados
Elmolla y col. 2010	Fenton.	Mezcla de antibióticos.	Red neuronal artificial (RNA).	Se propone una RNA para el seguimiento de la amoxicilina, ampicilina y cloxacilín en términos de eliminación de DQO obteniendo un coeficiente de regresión (R^2) de 0.997.
Göb y col. 1999	Foto-Fenton.	2,4-dimetil anilina.	Red neuronal artificial (RNA).	Se propone una RNA para el seguimiento de la degradación del compuesto y la optimización de los reactivos empleados.
Kasiri y col. 2008	Foto-Fenton heterogéneo.	Acid Red 14.	Red neuronal artificial (RNA).	DCC y aplicación de una RNA para evaluar la eficiencia del proceso en función de cuatro variables independientes: concentración de catalizador, ratio molar H_2O_2 /colorante, concentración inicial de contaminante y pH.
Monteagudo y col. 2008a	Foto-Fenton.	Orange II.	Red neuronal artificial (RNA).	Se propone una RNA de tres capas con tipología 5:2:1 siendo las variables de entrada las concentraciones de Fe(II), oxidante, temperatura y pH y la de salida la constante de decoloración.
Monteagudo y col. 2008b	Foto-Fenton heterogéneo.	Orange II.	Red neuronal artificial (RNA).	Se propone una RNA de tres capas con tipología 7:2:2 siendo las variables de entrada las concentraciones de Fe(II), oxidante, temperatura, irradiancia, caudal de aire y pH y la de salida las constantes de decoloración y mineralización.
Monteagudo y col. 2010b	Foto-Fenton heterogéneo.	Orange II.	Red neuronal artificial (RNA).	Se propone una RNA con tres capas con tipología 7:2:2 utilizando como variables de salida la concentración de catalizador, el caudal de peróxido, y el pH y como variables de salida la velocidad de mineralización y decoloración.

Autores y año	Proceso	Contaminante o tipo de agua	Tipo de modelo	Resultados
Moraes y col. 2004	Foto-Fenton.	Soluciones salinas conteniendo gasolina.	Red neuronal artificial (RNA).	RNA incluyendo tres capas, con tipología 5:2:1, donde las variables de entrada fueron el tiempo de reacción, la concentración inicial de COT, H ₂ O ₂ y NaCl y la variable de salida el COT.
Nogueira y col. 2008	Foto-Fenton.	Alcohol polivinílico.	Red neuronal artificial (RNA).	Aplicación de una RNA de tres capas, con morfología 4:8:1 siendo las variables de entrada la concentración de Fe(II), oxidante y COT y el tiempo de reacción y la variable de salida la concentración de alcohol.
Nogueira y col. 2012	Foto-Fenton.	Fenol.	Red neuronal artificial (RNA).	Utilización de una RNA artificial para el seguimiento de la eliminación del COT de la disolución obteniendo un coeficiente de regresión (R ²) de 0.9856.
Saïen y col. 2012	Fenton.	Acid Red 16.	Red neuronal artificial (RNA).	Se propone un modelo basado en RNA para la predicción de la decoloración de la disolución encontrando un coeficiente de regresión (R ²) de 0.9984.
Sari y col. 2013	Fenton.	Lixiviados.	Red neuronal artificial (RNA).	Utilización de una RNA para modelar un proceso integrado ultrafiltración, resina de intercambio iónico, electrodiálisis y oxidación por Fenton.
Teixeria y col. 2003a	Foto-Fenton.	Aminosiliconas.	Red neuronal artificial (RNA).	Optimización del proceso en base a la utilización de una RNA teniendo en cuenta las concentraciones de catalizador y oxidante así como las componentes difusa y directa de la radiación solar.
Teixeria y col. 2003b	Foto-Fenton.	Aminosiliconas.	Red neuronal artificial (RNA).	Modelado del proceso de oxidación mediante RNA teniendo en cuenta los fenómenos térmicos, fotoquímicos y otros fenómenos relacionados (como la precipitación) del tratamiento.

Autores y año	Proceso	Contaminante o tipo de agua	Tipo de modelo	Resultados
Yu y col. 2010	Fenton.	Reactive Blue 49 y Reactive Blue Brilliant.	Red neuronal artificial (RNA).	Se propone una RNA utilizando como variables de entrada la concentración de Fe(II) y de peróxido de hidrógeno y como variables de salida la eliminación de la DQO y color del efluente.
Álvarez y col. 2007	Foto-Fenton.		Control del proceso.	Se propone un modelo simple lineal de caja gris para reproducir la dinámica del sistema en relación a la descomposición del peróxido de hidrógeno inducida por el hierro disuelto.
Bacardit y col. 2007	Foto-Fenton.	Mezcla de contaminantes orgánicos.	Control del proceso.	Se propone un modelo para el seguimiento de la eliminación de DQO en función de la dosis de peróxido de hidrógeno comparando dos estrategias de adición: adición completa inicial y adición continua.
Moreno-Benito y col. 2013	Foto-Fenton.	Paracetamol.	Control del proceso.	Se adapta el modelo propuesto por Cabrera y colaboradores para llevar a cabo una optimización del consumo de peróxido de hidrógeno con la consiguiente disminución de los costes de proceso.
Alfano y col. 1986	Fotocatálisis homogénea.		Cálculo del campo de radiación en fotorreactores.	Análisis crítico de los distintos modelos existentes para la descripción del campo de radiación en los fotorreactores incluyendo su clasificación.
Alfano y col. 2000	Fotocatálisis		Review sobre la absorción de luz y configuraciones de los fotorreactores.	Revisión bibliográfica centrada en la absorción de luz de las reacciones fotoquímicas así como en la descripción de las distintas configuraciones de fotorreactores utilizados y sus aplicaciones.
Alfano y col. 2009	Fotocatálisis.		Análisis de velocidades de reacción fotoquímicas.	Se realiza una revisión de las ecuaciones relacionadas con la absorción de fotones en los procesos fotocatalíticos.

Autores y año	Proceso	Contaminante o tipo de agua	Tipo de modelo	Resultados
Braslavsky y col. 2011	Fotocatálisis		Glosario.	Glosario de términos de los fenómenos relacionados con la fotocatalisis recomendado por la IUPAC.
Cassano y col. 1995	Fotocatálisis.		Diseño y análisis de fotorreactores	Se describe la teoría y aplicación de la ingeniería de fotorreactores teniendo en cuenta los principios de la ingeniería de la reacción y los fundamentos del transporte de la energía de radiación.
Dillert y col. 1999	Fotocatálisis.	Ácido dicloroacético.	Estudios a gran escala del tratamiento de aguas residuales.	Se propone una cinética de primer orden en relación a la concentración de COT y densidad de flujo de radiación.
Farias y col. 2010	Foto-Fenton.	Ácido fórmico.	Desarrollo de un nuevo reactor escala planta piloto.	Se propone un nuevo reactor híbrido para la captación de la energía térmica y fotoquímica de la radiación solar. Además, se plantean balances de materia y energía para el seguimiento de la concentración de COT y peróxido de hidrógeno.
Zalazar y col. 2005	Fotocatálisis.		Actinometría.	Explicación sobre la forma de uso de las medidas actinométricas como método simple y preciso en fotocatalisis para estimar la cantidad de fotones entrantes y absorbidos.

CAPÍTULO II:

OBJETIVOS Y

PLAN EXPERIMENTAL



Capítulo II: Objetivos y plan experimental

II.1. Objetivos

Las aguas residuales industriales son una fuente importante de contaminación debido a la presencia de sustancias tóxicas y biorrecalcitrantes, las cuales no son eliminables con los tratamientos convencionales llevados a cabo en la mayoría de estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR). Por tanto, estas aguas suponen un riesgo potencial tanto para el medioambiente como para la salud y deben buscarse tecnologías alternativas y económicamente competitivas que permitan su completa regeneración.

Durante los últimos años, se ha demostrado que los procesos avanzados de oxidación (PAO) son una opción técnicamente viable para la eliminación de estos tipos de contaminantes. Sin embargo, los costes asociados a este tipo de procesos son altos, especialmente comparándolos con los de un tratamiento convencional. Una de las medidas para disminuir dichos costes es el uso de energía solar con el consiguiente ahorro energético. En este sentido, el proceso foto-Fenton ha sido descrito como uno de los tratamientos más efectivos y, por ello, ha sido el PAO seleccionado para esta tesis.

Por otra parte, también es habitual el acoplamiento entre los PAO y un tratamiento biológico. De forma general, con el PAO se persigue la eliminación de los contaminantes tóxicos y biorrecalcitrantes mientras que con el tratamiento biológico, que presenta unos costes asociados mucho menores, se busca la eliminación de la fracción biodegradable del agua residual. El tratamiento biológico en biorreactor de membrana (MBR) se ha establecido como una tecnología altamente competitiva frente a los reactores convencionales, destacando por su alta capacidad de tratamiento y la elevada calidad de los efluentes obtenidos. Estas características motivaron la selección del MBR como biorreactor para su acoplamiento con el proceso foto-Fenton.

Incluso teniendo en cuenta la disminución de costes propiciada por el acoplamiento de dichos procesos y el uso de la energía solar, su aplicación a plantas industriales sigue siendo escasa puesto que siguen sin ser tratamientos competitivos, hablando siempre desde un punto de vista económico.

El objetivo general de esta tesis es el estudio del tratamiento de aguas residuales industriales mediante el acoplamiento del proceso foto-Fenton solar con un tratamiento biológico en biorreactor de membrana.

Como agua residual modelo para el tratamiento combinado fue seleccionada una mezcla de cinco plaguicidas comerciales usualmente utilizados en la agricultura intensiva (Vydate® (oxamilo), Metomur® (metomilo), Couraze® (imidacloprid), Ditimur-40® (dimetoato) y Scala® (pirimetanil)), con el fin de reproducir condiciones cercanas a las aguas reales. Los principios activos de dichos plaguicidas se caracterizan por su elevada solubilidad en agua y pertenecen a distintas familias (organofosforados, oximas de carbamatos, pirimidinas y organoclorados). En los ensayos de modelado del proceso foto-Fenton, se seleccionó el paracetamol como contaminante modelo por su frecuente aparición en los efluentes de las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR), si bien, también se utilizaron otros contaminantes como el plaguicida Scala® de forma individual e, incluso, la mezcla de cinco plaguicidas comentada anteriormente.

A continuación, se describen de forma más específica los objetivos planteados para esta tesis doctoral:

- Estudiar la eficiencia del sistema combinado foto-Fenton/tratamiento biológico en MBR para la descontaminación de aguas residuales industriales identificando las ventajas obtenidas por el uso de este tipo de biorreactor respecto a otros sistemas estudiados.
- Desarrollar una metodología general que permita determinar el punto óptimo de acoplamiento entre ambos procesos (nivel mínimo de mineralización necesario mediante el pretratamiento) y la selección del tiempo de residencia hidráulico mínimo en el MBR.
- Evaluar de forma estricta la economía del proceso combinado, identificando los aspectos económicos más desfavorables así como sobre cuáles de ellos se puede actuar para obtener una optimización económica.
- Desarrollar herramientas y estrategias de operación, basadas en el modelado de procesos, aplicables a los puntos críticos encontrados mediante el análisis económico que permitan mejorar la competitividad del tratamiento.

II.2. Plan experimental

Con el fin de alcanzar los objetivos específicos explicados en el apartado anterior, se ha ejecutado el siguiente plan experimental:

1. Viabilidad del acoplamiento foto-Fenton/MBR para la descontaminación del agua modelo.

Se estudió la descontaminación del agua modelo con una concentración inicial de carbono orgánico disuelto (COD) de 200 mg L⁻¹, previamente tratada mediante foto-Fenton hasta alcanzar un 34% de mineralización (determinado como el punto de acoplamiento óptimo entre el proceso fotocatalítico y un reactor biológico secuencial (conocido por sus siglas inglesas, SBR)), en un MBR de 20 L de volumen. Se estudiaron dos estrategias de operación distintas: el tratamiento del agua fototratada mezclada con un agua residual urbana sintética y la descontaminación directa del agua fototratada. Para el seguimiento de ambos procesos se estudió, principalmente, la evolución de la concentración de los principios activos y el COD.

2. Influencia del nivel de pretratamiento por foto-Fenton del agua modelo, con una concentración inicial de COD de 500 mg L⁻¹, sobre el desarrollo del proceso biológico en MBR.

En primer lugar se determinó el nivel mínimo necesario de pretratamiento por foto-Fenton para llevar a cabo la completa descontaminación del agua fototratada en un MBR de 4.5 L de volumen, siendo los niveles de mineralización estudiados los correspondientes a la completa eliminación de los principios activos (40%) y el punto óptimo de acoplamiento (57%) para llevar a cabo la descontaminación en un reactor biológico secuencial (SBR). El seguimiento de ambos procesos se realizó, principalmente, en base a la evolución de la concentración de los principios activos, COD y nitrógeno total (NT).

A continuación, se determinó la capacidad máxima de tratamiento del MBR para la descontaminación del agua modelo fototratada. Para ello, se estudió la evolución de las concentraciones de COD y NT en el efluente del MBR al aplicar tiempos de residencia hidráulicos decrecientes (32.3, 16.4, 10.6, 7.7 y 5.7 h.). Con vistas a encontrar posibles diferencias en las condiciones de operación adecuadas en el biorreactor dicho estudio se llevó a cabo, nuevamente, para los dos niveles de pretratamiento seleccionados.

3. Predicción del tiempo de residencia hidráulico adecuado en el MBR para el tratamiento del agua modelo fototratada hasta un 40% y un 57% de mineralización.

Con este objetivo, se estudiaron las curvas de demanda biológica de oxígeno (DBO) resultantes de distintos ensayos en Oxitop® donde se reprodujeron los diferentes ratios alimento/microorganismo (FM ratio) correspondientes a los tiempos de residencia hidráulicos utilizados en la serie experimental anterior.

4. Evaluación económica de los procesos combinados foto-Fenton/tratamiento biológico teniendo en cuenta el efecto de la carga contaminante inicial, en el rango 50-500 mg L⁻¹ de COD, del agua modelo.

En primer lugar, se determinaron las ecuaciones matemáticas correspondientes para el cálculo de los costes de inversión, los costes de amortización y los costes de operación de los procesos individuales así como las ecuaciones correspondientes a la influencia del escalado sobre dichos costes.

A continuación, se determinaron los costes globales del tratamiento combinado para una serie de casos generales contemplando distintas cargas contaminantes iniciales (50-500 mg L⁻¹ de COD) y distintos niveles de mineralización en el pretratamiento y, por último, el efecto del escalado (1-40 m³ d⁻¹) en los costes individuales de cada proceso.

5. Modelado semiempírico del proceso foto-Fenton para la predicción de la mineralización del carbono orgánico disuelto, el consumo de peróxido de hidrógeno y la evolución del oxígeno disuelto utilizando como agua residual modelo disoluciones acuosas de paracetamol.

Se realizaron ensayos experimentales, al pH óptimo del proceso, contemplando un amplio rango de condiciones iniciales (20.83-4.16 mM de COT, 8.82-44.1 mM de H₂O₂, 0.089 mM de Fe y 13-46 W m⁻² de irradiancia) en simulador solar y con un reactor tipo raceway de 4.5 L.

En base a los resultados obtenidos, se propuso un esquema de reacción simplificado utilizando reacciones globales y especies agrupadas, con un número limitado de parámetros, que representara el comportamiento del proceso foto-Fenton.

Seguidamente, se procedió a la identificación de los parámetros del modelo, la validación del mismo y el estudio del ajuste de las predicciones a los datos experimentales. Por último, se llevó a cabo la validación del modelo para ensayos en

exterior en un fotorreactor de 50 L de capacidad con colectores cilindroparabólicos compuestos (CPCs) y el estudio de ciertas simulaciones del modelo.

6. Aplicación del modelo semiempírico propuesto al escalado de plantas de tratamiento foto-Fenton utilizando como contaminante modelo el paracetamol.

Primeramente, se realizaron una serie de ensayos experimentales en simulador solar y reactor tipo raceway de 4.5 L, al pH óptimo del proceso, para un rango amplio de condiciones ambientales (temperatura: 15-35°C e irradiancia: 18-46 W m⁻²) y condiciones de operación iniciales fijas (8.33 mM de COD, 0.35 mM de Fe y 35.3 mM de H₂O₂). En base a los resultados obtenidos, se procedió a la modificación del modelo semiempírico para incluir el efecto de las variables ambientales sobre el proceso foto-Fenton, a la identificación de los parámetros del modelo, la validación del mismo y el estudio del ajuste de las predicciones a los datos experimentales.

Una vez comprobado el buen funcionamiento del modelo, se llevó a cabo una nueva serie experimental en exterior y fotorreactor de 75 L de capacidad con CPCs, al pH óptimo del proceso, tanto bajo temperatura controlada (25-35°C) como no controlada y para unas condiciones de operación iniciales fijas (8.33 mM de COD, 0.35 mM de Fe y 35.3 mM de H₂O₂). Dichos resultados fueron utilizados para una sintonización fina del modelo, la validación del mismo y, nuevamente, para el estudio del ajuste de las predicciones a los datos experimentales.

Por último, se estudió el uso del modelo para la mejora del método de escalado de plantas basado en la energía acumulada necesaria para alcanzar un nivel de mineralización determinado y se procedió a establecer una metodología, a través de las predicciones obtenidas con el modelo, para la evaluación de la capacidad de tratamiento de una planta industrial en función de la localización de la misma utilizando los valores medios anuales o mensuales de temperatura y radiación UV.

7. Aplicación del modelo semiempírico desarrollado al diseño de fotorreactores.

En primer lugar, se realizaron diferentes ensayos experimentales, al pH óptimo del proceso, en simulador solar y con reactor tipo raceway de 4.5 L, utilizando distintas relaciones volumen iluminado-volumen total para un rango estrecho de condiciones de operación iniciales (8.33 mM de COD, 0.35 mM de Fe, 17.65-26.47 mM de H₂O₂) y bajo irradiancia constante de 32 W m⁻², utilizando paracetamol como contaminante modelo.

A continuación, se llevó a cabo una modificación del modelo semiempírico desarrollado para incluir la velocidad volumétrica de absorción de fotones (VRPA)

referente a la interacción catalizador-radiación UV y el efecto de la relación volumen iluminado-volumen total en la cinética del proceso. Entonces se procedió a la identificación de los parámetros del modelo, la validación del mismo y el estudio del ajuste de las predicciones a los datos experimentales.

Por último, se realizó una serie experimental, al pH óptimo del proceso, en simulador solar y reactor tipo raceway, para un rango fijo de condiciones de operación iniciales (8.33 mM de COD, 0.35 mM de Fe, 35.3 mM de H₂O₂) y bajo diferentes valores de irradiancia (4-32 W m⁻²) utilizando pirimetanil como contaminante modelo. Nuevamente, se identificaron los parámetros del modelo, se validó y se estudió el ajuste de las predicciones a los datos experimentales.

CAPÍTULO III: MATERIALES Y MÉTODOS



Capítulo III: Materiales y métodos

III.1. Biorreactores

III.1.1. Biorreactor de membrana plana de 4.5 L

El biorreactor, fabricado durante el desarrollo de esta tesis en la Universidad de Almería, consta de un reactor anóxico de 1.5 L conectado mediante rebosadero a un reactor aerobio (MBR) de 4.5 L de volumen útil (Figura 3.1). El reactor anóxico, construido en vidrio, es un cilindro con forma cónica en la parte inferior y se cierra en su parte superior mediante una tapadera de PVC que tiene distintos puertos para toma de muestra, colocación de sondas, alimentación y pala agitadora, utilizada para evitar la sedimentación del fango. Por otra parte, presenta una apertura lateral, utilizada como rebosadero para su conexión con el reactor aerobio, y otra en el fondo para la recirculación desde el reactor aerobio. Éste último, construido en metacrilato, presenta forma rectangular y un tabique central que divide el reactor en dos partes, dejando un pequeño hueco en la parte inferior y superior del mismo. A su vez, presenta una apertura en la parte superior para su conexión con el rebosadero del reactor anóxico, otra en la parte central, utilizada para la recirculación del fango activo al reactor anóxico, y dos aperturas en la parte lateral inferior, una para la purga de fangos y otra para la entrada de aire. El aire se distribuye en el reactor mediante un tubo perforado situado de forma que las burbujas puedan ascender solo por uno de sus compartimentos, lo que hace que el reactor se comporte de forma similar a una columna de burbujeo en términos de flujo. La regulación del caudal de aire se llevó a cabo mediante un rotámetro (OMEGA). La parte superior del reactor presenta una tapadera, también de metacrilato, con distintos puertos para la salida de aire, colocación de instrumentación y toma de muestra. Todas las conexiones entre los reactores se montaron con tubos de silicona, mientras que la recirculación entre el reactor aerobio y el anóxico se realizó mediante una bomba peristáltica. El sistema fue operado en régimen continuo. Para ello, se colocó un interruptor de nivel (Cynergy3-RSF66A50A150) en el MBR de forma que, cada vez que el volumen de líquido en su interior disminuía por debajo del nivel de la boya, la bomba de alimentación era activada automáticamente hasta alcanzar de nuevo el volumen deseado. El alimento se introduce por el reactor anóxico.



Figura 3.1. Montaje del MBR de 4.5 L

El reactor aerobio incluye un cartucho de membrana plana de la marca Kubota® (tipo 203). Dicha membrana presenta un marco exterior sobre el que, por ambas caras, hay soldadas dos hojas de membrana, fabricadas en polietileno clorado, con un tamaño de poro nominal de $0.4 \mu\text{m}$. El permeado fluye por el hueco entre ambas hojas y se retira a través de una boquilla situada en la parte superior del marco (Figura 3.2). El cartucho, de medidas $226 \times 316 \times 6 \text{ mm}$, tiene un área efectiva de filtración de 0.1 m^2 y está situado en el mismo compartimento que el tubo perforado. La aireación, introducida justo en la parte inferior del módulo, crea un flujo tangencial que previene el ensuciamiento de la membrana junto con los ciclos de relajación de flujo, recomendados por el fabricante, que consisten en detener la filtración durante 2 min por cada 10 min de operación sin interrumpir la aireación. El permeado es retirado del cartucho mediante una bomba peristáltica.

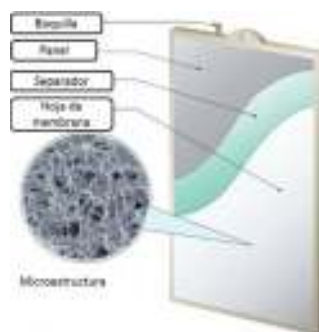


Figura 3.2. Estructura del cartucho de membrana Kubota® tipo 203.

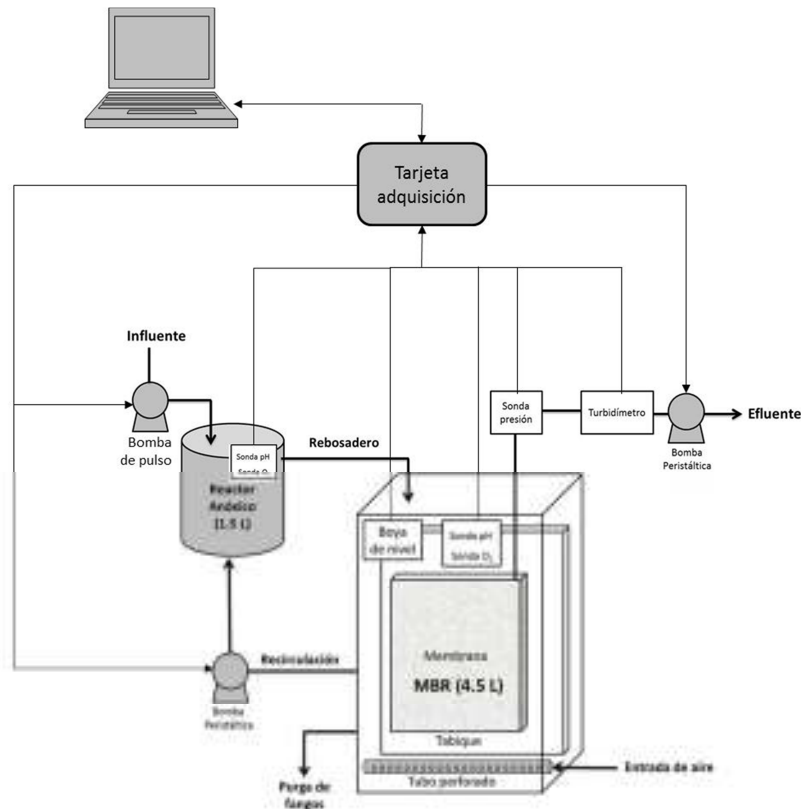


Figura 3.3. Descripción gráfica del sistema MBR de membrana plana de 4.5 L.

En relación a la instrumentación, se colocaron tanto en el reactor anóxico como en el MBR sondas de oxígeno disuelto y temperatura (Mettler InPro6900/12/20) conectadas a un transmisor Mettler Toledo O2 4100e y sondas de pH (Crison 5533) conectadas a un transmisor Crison 214/220-R1. En la tubería de salida de permeado se colocó un sensor de presión transmembrana (Delta OHM HD4V8T) y un medidor de turbidez en línea (Hach Lange Ultraturb Plus SC100). Como ya se comentó anteriormente, el flujo continuo se estableció en base a un interruptor de nivel (Cynergy3-RSF66A50A150) y una bomba de pulso para introducir la alimentación. La adquisición de datos y monitoreo se realizó a través de una tarjeta de adquisición de datos Labjack U12 y el software DAQfactory®. En dicho software se implementó tanto el código referente a la relajación de flujo como el relacionado con la recirculación entre reactores. Ambas bombas peristálticas, de velocidad de giro regulable, también presentaban los puertos correspondientes para su conexión a la Labjack U12. El permeado era vertido a un vaso de precipitado con rebosadero, que permitía la renovación del contenido del mismo, para poder realizar la toma de muestra la cual se llevó a cabo de forma automática mediante un muestreador automático Sigma 900. La descripción gráfica detallada del sistema puede comprobarse en la Figura 3.3.

III.1.2. Biorreactor de membrana plana de 20 L

Al igual que en el caso anterior, este sistema fue construido en la Universidad de Almería durante el desarrollo de esta tesis y consta de un reactor anóxico de 6 L y otro aerobio (MBR) de 20 L. Tanto uno como otro presentan un cuerpo cilíndrico de PVC con discos fabricados a medida, también en PVC, como tapadera. Ambos sistemas estaban conectados mediante rebosadero así como por el fondo de los mismos para la recirculación de fango activo. Tanto la instrumentación (marcas y modelos) como el funcionamiento coinciden con el montaje anterior, si bien en este caso el MBR no estaba dividido en compartimentos. El pH y el oxígeno disuelto fueron medidos en línea, al igual que la presión transmembrana y la turbidez del efluente. El reactor también fue operado en continuo por medio de una boya de nivel y sistema de alimentación automático y la recirculación fue llevada a cabo mediante una bomba peristáltica. El MBR consta de tres cartuchos de membrana plana (Kubota®, tipo 203) de forma que la filtración va alternándose para que siempre haya dos de ellas en funcionamiento y una en reposo. La aireación se introduce en el biorreactor mediante dos burbujeadores de fibra de vidrio colocados en los laterales del fondo y un tubo perforado centrado encargado de crear el flujo tangencial de aire en las membranas. Las técnicas utilizadas para evitar el ensuciamiento de las membranas se repiten respecto al caso anterior.

III.2. Fotorreactores

III.2.1. Planta piloto FOTOBIOX

La planta de tratamiento 'FOTOBIOX' está formada por dos plantas piloto gemelas (Figura 3.4) con una superficie de 2.25 m² de colector. Ambas plantas constan de un tanque de propileno con una capacidad de 50 L aproximadamente, una bomba centrífuga para recirculación, conexiones en polipropileno y distintas válvulas que permiten modificar la configuración del sistema para operarlas de forma individual, cruzadas e incluso combinadas. El volumen total de cada fotorreactor es de 91.7 L, con un volumen iluminado de 21.9 L y 19.8 L de conducciones. Cada planta incorpora un módulo de CPC soportado sobre un armazón de aluminio inclinado 37° (latitud local) y dicho módulo consta de 10 tubos de vidrio Pyrex de 50 mm de diámetro y 2.8 mm de espesor. Los tubos se encuentran conectados mediante codos de polipropileno en los extremos.

En las tuberías se incluyen los sensores en línea de pH (Sensolyt® IQ 700, WTW) y oxígeno disuelto (Trioximatic® 700, WTW) junto con un caudalímetro y un sistema de calentamiento mediante resistencia de 3600 W. En la misma estructura de los CPCs se encuentra un radiómetro, inclinado igualmente 37°, para el registro de la radiación UV global.



Figura 3.4. Fotografías de la planta piloto FOTOBIOX.

El fluido de trabajo se recircula a través del sistema con la ayuda de la bomba. Todos los experimentos han sido llevados a cabo a un caudal aproximado de 13 L min^{-1} , asegurando un flujo turbulento dentro del reactor.

El sistema eléctrico y electrónico está contenido en un panel. La instrumentación transmite las distintas señales a sus respectivos módulos controladores (MAC-3580, Desing Instruments) a su vez conectados a un ordenador mediante un convertidor RS485/RS232. La lectura de estos datos se realiza mediante los softwares Loopwin y Proasis DAS-Win, que reciben las señales y realizan la adquisición de datos. Esta planta se encuentra en el Centro de Investigación de la Energía Solar (CIESOL, centro mixto CIEMAT-Universidad de Almería). En la Figura 3.5 se muestra una descripción gráfica detallada del sistema.

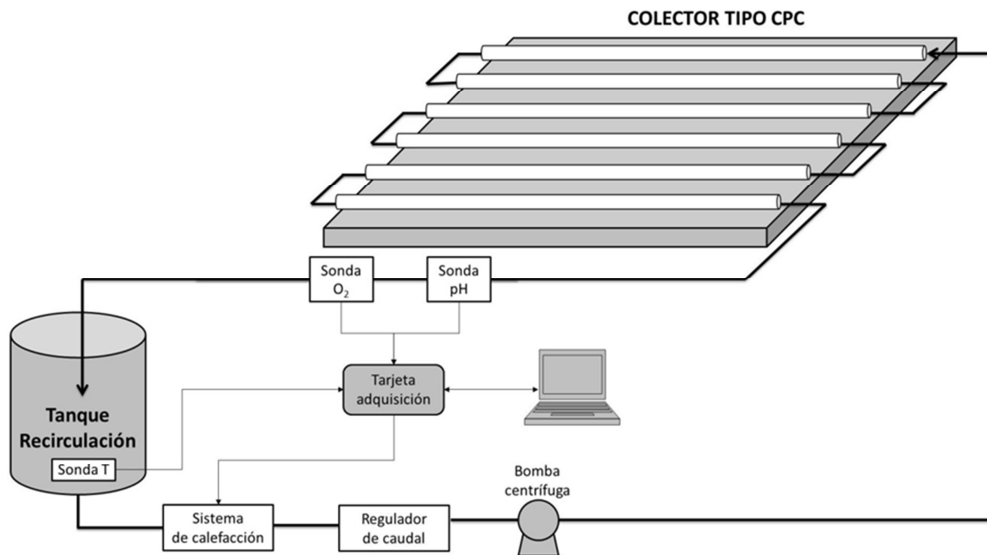


Figura 3.5. Diagrama de flujo de la planta piloto FOTOBIOX.

III.2.2. Planta piloto CADOX

Prototipo de captador CPC instalado en la PSA, como consecuencia de una de las tareas del proyecto europeo CADOX perteneciente al quinto programa marco de la Comisión Europea (“Key Action: Sustainable Management and Quality of Water”).

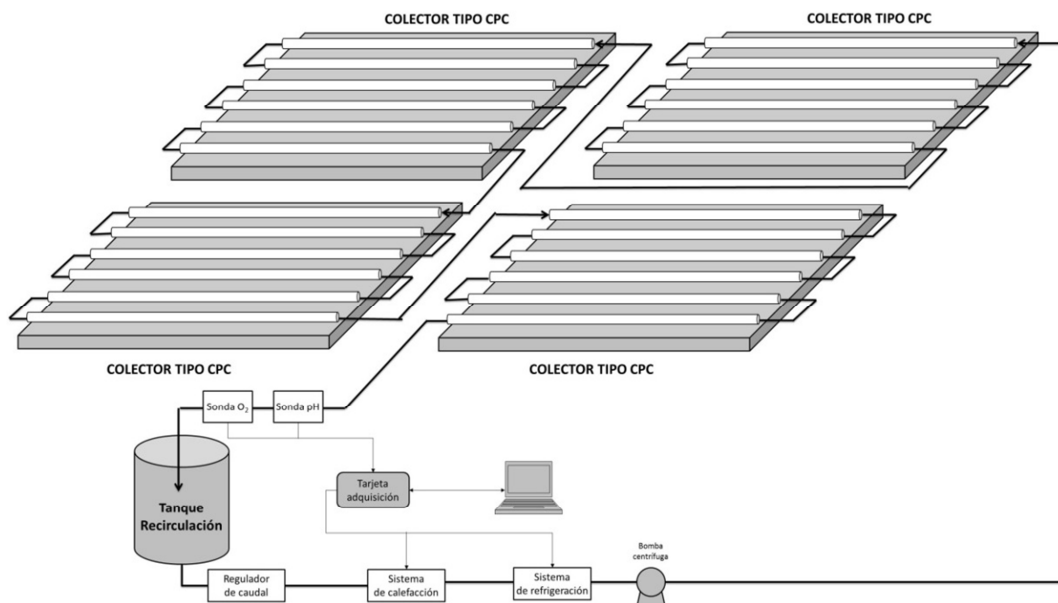


Figura 3.6. Diagrama de flujo de la planta CADOX.

Especialmente diseñado y construido para aplicaciones de tratamiento de aguas residuales mediante foto-Fenton, el circuito hidráulico del reactor está formado por un tanque de recirculación esférico de vidrio borosilicatado, una bomba centrífuga (Bominox SIM-1051, 370 W, 400V AC), cuatro módulos de captadores CPC con una superficie total irradiada de 4.16 m^2 , tubos de vidrio borosilicatado, tubería opaca de conexión y válvulas de polipropileno inerte. En la tubería de conexión del tanque con los captadores hay colocados tres sensores para la medida en línea de pH, potencial redox y oxígeno disuelto, además de un sistema de calefacción formado por cuatro grupos de resistencias y un sistema de refrigeración externo (Figura 3.6). El fotorreactor cuenta con un cuadro eléctrico para toda la conexión de la instrumentación de la planta y un ordenador que adquiere los datos en línea generados por los sensores y transmite las decisiones de control al cuadro mediante el software Labview®.

Esta planta piloto está preparada para su operación en modo discontinuo y tiene un volumen total máximo de 82 L. Los cuatro módulos de captadores CPC están montados sobre una estructura metálica inclinados 37° (latitud local) y orientados hacia el sur. Cada módulo consta de cinco tubos de vidrio borosilicatado de 1.5 m de longitud, 46.4 mm de diámetro interno y 50 mm de diámetro externo. El sistema completo consta de 20 tubos conectados en serie. El tanque de recirculación tiene una capacidad máxima de 20 L y se trabajó a un caudal aproximado de 25 L min^{-1} . En la Figura 3.7 se muestra una imagen del sistema.



Figura 3.7. Fotorreactor CADOX.

III.2.3. Reactor tipo raceway y simulador solar.

Este sistema consta de un reactor tipo raceway de 2 L de capacidad conectado mediante tubos de silicona a una botella de vidrio Pyrex de 5 L de capacidad utilizada como tanque de recirculación. Tanto a la entrada como a la salida del reactor hay colocada una bomba peristáltica para la impulsión del fluido. El reactor, construido con 5 cm de profundidad con el fin de trabajar bajo el mismo paso óptico de los fotorreactores en planta piloto, está colocado en el interior de un simulador solar (Suntest CPS+, Atlas) con una lámpara de Xenón refrigerada por aire con una potencia de emisión desde los 250 a los 760 W m⁻² (espectro de emisión completo). La radiación UV global fue medida mediante un radiómetro portátil PMA 2100 de la empresa 'Solar Light Company'. La botella de vidrio se sitúa en el interior de un baño de temperatura y, justo a la salida de la misma, hay conectado un serpentín también introducido en el baño para poder trabajar bajo temperatura controlada (Figuras 3.8 y 3.9).

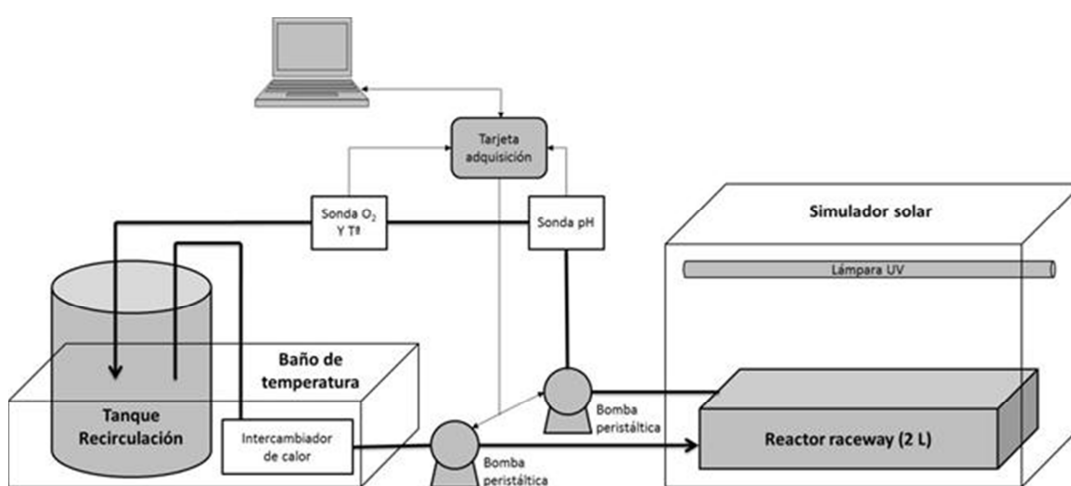


Figura 3.8. Diagrama de flujo del sistema formado por el reactor tipo raceway y el simulador solar.

El sistema cuenta con dos celdas de flujo a la salida del fotorreactor donde hay insertadas una sonda de oxígeno disuelto y temperatura (Mettler InPro6900/12/20) y otra de pH (Crison 5533). Ambas sondas están conectadas a sus respectivos transmisores (Mettler Toledo O2 4100e y Crison 214/220-R1) y estos a una tarjeta de adquisición de datos 'Labjack U12'. La lectura de dichos datos se realizó mediante el software 'DAQfactory®'. La toma de muestra siempre fue realizada en el tanque de recirculación.



Figura 3.9. Fotografías del simulador solar (izquierda) y reactor raceway (derecha).

III.3. Técnicas analíticas instrumentales

III.3.1. Medida del carbono orgánico disuelto (COD) y nitrógeno total (NT)

El COD se utiliza para seguir la descontaminación de las aguas, tanto durante el proceso foto-Fenton como en el de fangos activos, y representa la cantidad de carbono en forma de CO_2 generada cuando una sustancia orgánica es oxidada completamente. Corresponde con la fracción de carbono orgánico total (COT) que pasa a través de un filtro de tamaño de poro $0.45 \mu\text{m}$ (APHA-AWWA-WEF, 1992).

El analizador empleado es de la marca Shimadzu, modelo $\text{TOC-V}_{\text{CPH}}$ acoplado con un módulo Shimadzu-TNM-1 e inyector automático (Figura 3.10). El primero se utiliza para la determinación del carbono total (CT) y carbono inorgánico total (CIT) mientras que el segundo permite obtener el NT. La concentración de carbono orgánico total (COT) se obtiene por diferencia entre el CT y el CIT.



Figura 3.10. Equipo utilizado para la determinación de CT, CIT, COT y NT.

La concentración de CT se determina a partir de la combustión a 680°C de la muestra en un catalizador de platino soportado en esferas de óxido de aluminio. De esta forma, todo el carbono es convertido a CO₂ y posteriormente arrastrado por un gas portador (aire libre de CO₂ bajo un caudal de 150 mL min⁻¹) hasta un detector infrarrojo (NDIR). Dicho detector genera una señal en forma de pico y el software correspondiente permite determinar el área y, por tanto, la concentración de CT. Las medidas de CIT se consiguen acidificando previamente la muestra con una disolución de ácido fosfórico al 25% p/v. Así, tanto el carbonato como el bicarbonato son igualmente liberados como CO₂.

La calibración del equipo, es decir, la relación entre el área generada por el detector y la concentración de CT, CIT y NT, se realiza a partir de disoluciones estándar preparadas en agua ultrapura mediante ftalato potásico (CT), carbonato y bicarbonato sódico (CIT) y nitrato potásico (NT).

Las medidas son repetidas automáticamente (un mínimo de tres veces y un máximo de cinco) de forma que la varianza nunca sobrepase el 2%. En los ensayos de foto-Fenton, puesto que la mayoría de las veces las muestras aun contienen los reactivos, nunca se realizan más de tres medidas para evitar un avance excesivo de la reacción. Todas las muestras fueron filtradas previo a la inyección mediante filtros de jeringa con un tamaño de poro de 0.20 µm (Millex®-GN, 25 mm, Millipore). La comprobación del buen funcionamiento del equipo se lleva a cabo mediante la medida periódica de disoluciones patrón.

III.3.2. Cromatografía líquida de ultra-alta resolución (UPLC/UV-DAD)

El seguimiento de la concentración de los contaminantes se llevó a cabo mediante cromatografía líquida de ultra-alta resolución con detector UV con red de diodos. El equipo empleado fue un cromatógrafo de líquidos 'Agilent Technologies serie 1200' (Figura 3.11) con una columna de fase reversa Agilent XDB-C18 incluyendo a su vez una precolumna para la protección de la misma y un detector UV (diodos) que permite medir en varias longitudes de onda a la vez.

La cromatografía líquida de ultra-alta resolución se basa en el bombeo de la fase móvil, a alta presión, a través de una columna que contiene partículas (fase estacionaria) con un diámetro normalmente comprendido entre los 3 y 10 µm. Cuanto

menor es el tamaño de partícula, más eficiente es la columna, pero también es mayor la resistencia que ofrece al flujo. En la cromatografía de fase reversa, la fase estacionaria es menos polar que la fase móvil, los solutos más polares se eluyen primero y la retención del soluto se incrementa aumentando la polaridad de la fase móvil, donde la fase móvil suele ser una mezcla de agua ultrapura y un disolvente orgánico (metanol, acetonitrilo...). La elección del procedimiento de separación depende del tamaño, polaridad y naturaleza iónica del soluto. Existen dos tipos de flujo seleccionables, la elución isocrática, en la que la proporción agua/disolvente orgánico es fija, o la utilización de gradientes, en la que dicha proporción cambia con el tiempo. El uso de gradientes se relaciona con separaciones más complejas, normalmente mezclas de contaminantes. A la salida de la columna, el detector genera una señal al paso de los contaminantes, siendo posible relacionar la intensidad de la señal con la concentración del compuesto.

Para la detección de la mezcla de cinco plaguicidas se eligió una elución isocrática empleando como fase móvil una mezcla de acetonitrilo (15%) y agua ultrapura (85%). El caudal de la bomba se fijó en 1.3 mL min^{-1} y el volumen de muestra inyectado se fijó en $20 \text{ }\mu\text{L}$. En la cabina termostatazada se seleccionó una temperatura de 30°C . Las longitudes de onda seleccionadas para los distintos compuestos fueron: 210 nm para el dimetoato y el pirimetanil, 234 nm para el oxamilo y metomilo y 270 nm para el imidacloprid.



Figura 3.11. Fotografía del UPLC utilizado para el seguimiento de la concentración de los principios activos de los contaminantes.

Antes de introducir las muestras en el equipo, estas fueron diluidas manteniendo la proporción agua/disolvente orgánico de la fase móvil, es decir, añadiendo 1.5 mL de acetonitrilo a 8.5 mL de muestra. Una vez realizada la dilución, las muestras fueron filtradas mediante filtros de jeringa con un tamaño de poro de 0.20 μm (Millex®-GN, 25 mm, Millipore). La adición del disolvente cumple distintas funciones, principalmente, la detención de las posibles reacciones que pudieran seguir dándose e inyectar la muestra en condiciones ideales, es decir, con una composición similar a la de la fase móvil.

III.3.3. Medida de la demanda biológica de oxígeno (DBO): Oxitop®

La demanda biológica de oxígeno (DBO), es un parámetro que mide la cantidad de materia de una muestra líquida, disuelta o en suspensión, susceptible de ser consumida u oxidada por medios biológicos. Normalmente la DBO se mide transcurridos cinco días desde el comienzo del ensayo, lo que suele estimarse como el 80% del valor total de la misma, que se obtendría aproximadamente tras 20 días. En el dispositivo Oxitop® (Figura 3.12), esta variable respirométrica se mide en forma de presión, puesto que cuando se consume oxígeno en una botella cerrada a temperatura constante, se crea una presión negativa.



Figura 3.12. Equipo Oxitop® utilizado para la medida de la DBO.

El sistema Oxitop® está compuesto por unos cabezales que sellan las botellas y son capaces de medir y almacenar los valores presión negativa que se generan. Puesto que el consumo de oxígeno se debe a la oxidación de materia orgánica que acaba

liberándose como CO_2 , las botellas incluyen un contenedor de goma que se coloca en la parte superior de las mismas para depositar NaOH en forma sólida. Este compuesto es capaz de adsorber el CO_2 de forma que la generación se genera una presión en la botella. Además, el equipo consta de un agitador magnético e imanes, para evitar la sedimentación de la muestra así como para facilitar una rápida transferencia del oxígeno, y un controlador que se utiliza para descargar por medio de infrarrojos los datos almacenados. Dicho controlador puede conectarse al ordenador y, por medio del software 'Achat OC', es posible la representación gráfica y tratamiento estadístico de los datos. Debe tenerse en cuenta que la temperatura es un parámetro importante en este proceso, por lo que las botellas deben introducirse en algún dispositivo que fije la misma en 20°C .

La preparación de muestras se realizó siempre teniendo en cuenta la relación alimento/microorganismos (conocida por sus siglas inglesas, 'F/M ratio', food to microorganism ratio) seleccionada para el ensayo correspondiente en MBR. De esta forma, se tomaba el volumen de alimento necesario y se introducía en la botella. A su vez, se tomaba una muestra de fango, se centrifugaba, se retiraba el sobrenadante y se pesaba la cantidad de biomasa necesaria. Con un pequeño volumen de alimento guardado, se arrastraba la biomasa hasta el interior de la botella y se añadía un inhibidor de la nitrificación para evitar interferencias de este proceso en la medida. Es habitual la utilización de este tipo de sustancias para estar seguros de que no ha habido interferencias aunque, normalmente, las bacterias nitrificantes no son consideradas un problema en las medidas manométricas, puesto que la nitrificación suele ocurrir entre el quinto y séptimo día tras la inoculación. A continuación, se introducía el tapón de goma en el cuello de la botella junto con la sosa, se cerraba la botella con el cabezal y se iniciaba la medida. Por último, la botella se colocaba en el agitador magnético dentro del dispositivo a 20°C .

III.3.4. Medida de la demanda química de oxígeno (DQO)

La DQO es una medida indirecta del oxígeno necesario para la oxidación completa de todos los compuestos, tanto orgánicos como inorgánicos, presentes en la disolución. Normalmente se toma como una estimación de la materia orgánica contenida en la disolución, aunque debe tenerse en cuenta la posible presencia de especies no orgánicas. Es por ello que el COD se considera un parámetro más preciso para la determinación de la materia orgánica en el agua.

Las sustancias oxidables reaccionan con una disolución de ácido sulfúrico y dicromato potásico en presencia de sulfato de plata como catalizador (ISO 15705). El

cloruro, que es un interferente, se enmascara con sulfato de mercurio formando HgCl_2 y se determina la disminución de color del Cr^{6+} .



Figura 3.13. Kit para la determinación de la DQO.

Las medidas de DQO se han llevado a cabo mediante kits (Hach Lange LCK 314, Figura 3.13) donde los principales reactivos contenidos en éste son $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 y HgSO_4 . En primer lugar, la cubeta correspondiente es agitada para que el sedimento de la misma quede en suspensión. Una vez redissuelto, se pipetea 2 mL de la muestra, se cierra nuevamente la cubeta y se agita varias veces. Finalmente, la reacción se lleva a cabo en un termostato (Hach Lange LT 200) a 148°C durante 2 horas. Para finalizar, se agita la cubeta, se deja enfriar a temperatura ambiente y se introduce en el espectrofotómetro (Hach Lange DR 5000) (Figura 3.14) que selecciona automáticamente, a través del código de barras, la longitud de onda correspondiente (448 nm) y muestra el valor de DQO ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$). El rango de medida es de $15\text{-}150 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ por lo que, en caso de ser necesario, la muestra debe ser diluida.



Figura 3.14. Fotografía del espectrofotómetro Hach Lange DR 5000.

III.3.5. Medida del hierro en disolución (ISO 6332)

El ion ferroso en disolución reacciona con tres moléculas de 1,10-fenantrolina para la formación de un complejo de color anaranjado cuando el pH está comprendido entre 2 y 9. Sin embargo, para asegurar la rápida formación de dicho complejo así como para asegurar su cuantificación, es habitual utilizar una disolución tampón de forma que el pH quede siempre comprendido entre 3-3.5. La absorción del compuesto (510 nm) es proporcional a la concentración de ion ferroso (APHA-AWWA-WEF, 1988).

Debe tenerse en cuenta que la presencia de otros agentes oxidantes, por ejemplo el peróxido de hidrógeno, interfieren en el método, puesto que oxidan el ion ferroso a férrico y éste no forma complejo con la fenantrolina. De igual forma, existen diversos metales pesados (Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ag^{2+} , Hg^{2+} , etc.) que, o bien también forman complejos con la fenantrolina, o bien reaccionan con ella y precipitan. En el caso de que la muestra incluya alguno de estos compuestos o ésta presente color, deben seguirse distintas modificaciones del método de medida (APHA-AWWA-WEF, 1992).

En esta tesis, la principal interferencia es la presencia de peróxido de hidrógeno en las muestras. La adición de ácido ascórbico en exceso permite reducir todo el Fe(III) a Fe(II), evitando por tanto los problemas causados por el oxidante.

Para la medida del hierro total, se toman 4 mL de muestra filtrada mediante filtros de jeringa con un tamaño de poro de 0.20 μm (Millex[®]-GN, 25 mm, Millipore) y se añade 1 mL de la disolución de 1,10-fenantrolina (0.1% p/v en agua destilada) y 1 mL de disolución tampón (250 g L⁻¹ de acetato de amonio y 700 mL L⁻¹ de ácido acético en agua destilada). Finalmente, se adiciona ácido ascórbico, se agita y, transcurrido un minuto, se mide la absorbancia en el espectrofotómetro. El blanco se prepara siguiendo el mismo procedimiento pero con agua destilada en lugar de muestra. En el caso de que la muestra presente cierto color, el blanco se prepara incluyendo la muestra pero sustituyendo la fenantrolina por agua destilada.

Los datos de absorbancia se relacionan con la concentración de hierro a través de una recta de calibración externa para un rango de concentraciones de 0 a 20 mg L⁻¹. En el caso de utilizar concentraciones superiores, las muestras deben ser diluidas. La recta de calibración obtenida se muestra en la Ec. 3.1 ($r^2=0.999$).

$$C_{Fe}(mg L^{-1}) = 7.5635 Abs + 0.0172 \quad (\text{Ec. 3.1})$$

III.3.6. Medida de la concentración de peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno reacciona con el anión metavanadato dando lugar al catión VO_2^{3+} de color anaranjado. La disolución sigue la ley de Beer, es decir, la absorción (450 nm) es proporcional a la concentración de peróxido de hidrógeno (Nogueira y col., 2005). El catión formado mediante dicha reacción es sumamente estable a temperatura ambiente (180 h) siempre y cuando la concentración de peróxido de hidrógeno sea menor a 3 mM.

La medida se realiza añadiendo 5 mL de muestra en un matraz aforado de 10 mL junto con 1030 μ L de metavanadato de amonio (0.06 M de metavanadato de amonio en 0.36 M de ácido sulfúrico). Se enrasa con agua destilada y se mide la absorbancia en el espectrofotómetro. El blanco se prepara enrasando directamente los 1030 μ L de metavanadato de amonio con agua destilada.

La concentración de peróxido de hidrógeno se puede calcular con la Ec. 3.2 asumiendo que todo el metavanadato es oxidado.

$$C_{H_2O_2}(mg L^{-1}) = 1000 \frac{V_{total} Abs}{V_{muestra} 283} PM_{H_2O_2} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Donde V_{total} es el volumen del matraz aforado, $V_{muestra}$ es el volumen de muestra seleccionado (debe tenerse en cuenta que este volumen puede ser seleccionado), Abs es la absorbancia obtenida a 450 nm, 283 es el coeficiente de extinción molar (Nogueira y col. 2000) y $PM_{H_2O_2}$ es el peso molecular del peróxido de hidrógeno.

III.3.7. Medida de los sólidos totales y volátiles en suspensión.

La concentración de biomasa del fango activo se mide gravimétricamente, determinando los sólidos totales en suspensión (STS) y los sólidos volátiles en

suspensión (SVS) (APHA-AWWA-WEF, 1992). Para ello, previamente se taran un crisol cerámico y un filtro de microfibras de vidrio (150 mm, Whatman®) y se filtra la muestra. El residuo se seca en estufa a 100°C y, una vez enfriado, se pesa. La Ec. 3.3 permite obtener los STS:

$$STS = 1000 \frac{(P_{estufa} - P_{tara})}{V_{muestra}} \quad (\text{Ec. 3.3})$$

El residuo se introduce ahora en un horno-mufla (Nanneti FM 75) a 550°C y se calcina la muestra (el filtro no genera cenizas). Finalmente, se deja enfriar y se pesa nuevamente para calcular la concentración de SVS mediante la Ec. 3.4.

$$SVS = 1000 \frac{(P_{estufa} - P_{mufla})}{V_{muestra}} \quad (\text{Ec. 3.4})$$

III.3.8. Medida de la radiación UV

La radiación solar global recibida en la superficie terrestre se puede dividir en la suma de dos componentes, directa y difusa. La radiación directa es aquella que no sufre interacciones al atravesar la atmósfera mientras que, la radiación difusa, es la que llega al nivel del suelo con una dirección distinta a la de la directa debido, principalmente, a los procesos de absorción y dispersión de luz que tienen lugar a su paso por la atmósfera.

En la radiación que incide sobre la superficie terrestre, la densidad superficial de energía radiante se divide de la siguiente forma: 7.8% de ultravioleta, 47.3% de visible y 44.9% de infrarrojo. La energía procedente del espectro solar empleada en los procesos fotocatalíticos solares es muy pequeña comparada con la total. Dependiendo del emplazamiento, la radiación UV sufre variaciones en su intensidad por posibles alteraciones de los agentes atmosféricos que la atenúan, así como por las condiciones meteorológicas siempre cambiantes. Sin embargo, el estudio de todos los parámetros de transmisividad de los distintos fenómenos atenuadores de la radiación apunta que la presencia de nubes es el factor predominante en la región UV (Blanco, 2000). Las nubes producen, por tanto, una gran disminución de la cantidad de fotones UV que

alcanzan la superficie terrestre, aunque su distribución espectral no se ve alterada, siempre que no se presenten efectos de contaminación local.

En los procesos fotocatalíticos, la descomposición de los distintos compuestos no solo debe estudiarse en función del tiempo transcurrido, sino también teniendo en cuenta la radiación incidente sobre el reactor. El tiempo experimental no es una variable adecuada puesto que no tiene en cuenta que las condiciones de radiación incidente varían completamente de un día para otro y que todos los elementos del reactor no se encuentran expuestos a la misma cantidad de radiación. Normalmente se utiliza una aproximación que integra la densidad de energía radiante del espectro solar útil para la fotocatalisis solar (Malato, 2000).

La radiación solar incidente sobre el fotorreactor se incluye en los cálculos cinéticos de los experimentos de degradación, mediante una aproximación matemática que permite comparar y combinar experimentos llevados a cabo en diferentes días con diferentes condiciones meteorológicas. Para ello se usa una relación entre el tiempo experimental (t), el volumen de la planta (V_t), la superficie de los captadores iluminada (A_r) y la densidad de la radiación (UV_G en $W\ m^{-2}$) medida por el radiómetro. Como los datos de radiación son recogidos continuamente, se puede calcular el promedio de la radiación incidente sobre la superficie del colector ($\overline{UV_{G,n}}$) para cada período de tiempo (t), y además calcular la energía acumulada en ese período. Consecuentemente, la cantidad de energía recogida por los captadores (por unidad de volumen) desde el comienzo del experimento hasta que cada muestra es tomada puede ser expresada mediante la siguiente ecuación:

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV_{G,n}} \frac{A_r}{V_t} \quad (\text{Ec. 3.5})$$

$$\Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (\text{Ec. 3.6})$$

Otra opción útil en estos casos es el uso de tiempos de iluminación normalizados, t_{30W} :

$$t_{30W,n} = t_{30W,n-1} + \Delta t_n \frac{UV}{30} \frac{V_t}{V_t} \quad (\text{Ec. 3.7})$$

Donde t_n representa el tiempo experimental en cada muestra, UV es la radiación UV global media durante el Δt_n , V_i es el volumen iluminado del sistema, V_t el volumen total y t_{30W} el tiempo normalizado a una radiación de 30 W m^{-2} , que puede considerarse la radiación UV global solar media en un día perfectamente soleado a mediodía en la provincia de Almería.

El medidor de radiación UV para la planta piloto CADOX se encuentra montado en una plataforma inclinada el mismo ángulo que los CPCs, 37° . Este radiómetro proporciona datos en términos de radiación incidente, W m^{-2} . Esta medida de energía media incidente por unidad de superficie es una aproximación válida cuando los tiempos empleados en los experimentos son suficientemente largos en comparación con los que se producen en las fluctuaciones de radiación. El radiómetro utilizado fue un KIPP&ZONEN, modelo CUV3, con una sensibilidad de $264 \text{ mV W}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y respuesta espectral de 315-378 nm. En la planta piloto FOTOBIOX se utiliza un radiómetro 'DeltaOhm (LP UVA 02 AV)' con una respuesta espectral de 327-384 nm colocado, igualmente, con la misma inclinación de los CPCs, 37° . Para el caso de los experimentos llevados a cabo en simulador solar, la radiación UV fue medida por medio de un radiómetro portátil PMA 2100 de la empresa 'Solar Light Company' (320-400 nm). Puesto que el reactor raceway no se encuentra inclinado, el sensor es colocado en posición horizontal.

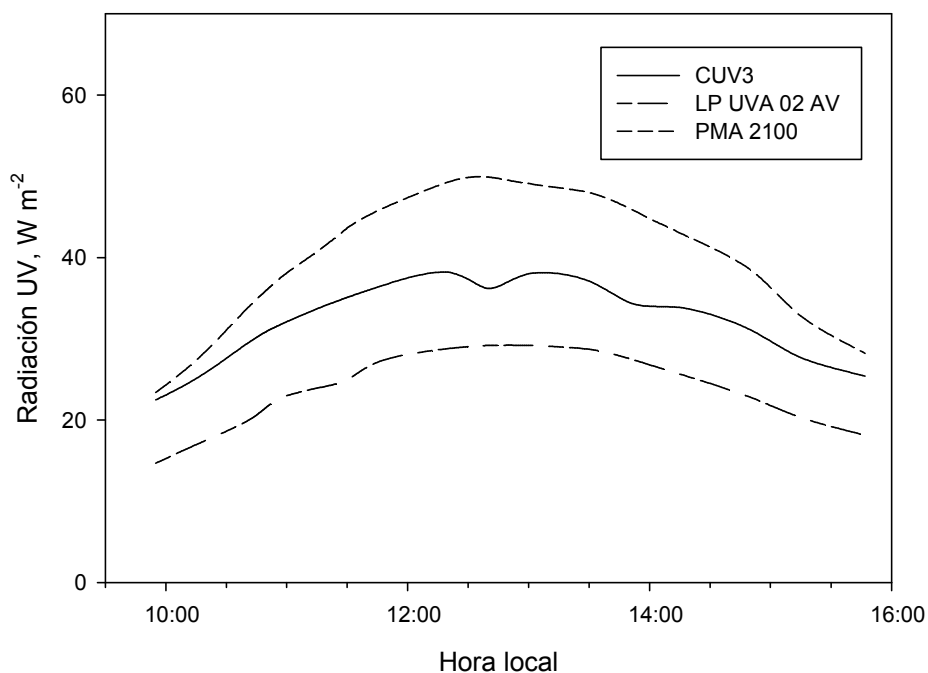


Figura 3.15. Comparación de las medidas de radiación UV obtenidas mediante los diferentes radiómetros.

En el caso de la realización de series experimentales relacionadas en distintos fotorreactores y teniendo en cuenta las distintas respuestas espectrales de los diferentes radiómetros, los datos de radiación UV fueron corregidos para una correcta comparación de los distintos ensayos. Para ello, se colocaron todos los radiómetros en exterior y se midió la radiación UV durante, aproximadamente 6 h, para encontrar la relación entre las diferentes medidas (Figura 3.15).

III.4. Ensayos con fangos activos: Agua residual urbana sintética

La inoculación de los biorreactores se realizó mediante fango activo procedente de las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) de 'El Bobar' o 'El Toyo'. Con ellos, se llena el reactor y se activa la filtración rellenando el reactor con más fango hasta alcanzar la concentración de SVS deseada. Antes de comenzar cualquier ensayo, los fangos se mantienen un mínimo de 24 h con aireación para eliminar cualquier resto de contaminación proveniente de la EDAR.

La composición del agua residual urbana sintética utilizada para los distintos ensayos es la siguiente: extracto de buey (3.2 mg L^{-1}), extracto de levadura (6.4 mg L^{-1}), peptona (16 mg L^{-1}), NaCl (16 mg L^{-1}) y glicerina al 87% (0.8 mL L^{-1}). Además se adiciona un medio mineral y distintos metales en concentraciones traza. Dichos compuestos se pueden encontrar en la Tabla 3.1 y siguen la metodología propuesta por Shim y col. 2002. El influente de los biorreactores, de carácter ácido como consecuencia del pH del agua fototratada, siempre fue neutralizado a pH 7 por medio de NaOH 1N.

Tabla 3.1. Medio mineral y metales traza adicionados en los ensayos con fangos activos.

Medio mineral	
NH ₄ Cl	0.5 g L ⁻¹
K ₂ HPO ₄	0.5 g L ⁻¹
KH ₂ PO ₄	0.5 g L ⁻¹
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.5 g L ⁻¹
Metales traza	
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.0098 g L ⁻¹
MnSO ₄ ·H ₂ O	0.01 g L ⁻¹
Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	0.08 g L ⁻¹
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0.02 g L ⁻¹
Ácido nitriloacético	0.02 g L ⁻¹

III.5. Procedimientos numéricos

La obtención de parámetros de los trabajos de modelado siempre fue llevada a cabo por medio de tres procedimientos de optimización, todos ellos desarrollados con el software MATLAB®:

- ✓ Escaneo secuencial con función objetivo cuadrática
- ✓ Búsqueda directa mediante el método Monte Carlo, con función objetivo basada en errores porcentuales.
- ✓ Optimización refinada con la herramienta de optimización de MATLAB®, de nuevo con función objetivo cuadrática.

Para cada trabajo realizado, los ensayos son divididos aleatoriamente en dos grupos de forma que, aproximadamente, dos tercios de los mismos son utilizados para la identificación de parámetros y el tercio restante para la validación de los resultados. El objetivo de esta división es comprobar que la combinación de parámetros óptima obtenida es representativa del proceso, permitiendo representar el desarrollo del proceso foto-Fenton incluso en condiciones distintas a las utilizadas para la obtención de parámetros del modelo.

III.5.1. Escaneo secuencial

En esta primera etapa, la búsqueda de parámetros se lleva a cabo en dos fases, haciendo uso de un submodelo para facilitar el proceso de cálculo. En primer lugar y a partir únicamente de los datos de consumo de peróxido de hidrógeno, se procede a fijar los valores de las constantes cinéticas relacionadas con el ciclo del proceso foto-Fenton. A continuación, se lleva a cabo la búsqueda completa de todos los parámetros de forma conjunta teniendo en cuenta el registro completo de datos, es decir, COD, H₂O₂ y oxígeno disuelto.

Así, se define un vector inicial con valores en diferentes órdenes de magnitud para cada uno de los parámetros del modelo, se toma una combinación de parámetros y se simulan los perfiles de COD, H₂O₂ y oxígeno disuelto, se registran los resultados y se comparan con los ensayos realizados (Figura 3.16). Este proceso es repetido hasta completar todas las posibles combinaciones de valores, es decir, se realiza un escaneo escalonado para obtener el orden de magnitud aproximado de todos los parámetros. El error cometido en cada ajuste se determinó a partir de una función de coste

cuadrática (Ec. 3.5), utilizando el resultado óptimo como combinación de partida para el segundo procedimiento de búsqueda, en este caso, ya mediante el método Monte Carlo.

$$J = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^3 (X_{im} - X_{ie})^2 \quad (\text{Ec. 3.5})$$

Donde el subíndice i hace referencia al número de puntos experimentales, el subíndice k hace referencia a la variable modelada (COD, H_2O_2 y oxígeno disuelto), el subíndice m a los valores predichos por el modelo y el subíndice e a los valores experimentales. Téngase en cuenta que cuando se utiliza el submodelo de consumo de peróxido, solo los valores de peróxido de hidrógeno son usados para el cálculo del error.

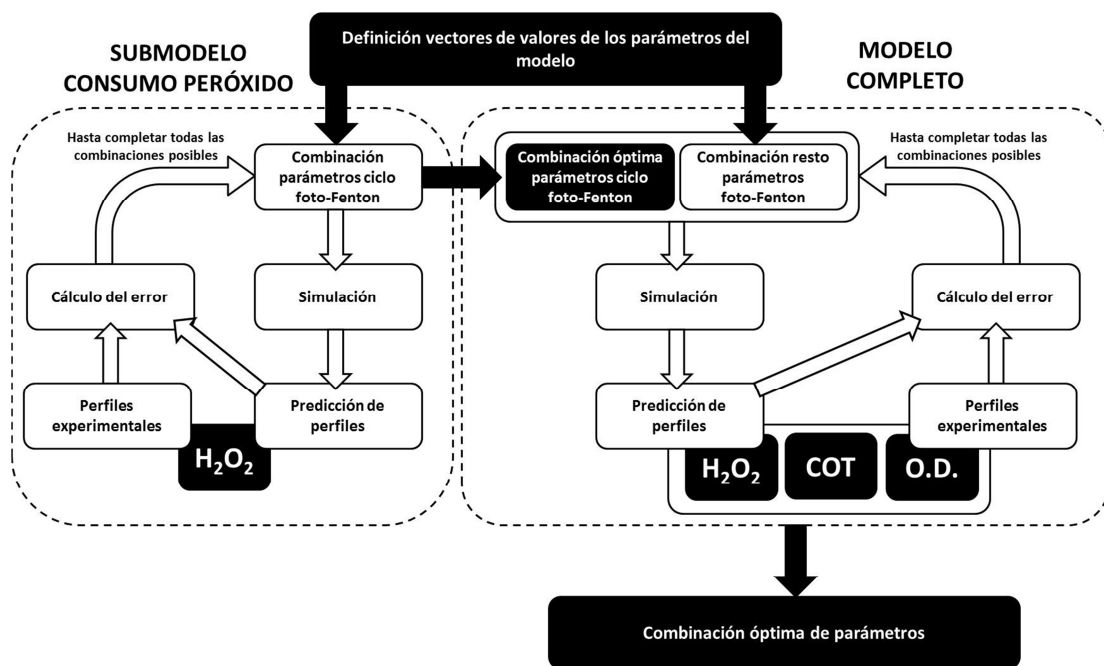


Figura 3.16. Procedimiento de búsqueda de parámetros mediante escaneo secuencial.

III.5.2. Método Monte Carlo

El método de Monte Carlo es un método no determinístico o estadístico numérico, usado para aproximar expresiones matemáticas complejas y costosas de evaluar con exactitud. El método se llamó así en referencia al Casino de Monte Carlo (Principado de Mónaco) por ser “la capital del juego de azar”, al ser la ruleta un

generador simple de números aleatorios. El nombre y el desarrollo sistemático de los métodos Monte Carlo datan aproximadamente de 1944.

El uso de los métodos de Monte Carlo como herramienta de investigación proviene del trabajo realizado en el desarrollo de la bomba atómica durante la Segunda Guerra Mundial en el Laboratorio Nacional de Los Álamos en E.E.U.U. Dicho método explica que es más fácil llegar a la solución de un problema a través de combinaciones aleatorias de parámetros que a través de un escaneo secuencial. Por tanto, tras seleccionar aproximadamente el orden de magnitud de cada uno de los parámetros del modelo, se procede a la generación de una matriz de combinaciones aleatorias de los mismos. Cada combinación es utilizada para simular los distintos ensayos, comparando los resultados predichos con los datos experimentales a través de una función de coste en términos porcentuales (Ec. 3.6). Una vez simuladas todas las combinaciones generadas y a partir del mejor resultado, se redefinen los intervalos de búsqueda y se comienza nuevamente el procedimiento. Esta secuencia es repetida hasta no obtener ninguna mejora en el valor de la función objetivo. Se presenta un esquema de este método de búsqueda en la Figura 3.17. En primer lugar se utiliza nuevamente el submodelo de consumo de peróxido para fijar los valores de las constantes cinéticas del ciclo foto-Fenton de forma que, finalmente, se procede a la optimización de todos los parámetros de forma conjunta.

$$J = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^3 \left| \frac{X_{im} - X_{ie}}{X_{ie}} \right| \quad (\text{Ec. 3.6})$$

Donde el subíndice i hace referencia al número de puntos experimentales, el subíndice k hace referencia a la variable modelada (COD, H_2O_2 y oxígeno disuelto), el subíndice m a los valores predichos del modelo y el subíndice e a los valores experimentales. Téngase en cuenta que cuando se utiliza el submodelo de consumo de peróxido solo los valores de peróxido de hidrógeno son usados para el cálculo del error.

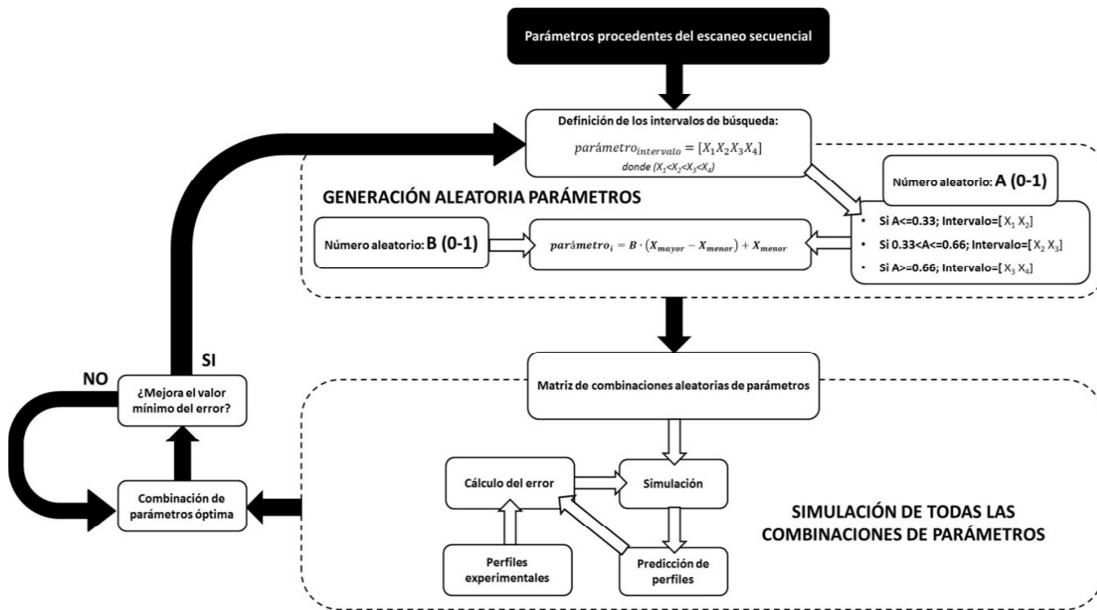


Figura 3.17. Procedimiento de búsqueda de parámetros mediante el método Monte Carlo.

III.5.3. Optimización refinada

La etapa final de obtención de parámetros consistió en una optimización fina mediante la herramienta de optimización del software MATLAB® (Figura 3.18). Los valores iniciales de los parámetros del modelo fueron los obtenidos mediante el método Monte Carlo, mientras que la función objetivo utilizada se presenta en la Ec. 3.7.

$$J = \sum_{i=1}^n \left[p_1 (H_2O_{2im} - H_2O_{2ie})^2 + p_2 (COD_{im} - COD_{ie})^2 + p_3 (OD_{im} - OD_{ie})^2 \right] \quad (\text{Ec. 3.7})$$

Donde el subíndice i hace referencia al número de puntos experimentales, el subíndice m a los valores predichos del modelo y el subíndice e a los valores experimentales. Por otra parte, p_1 , p_2 y p_3 son constantes para igualar el peso de los distintos errores y balancear su importancia.

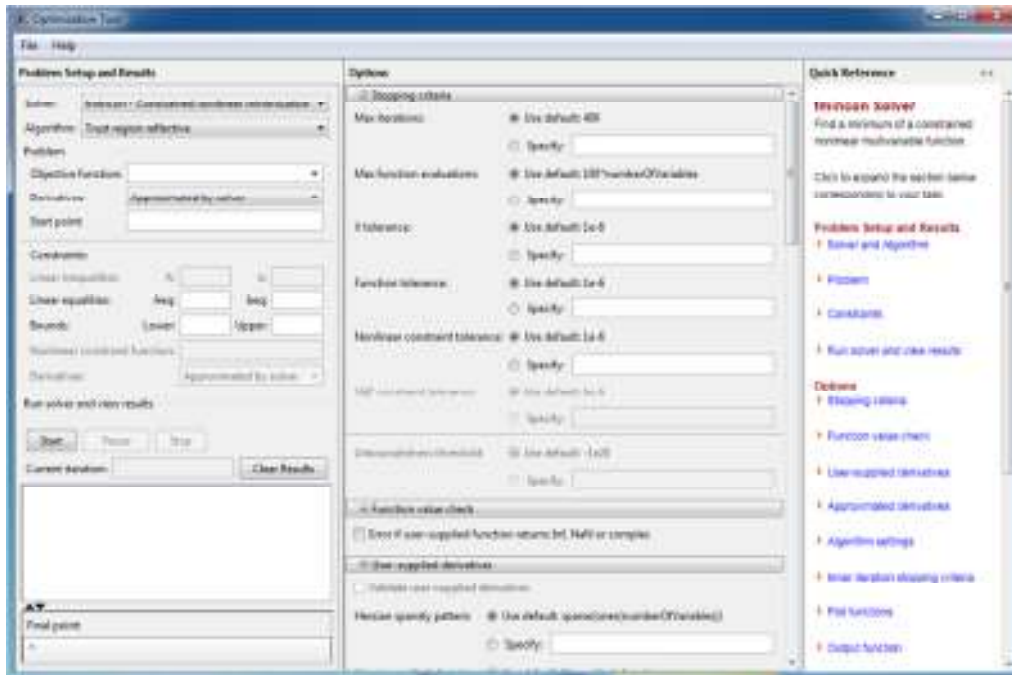


Figura 3.18. Herramienta de optimización del software MATLAB®.

CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Capítulo IV: Resultados y discusión

IV.1. Acoplamiento foto-Fenton/MBR

Tal y como se ha visto en la introducción de esta tesis, los tratamientos combinados PAO-biológico han sido empleados con éxito para la descontaminación de muchos tipos de contaminantes y tipos de aguas residuales. Sin embargo y hasta el momento, la investigación en este campo se ha centrado principalmente en el uso de procesos avanzados como pretratamiento olvidándose, en cierta manera, de la parte biológica del proceso. En este sentido, los MBRs han demostrado una clara evolución respecto a los tratamientos convencionales con fangos activos y, puesto que no existe información alguna sobre el acoplamiento foto-Fenton/MBR, o como mínimo es ciertamente limitada, resulta más que interesante su estudio.

En los últimos años, numerosos trabajos han demostrado como los MBRs son especialmente interesantes para un tratamiento avanzado del agua residual. De hecho, se ha visto como presentan eficiencias en la eliminación de contaminantes emergentes o prioritarios mayores que las alcanzables mediante los tratamientos convencionales. A pesar de ello, en la mayoría de casos, no es posible la oxidación completa de estos compuestos biorecalcitrantes, hecho que justifica la necesidad de un acoplamiento con otros procesos que sí sean capaces de eliminarlos.

En todo caso, la utilización de los MBR conlleva ciertas ventajas debido a la gran estabilidad y flexibilidad del biotratamiento. Así, se lleva a cabo de forma simultánea una oxidación biológica y una filtración (desinfección) obteniéndose un efluente de alta calidad, se minimiza la producción de fango y, al poder operar con tiempos de retención de sólidos elevados, presenta habilidades especiales para el tratamiento de aguas fuertemente contaminadas, puesto que la población microbiana del fango activo está muy adaptada al tipo de agua residual. Además, se pueden emplear concentraciones de biomasa mayores a las de los tratamientos clásicos lo que supone una intensificación del proceso.

IV.1.1. Viabilidad del acoplamiento

En esta primera serie experimental sobre procesos acoplados foto-Fenton/tratamiento biológico, se estudió la viabilidad del sistema integrado utilizando un MBR de 20 L para la segunda etapa del proceso con el objetivo principal de la descontaminación de aguas residuales industriales incluyendo contaminantes tóxicos y biorrecalcitrantes. Para ello, como agua residual modelo se utilizó una mezcla de cinco plaguicidas comerciales: Vydate®, Metomur®, Couraze®, Ditimur-40® y Scala®. Se estudiaron dos estrategias de operación:

- a) Mezcla del efluente del tratamiento foto-Fenton con un agua residual sintética biodegradable.
- b) Tratamiento directo del efluente fototratado.

IV.1.1.1. Tratamiento foto-Fenton

Existen estudios previos sobre la mezcla de plaguicidas seleccionada para este estudio que han demostrado su elevada toxicidad y baja biodegradabilidad. Por ejemplo, el test *Vibrio fischeri* dio valores de inhibición cercanos al 100%, cuando el límite de toxicidad considerado es del 50%, mientras que el test de Zahn-Wellens apenas superó el 60% de biodegradabilidad cuando el mínimo establecido para considerar un agua biodegradable es el 70% (Zapata y col., 2009b). Así, el pretratamiento por foto-Fenton está ampliamente justificado para disminuir la toxicidad y aumentar la fracción biodegradable del agua residual.

De igual forma, resultados de trabajos anteriores mostraron que, para la misma mezcla de contaminantes con una concentración inicial de carbono orgánico disuelto (COD) de 200 mg L^{-1} , era necesario alcanzar al menos un 34% de mineralización ($132.5 \text{ mg COD L}^{-1}$) para conseguir la eliminación completa de los principios activos y que el agua residual adquiriera las condiciones necesarias para llevar a cabo el tratamiento biológico en un SBR. Por tanto, este mismo porcentaje de degradación fue seleccionado como el nivel de pretratamiento objetivo.

La Figura 4.1 muestra la oxidación de los plaguicidas individuales así como la degradación parcial del COD mediante el tratamiento foto-Fenton. En las etapas iniciales del proceso, las moléculas de los plaguicidas son atacadas por los radicales hidroxilo producidos generando intermedios de reacción, pero sin un descenso

marcado de la concentración de COD. Son necesarios casi 120 minutos de tiempo normalizado, t_{30W} , para llegar a la mineralización deseada y, aproximadamente, se consumen 310 mg L^{-1} de peróxido de hidrógeno. En relación a los principios activos, oxamilo, metomilo, imidacloprid y dimetoato son eliminados en menos de 100 min. El pirimetanil resultó el contaminante más resistente al tratamiento siendo necesarios alrededor de 130 min para conseguir su completa eliminación. El experimento se llevó a cabo con una concentración de catalizador de 20 mg L^{-1} e intentando mantener una concentración de peróxido de hidrógeno en el reactor de 100 mg L^{-1} .

Así, cada vez que fue necesario, los fotorreactores se cargaron con el agua residual y se llevó a cabo el pretratamiento, hasta alcanzar el 34% de degradación de la concentración de COD inicial, obteniendo agua suficiente para poder operar el MBR en continuo. Independientemente de que el agua fototratada se mezclara o no con agua residual sintética, el pH del agua de entrada al MBR siempre fue neutralizado a 7 para evitar problemas en el fango activo.

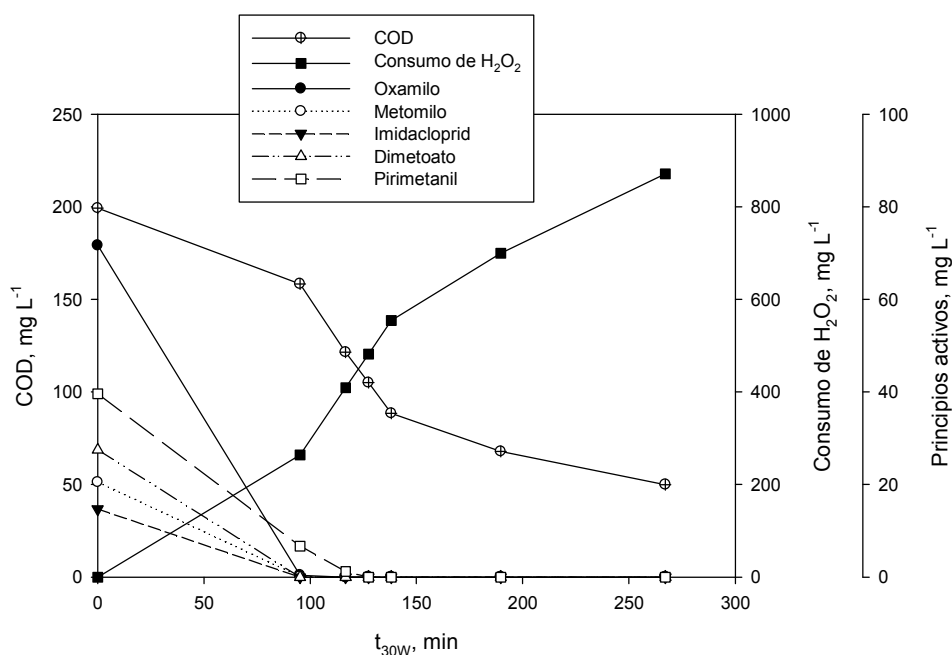


Figura 4.1. Eliminación de COD, consumo acumulado de peróxido de hidrógeno y oxidación de principios activos en el ensayo por foto-Fenton con la mezcla de 5 plaguicidas a 200 mg L^{-1} de concentración inicial de COD.

IV.1.1.2. Tratamiento biológico: MBR

En relación al tratamiento biológico, las condiciones de operación se mantuvieron estables durante los aproximadamente 100 días de experimento. El pH varió ligeramente en torno a un valor medio de 6.5. Se trabajó a una temperatura media de 17°C. La concentración de oxígeno disuelto disminuyó de forma suave al comienzo del experimento, probablemente, debido a un incremento en la concentración de biomasa, sin embargo, siempre se mantuvo por encima del 50% de la saturación con aire, de forma que en ningún momento limitó el desarrollo del tratamiento biológico. La presión transmembrana fluctuó entre los 40 y 80 mbar, valores que se corresponden con una media de permeabilidad de $270 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$, siguiendo las recomendaciones del fabricante de las membranas. Puesto que el MBR se mostró estable durante toda la experimentación, se asume que las condiciones de operación, flujo, presión transmembrana, aireación y el diseño del reactor eran los indicados para el desarrollo del tratamiento biológico.

Esta parte del trabajo se desarrolló en cuatro etapas diferenciadas, cuyas principales condiciones de operación se resumen en la Tabla 4.1. Durante la etapa 1, se establecieron las condiciones de referencia, alimentando el MBR únicamente mediante agua residual urbana sintética, con una concentración de COD de 500 mg L^{-1} , y sales minerales. En la Figura 4.2 se presenta el estado estacionario alcanzado. Tal y como puede verse en dicha figura, la concentración de COD en el efluente se mantuvo siempre por debajo de los 10 mg L^{-1} , obteniéndose un valor medio de 5 mg L^{-1} y un porcentaje de eliminación de carbono cercano al 99%. Así, la velocidad de eliminación de carbono media fue de $59.5 \text{ mg COD L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ y, la específica, de $7.2 \text{ mg COD g biomasa}^{-1} \text{ h}^{-1}$. El biotratamiento se llevó a cabo partiendo de una concentración de biomasa de 5.5 g L^{-1} y una concentración de sólidos totales de 6.7 g L^{-1} , evolucionando las mismas hasta el final de esta etapa a 7.6 y 9.3 g L^{-1} , respectivamente.

Experimentos previos llevados a cabo por otros miembros de este mismo grupo de investigación en SBR, dieron como resultado una concentración residual mínima en el efluente de $36.6 \text{ mg COD L}^{-1}$, lo que supone, aproximadamente, una concentración 7 veces más alta que la obtenida con el MBR. En relación a la eliminación de carbono, en el SBR se alcanzó el 90.1% de degradación de la concentración inicial de COD, por debajo del 99% obtenido mediante el MBR.

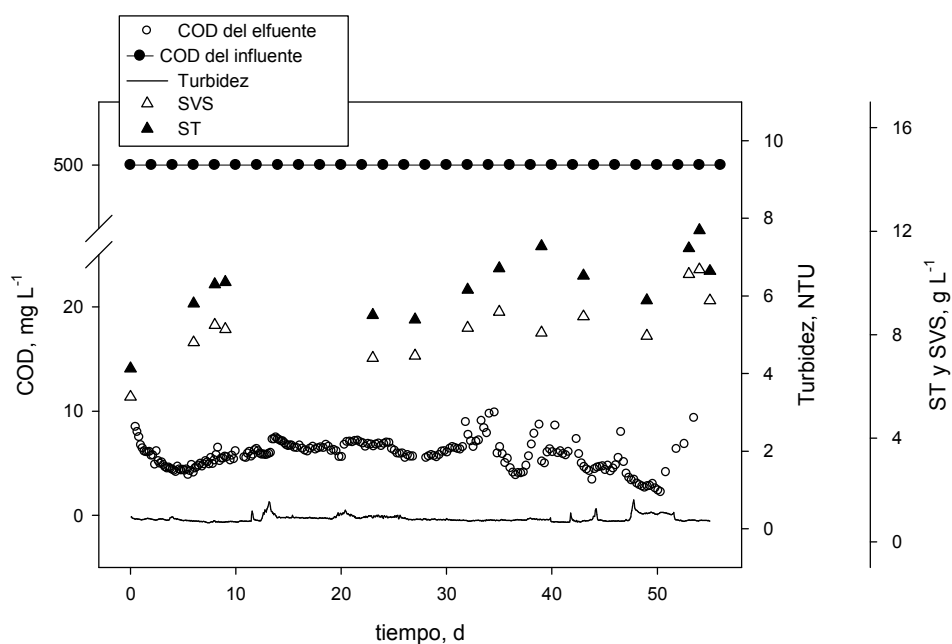


Figura 4.2. Evolución de COD, sólidos volátiles en suspensión (SVS), sólidos totales (ST) y turbidez durante la operación del MBR alimentado con agua residual sintética (etapa 1).

Tabla 4.1. Condiciones de operación en el MBR.

	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4
	ARS*	ARS + AF**	ARS	AF
Concentración del influente (mg COD L ⁻¹ h ⁻¹)	500	500	500	132.5
Tiempo de residencia hidráulico (h)	8.3	8.3	5.5	5.5
Tiempo de retención de sólidos (d)	>50	>50	>50	>50
Caudal de filtración (L h ⁻¹)	2.4	2.4	3.6	3.6
Días de operación (d)	54 (0-54)	31 (55-86)	14 (87-91)	20 (92-102)

*ARS: agua residual sintética, **AF: agua fototratada

La Figura 4.3 representa la respuesta del MBR al cambio de composición del agua de entrada desde agua residual sintética hasta agua residual sintética fortificada con la mezcla de plaguicidas fototratados, de ahora en adelante la etapa 2.

Estudios previos han demostrado que se puede incrementar la eficiencia de la oxidación biológica de los intermedios generados en el pretratamiento mediante su mezcla con fuentes de carbono biodegradables, por ejemplo, con agua residual urbana (Ballesteros Martín y col., 2009; Lin y Chang, 2000). Mediante este procedimiento se vio como, tras la adaptación de la biomasa al sustrato, era posible alcanzar una biodegradación prácticamente completa y una eficiencia de eliminación de carbono algo superior al 90% (Ballesteros Martín y col., 2009).

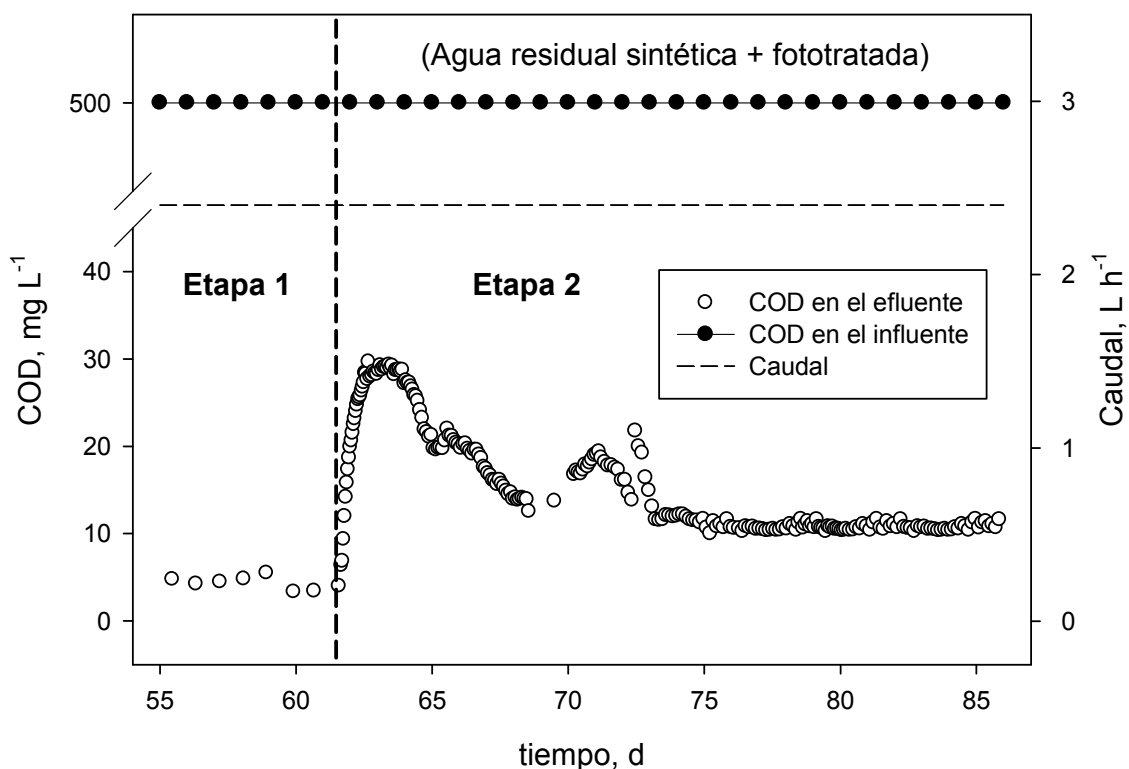


Figura 4.3. Evolución del COD en el efluente del MBR durante la transición entre las etapas 1 (agua residual sintética) y 2 (agua residual sintéticas + plaguicidas fototratados).

Así, durante la etapa 2, se simuló la mezcla del agua fototratada con agua residual urbana, siguiendo las recomendaciones explicadas anteriormente. La concentración de COD de esta mezcla se estableció nuevamente en 500 mg L⁻¹, donde el 26.5% provenía del efluente del tratamiento foto-Fenton. Tras el cambio del tipo de influente se observó un tiempo de adaptación de la biomasa de 10 días, aproximadamente. Durante este período, la concentración de COD aumentó desde los

5 hasta los 30 mg L⁻¹, para volver a disminuir hasta un valor medio de 10 mg L⁻¹ una vez alcanzado el nuevo estado estacionario. Ciertos autores han explicado que el aumento de la degradación de ciertos plaguicidas, también en MBR, podría deberse a la aclimatación de los microorganismos al agua de entrada o a pequeños cambios en la población microbiana (González y col., 2006). La concentración de biomasa en el MBR se fijó, en esta ocasión, en 12.3 g L⁻¹. Así, la velocidad de eliminación de carbono resultante fue de 58.7 mg COD L⁻¹ h⁻¹ mientras que la velocidad específica alcanzada fue de 4.8 mg COD g biomasa⁻¹ h⁻¹. Si se comparan estos valores con los obtenidos durante la etapa 1, se observa claramente como el cambio de composición en el alimento no afectó a la estabilidad del reactor ni a la calidad del efluente.

Además, si estos resultados se confrontan con los obtenidos para el acoplamiento foto-Fenton/SBR se siguen encontrando ventajas. La concentración de COD residual en el efluente del SBR asciende hasta los 50 mg L⁻¹, lo que supone un aumento del 500% respecto a los resultados obtenidos en con el MBR. El porcentaje de eliminación de carbono alcanzado, 95.2%, es mayor que el obtenido con el SBR por Ballesteros Martín y col., 2009, 90.1%.

Estos resultados también son comparables a los obtenidos por Oller y col., 2007, quienes también estudiaron la degradación de una mezcla de 5 plaguicidas mediante el acoplamiento del foto-Fenton solar con una oxidación biológica, utilizando un reactor con biomasa inmovilizada (conocido por sus siglas inglesas, IBR). Para una concentración inicial de 256 mg COD L⁻¹, el 23% del mismo se eliminó mediante el PAO y el 62% mediante la oxidación biológica, es decir, se obtuvo una eficiencia del 85%, nuevamente por debajo de la conseguida en este trabajo. De forma similar, en el IBR se obtuvo una eliminación de carbono máxima de 16 mg COD L⁻¹ h⁻¹ frente a los 58.7 mg COD L⁻¹ h⁻¹ logrados con el MBR, si bien es justo comentar, que la concentración inicial del agua residual es prácticamente un 50% menor.

Nuevamente, se procedió al cambio de la composición del agua de entrada al MBR, etapa 3, usando solamente agua residual urbana sintética. De esta forma, se podría comprobar posteriormente si la biomasa requería un período de adaptación similar al de la etapa 2 o si, por el contrario, puede considerarse que el fango activo posee cierto efecto 'memoria'. Sin embargo, en este caso el caudal se estableció en un valor correspondiente a 1.5 veces el de la etapa 1, teniendo en cuenta que los tiempos de residencia típicos para el tratamiento de las aguas residuales urbanas varían entre las 4 y las 8 horas (Gao y col., 2012). La concentración residual de COD media en el efluente volvió a rondar los 5 mg L⁻¹, mientras que la velocidad de eliminación de

carbono aumentó hasta los $89.1 \text{ mg COD L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ y la específica los $5.8 \text{ mg COD g SVS}^{-1} \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Este hecho demostró que el sistema había trabajado en las etapas previas bajo limitación de carbono, siendo posible alcanzar velocidades de eliminación de carbono mayores aumentando el caudal de alimentación.

En la Figura 4.4 se presentan los resultados obtenidos durante el cambio desde la etapa 3 a la etapa 4, así como el nuevo estado estacionario alcanzado. Transcurrido menos de un día del comienzo de la etapa 4, la concentración de COD en el efluente aumentó desde los 7 mg L^{-1} hasta los 32 mg L^{-1} . En esta ocasión, la aclimatación de la biomasa a la nueva composición del alimento se alcanzó en solo 3 días, hecho que podría estar relacionado con la adaptación previa de la misma al agua residual mezcla utilizada en la etapa 2, que ya contenía intermedios generados durante el foto-Fenton. Parece, por tanto, que la biomasa no sufrió cambios importante en su composición durante la etapa 3. En todo caso, una vez el MBR llegó al nuevo estado estacionario, se obtuvo una concentración media de COD de 12.2 mg L^{-1} para dar un velocidad de eliminación de carbono de $21.8 \text{ mg COD L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ y un consumo específico de carbono de $1.4 \text{ mg COD g biomasa}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Debe tenerse en cuenta que esta disminución en los consumos parece estar relacionada con la disminución de la concentración de COD del agua de entrada, que pasó de los 500 mg L^{-1} hasta los 132.5 mg L^{-1} , más que con una pérdida de eficiencia en el tratamiento. La concentración de sólidos volátiles en el MBR durante las etapas 3 y 4 fue de 15.3 g L^{-1} . La eliminación final de carbono alcanzada durante la etapa 4 fue del 94.1%, nuevamente más alta que las obtenidas por Zapata y col., 2009b y Ballesteros Martín y col., 2009, que utilizaron dos biorreactores diferentes en sus trabajos, IBR y SBR respectivamente, para el tratamiento del mismo tipo de agua residual.

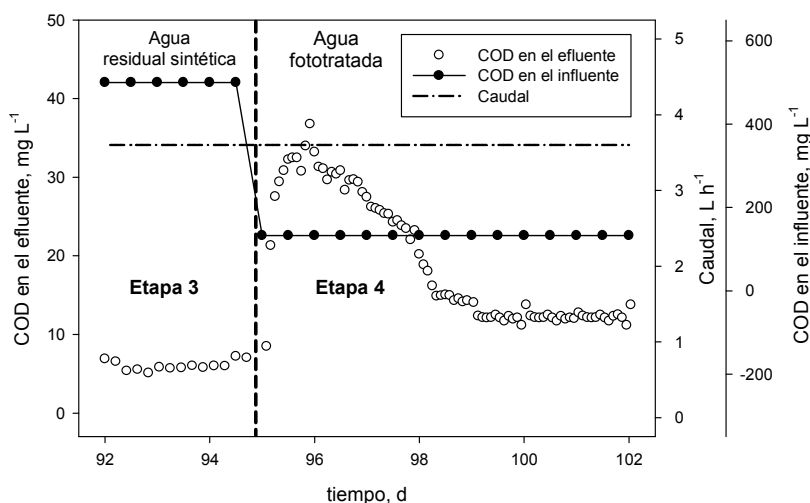


Figura 4.4. Evolución del COD en el efluente del MBR durante la transición entre las etapas 3 (agua residual sintética) y 4 (plaguicidas fototratados).

En la Tabla 4.2 se resumen los resultados obtenidos para una fácil y rápida comparación de los mismos.

Uno de los aspectos destacables de este trabajo es el aumento de la concentración residual de COD en el efluente como consecuencia de la disminución de la biodegradabilidad del influente. Dependiendo de la etapa, se obtuvieron concentraciones en el agua de salida entre los 5 y los 12 mg L⁻¹, utilizando tiempos de residencia hidráulicos entre las 5.5 y 8.3 horas. En todo caso, estas concentraciones siempre fueron menores que las logradas mediante otros tipos de reactores, que ascienden hasta los 50 mg L⁻¹ para el SBR o los 40 mg L⁻¹ para el IBR, aplicando un tiempo de residencia de 27 horas. Del mismo modo, se observa una disminución del consumo de carbono en el reactor al disminuir la biodegradabilidad del agua de entrada. Alimentar el agua fototratada en conjunto con un agua residual urbana simulada mejora los rendimientos de eliminación de carbono respecto al tratamiento único del agua fototratada, si bien se ha comprobado que la degradación de ésta sin mezclar es también posible.

Tabla 4.2. Valores medios alcanzados durante los estados estacionarios de las distintas etapas.

	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4
Consumo de carbono (mg COD L ⁻¹ h ⁻¹)	59.5	58.7	89.1	21.8
Consumo específico de carbono (mg COD g biomasa ⁻¹ h ⁻¹)	7.2	4.8	5.8	1.4
Concentración residual en el efluente (mg COD L ⁻¹)	4.3	10.7	7.0	12.2
Concentración de sólidos volátiles (g L ⁻¹)	8.6	12.3	15.3	15.3
Tiempo de adaptación de la biomasa (d)	----	10	----	3
Eliminación de COD (%)	≈99	95.2	≈99	94.1

Por tanto, el sistema integrado es capaz de obtener un efluente de alta calidad, con baja concentración de COD, ausencia de los principios activos originales, ausencia de sólidos en suspensión y valores de turbidez por debajo de los 0.5 NTU. La viabilidad del sistema integrado queda demostrada, confirmando que la combinación foto-Fenton solar/MBR es una posibilidad real para el tratamiento de aguas residuales tóxicas que mejora las eficiencias de eliminación de carbono alcanzada al usar otros biorreactores.

A pesar de ello, existen ciertas controversias que deben ser estudiadas. Por un lado, los costes de operación y mantenimiento de los MBR son superiores a los de los tratamientos convencionales, lo que supone una clara desventaja en un proceso que ya es considerado caro. Por otro, es cierto que se obtiene un efluente de alta calidad, con la posibilidad de reutilizar el agua y que su utilización, como se verá en el siguiente punto, conlleva ciertas ventajas para el proceso global.

IV.1.2. Influencia del nivel de mineralización del pretratamiento en el desarrollo del proceso biológico en MBR

Tal y como se ha visto en el punto anterior, la combinación de un PAO y un tratamiento biológico en MBR parece una excelente opción para el tratamiento de las aguas residuales aunque, quizás, su principal problema son los costes del proceso y debería buscarse el modo de optimizar el proceso con vistas a la obtención de costes unitarios de tratamiento competitivos.

La integración de los procesos PAO/biotratamiento supone siempre la obtención un punto óptimo de acoplamiento. Esta tarea puede considerarse crítica puesto que, si se emplea un pretratamiento excesivo, los costes del proceso pueden aumentar innecesariamente. Por el contrario, un pretratamiento insuficiente puede significar no conseguir la descontaminación completa del agua residual y, a su vez, provocar problemas en los microorganismos responsables de la biodegradación. Normalmente, a intensidades de tratamiento medias o bajas, las características del agua residual ya han sido modificadas lo suficiente como para obtener una baja toxicidad y alta biodegradabilidad. En este momento, el tratamiento biológico es factible y no es necesario continuar la oxidación química, cuyo tiempo de reacción está directamente relacionado con los costes del tratamiento. Para asegurar la selección de un punto de acoplamiento correcto, entendiéndose por ello el porcentaje de degradación de COD necesario para poder llevar a cabo el tratamiento biológico, es necesario el

estudio de la evolución de la toxicidad y biodegradabilidad con el tiempo de tratamiento, de forma que se pueda decidir el momento óptimo para la descarga al proceso biológico. Así, es habitual encontrar diferentes test y análisis como el Zahn-Wellens, la respirometría con fangos activos o medidas de DBO, que estudian las características del agua residual (Zapata y col., 2009b; Ballesteros Martín y col., 2009).

El MBR presenta ciertas ventajas para el tratamiento de las aguas residuales como baja superficie ocupada, alta eliminación de materia orgánica y sólidos, baja producción de fango o flexibilidad para lidiar con variaciones y fluctuaciones en la carga hidráulica y orgánica del sistema (Judd, 2010). Sin embargo, en relación al acoplamiento PAO/biotratamiento, tres características parecen de especial interés:

- a) La operación con altas concentraciones de biomasa, lo que supone una intensificación del proceso.
- b) Biomasa altamente adaptada a las características del influente, debido a las altas edades del fango activo.
- c) La obtención de un efluente de alta calidad, al llevar a cabo de forma simultánea un tratamiento biológico y una desinfección (filtración).

Las características comentadas anteriormente, hacen que este tipo de biorreactor destaque por su capacidad para la descontaminación de aguas con cierta toxicidad. Por tanto, teniendo en cuenta que el MBR es capaz de tratar aguas de mayor toxicidad y menor biodegradabilidad respecto a los tratamientos convencionales, es interesante estudiar si el uso de este tipo de biorreactor permite disminuir la intensidad del pretratamiento, lo que tendría un efecto positivo sobre los costes del proceso, disminuyendo tanto los costes de operación como los de adquisición, puesto que la superficie de colector del fotorreactor necesaria también podría disminuirse.

Del mismo modo, es interesante evaluar la capacidad de tratamiento del MBR, evitando el sobredimensionamiento del sistema, con la consiguiente optimización de costes, y encontrando el tiempo de residencia hidráulico mínimo que permita la obtención de un efluente con la calidad adecuada. Debe tenerse en cuenta que, mientras los valores típicos de tiempos de residencia hidráulicos varían entre las 4 y las 8 horas para las aguas residuales domésticas, pueden necesitarse hasta dos días para el tratamiento de las aguas residuales industriales (Gao y col., 2012).

En base a lo explicado anteriormente, se planteó el objetivo de evaluar si el uso de un MBR permite reducir el nivel de mineralización necesario para llevar a cabo el biotratamiento y, si es posible, evaluar la capacidad máxima de tratamiento del mismo

en cada caso. Para ello se utilizó como agua residual modelo un agua extremadamente tóxica, basada en la misma mezcla de cinco plaguicidas comerciales utilizada previamente, pero con una concentración inicial de COD de 500 mg L⁻¹.

IV.1.2.1. Tratamiento foto-Fenton: nivel de mineralización

Ya se ha explicado que el uso del foto-Fenton como pretratamiento para la descontaminación de este tipo de agua modelo está claramente justificado. Puesto que en este caso la concentración inicial de COD es mayor, sigue siendo apropiada la modificación de las características de dicha agua residual previo al tratamiento en el MBR.

Las intensidades de pretratamiento necesarias son muy variadas dependiendo, principalmente, de los contaminantes presentes en el agua, de la concentración inicial de COD y del tipo de biorreactor utilizado. En todo caso, para la misma mezcla de plaguicidas y concentración inicial de COD que la usada en este trabajo, un estudio previo determinó que era necesario alcanzar un 57% de mineralización para llevar a cabo el posterior biotratamiento en un SBR (Ballesteros Martín y col., 2009). Así, basándose en los resultados obtenidos en este estudio y con la intención de estudiar algunas características del tratamiento biológico, se seleccionaron dos niveles de mineralización para el proceso foto-Fenton: 40% y 57%. El primero de ellos se eligió por ser la intensidad de tratamiento mínima con la que se consigue la completa eliminación de los principios activos de los plaguicidas. Una degradación menor no asegura la desaparición de sus principios activos y puede conllevar problemas, como la adsorción de los compuestos biorecalcitrantes en la biomasa o su aparición en el efluente del tratamiento biológico (Radjenovic y col., 2009). El segundo nivel de mineralización se seleccionó para la comparación de la eficiencia de los tratamientos biológicos en MBR y SBR.

Por tanto, cada vez que fue necesario, se cargaron los fotorreactores con 50 L del agua residual modelo y se aplicó el tratamiento foto-Fenton hasta conseguir la mineralización deseada, obteniéndose suficiente agua fototratada para la operación del MBR en continuo. El tiempo normalizado, t_{30W} , necesario para alcanzar el 57% de la degradación del COD inicial fue de 383 minutos, mientras que para llegar al 40% fueron necesarios 262 minutos (también en t_{30W}), consumiéndose en cada caso 1306 y 993 mg L⁻¹ de peróxido de hidrógeno, respectivamente, como puede verse en la Figura 4.5. Esta disminución del porcentaje de mineralización supone una reducción del 30%

respecto al tiempo de tratamiento y un 25% en el consumo del peróxido de hidrógeno (Figura 4.6), lo que obviamente tiene una repercusión directa sobre los costes del tratamiento. La concentración de catalizador adicionada fue de 20 mg L⁻¹ en todos los ensayos mientras que la concentración de peróxido de hidrógeno fue mantenida alrededor de los 100 mg L⁻¹.

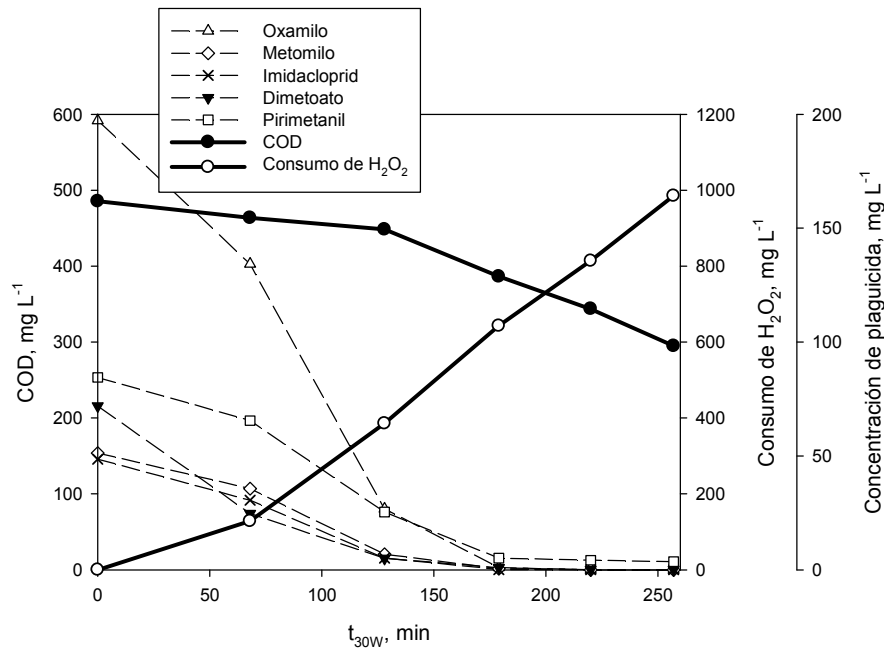


Figura 4.5. Curva de degradación de COD, concentración de los principios activos de los plaguicidas comerciales y consumo de peróxido de hidrógeno durante el tratamiento foto-Fenton.

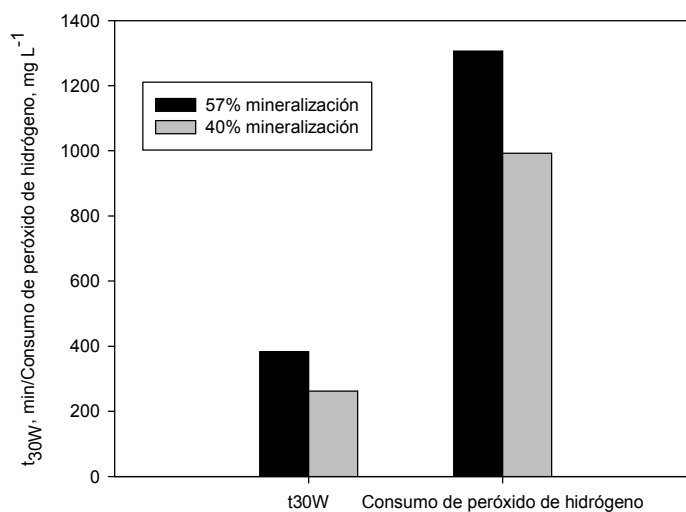


Figura 4.6. Comparación de los tiempos normalizados y consumos de peróxido de hidrógeno.

IV.1.2.2. Tratamiento biológico: MBR

Como se comentó anteriormente, los tiempos de residencia hidráulicos utilizados en el tratamiento de aguas residuales en MBR varían desde horas hasta días, dependiendo de las características del influente. Por esta razón, se aplicaron distintos tiempos de residencia hidráulicos para el tratamiento del agua fototratada con la intención de determinar la máxima capacidad de tratamiento del sistema.

Como consecuencia del proceso foto-Fenton, la cantidad de materia orgánica disminuyó debido a su oxidación y correspondiente conversión a CO_2 , sin embargo, el contenido en nitrógeno presente al inicio del tratamiento en las moléculas de los plaguicidas apenas se vio modificado. Así, la relación COD:NT (nitrógeno total) decreció considerablemente durante el proceso. Puesto que el contenido en nitrógeno del agua fototratada era considerablemente alto, la adición de agua residual simulada permitió acercarse a la relación C:N óptima, habitualmente considerada 100:20 (Henzen y col., 2002). Dicho agua simulada consistía en diversas fuentes de carbono fácilmente biodegradables y sales minerales. De hecho, un experimento preliminar en el que el MBR se alimentó únicamente con el agua pretratada resultó en eficiencias de eliminación de COD altas pero acumulación de NT en el sistema, alcanzándose valores por encima de los 120 mg L^{-1} tras 15 días de operación, indicando que la relación C:N no era la adecuada. Las características de las aguas mezcla preparadas fueron: 900 mg L^{-1} y 175 mg L^{-1} de COD y NT, respectivamente, para la mineralización del 57% y 1000 mg L^{-1} y 190 mg L^{-1} de COD y NT, respectivamente, para la mineralización del 40%. Así, en el agua mineralizada un 57%, el 24% del COD y el 85% del NT correspondían al agua fototratada mientras que, en el agua mineralizada un 40%, un 30% del COD y un 87% del NT provenían del efluente del proceso foto-Fenton.

En una primera etapa, se aplicó un caudal de entrada al MBR bajo, 0.18 L h^{-1} (32.2 h de tiempo de residencia hidráulico), para permitir la aclimatación de la población microbiana al nuevo influente, pero dentro de los valores típicos para el tratamiento de efluentes industriales (Gao y col., 2012). Tal y como puede verse en la Figura 4.7, se produjo una ligera aclimatación del fango activo durante los primeros días de operación durante la cual la concentración de COD subió hasta los 60 mg L^{-1} . Transcurridos 12 días, se obtuvo nuevamente una concentración residual de COD estable con un valor medio alrededor de los 15 mg L^{-1} . Se observaron tendencias similares para el NT. Así, se demostró que el MBR era capaz de degradar la mezcla de agua pretratada hasta el 57% de mineralización y agua residual sintética, como era esperado en base a los resultados obtenidos en el SBR.

Este primer ensayo se repitió para el agua pretratada hasta un 40% de mineralización, inoculando antes el biorreactor con nuevo fango activo, y bajo las mismas condiciones de operación. En este caso, aunque la concentración de COD en el efluente subió hasta los 120 mg L^{-1} durante los primeros días de operación, se necesitaron nuevamente 12 días para alcanzar el estado estacionario. En relación al NT del efluente, su estado estacionario se alcanzó incluso en un tiempo menor. Así, se comprobó que también es posible la oxidación biológica de la mezcla de agua fototratada hasta el 40% de mineralización y agua residual sintética, obteniéndose resultados muy similares a los encontrados para el agua fototratada hasta el 57%, tal y como puede verse en la Figura 4.7. Por tanto, se demostró como el uso del MBR permite reducir los tiempos de oxidación fotoquímica y, por consiguiente, disminuir los costes del pretratamiento.

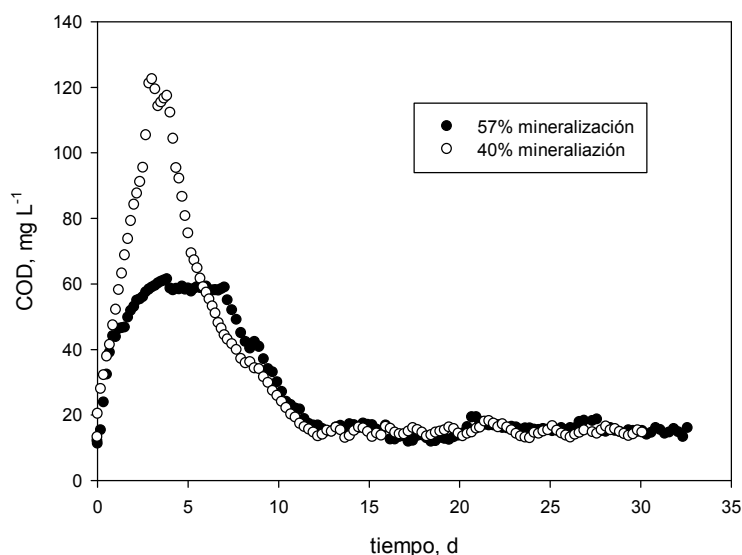


Figura 4.7. Evolución de la concentración de COD en el efluente para un tiempo de residencia hidráulico de 32.2 h.

El siguiente estudio de este trabajo fue evaluar el efecto de la composición del influente (40% o 57% de mineralización) sobre la capacidad de tratamiento del MBR. Así, se llevaron a cabo dos nuevos experimentos aplicando tiempos de residencia hidráulicos (TRH) consecutivos decrecientes. Algunos estudios ya han demostrado la posibilidad de aumentar el caudal de alimento, manteniendo las condiciones de operación dentro de los límites marcados por el fabricante, sin que este aspecto afecte a la calidad del efluente en la descontaminación de aguas residuales domésticas, sin embargo, este hecho no está demostrado para las aguas residuales industriales. Debido a su normalmente menor biodegradabilidad, a partir de un determinado tiempo de residencia hidráulico (en una serie decreciente) algunos autores han

encontrado que la calidad de dicho efluente no permaneció constante, incrementándose la concentración de COD en el mismo (Ahmad y col., 2012).

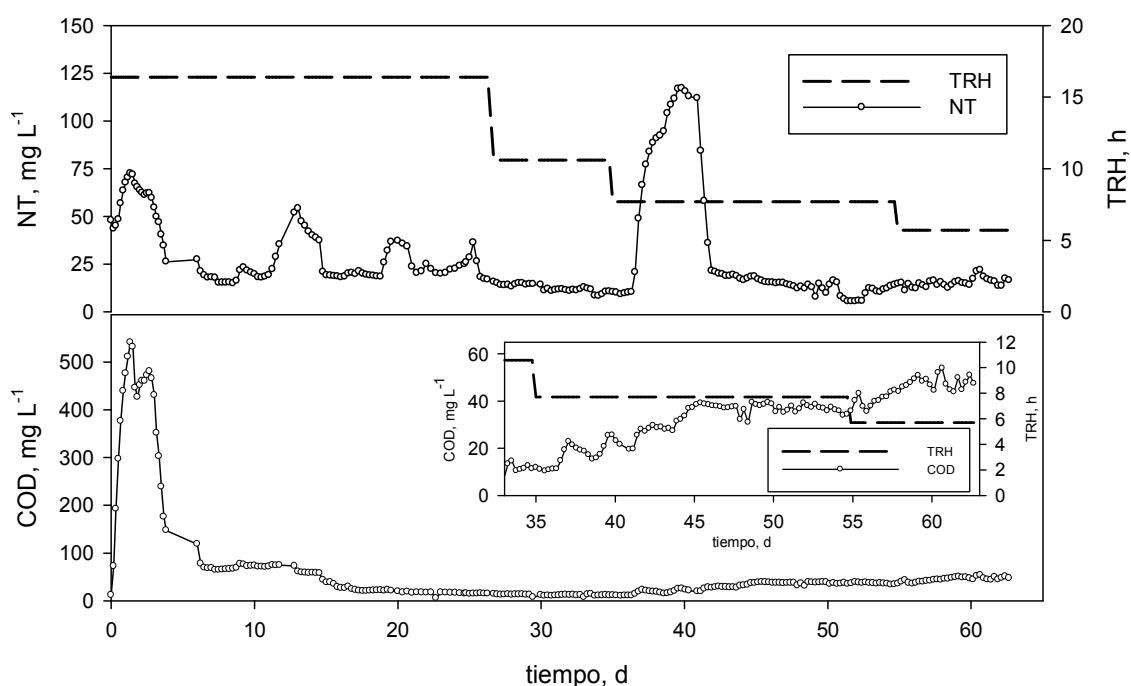


Figura 4.8. Evolución de la concentración de COD y NT durante la aplicación de distintos tiempos de residencia hidráulicos para el agua fototratada hasta el 57% de mineralización.

Así, se seleccionó un caudal inicial de 0.36 L h^{-1} (16.4 horas de tiempo de residencia hidráulico) y se aplicó hasta alcanzar el correspondiente estado estacionario. Una vez comprobado que el sistema se mantenía estable, se seleccionaba un tiempo de residencia hidráulico menor hasta llegar a un nuevo estado estacionario. Esta metodología se siguió hasta que, para dos tiempos de residencia hidráulicos consecutivos, la concentración de COD en el permeado aumentó de forma considerable, indicando que la capacidad máxima del MBR había sido sobrepasada. Con vistas a la operación del MBR bajo condiciones reales de estado estacionario, el tiempo de residencia hidráulico no se modificó hasta transcurrir, por lo menos, tres tiempos de residencia hidráulicos sin variaciones considerables de la concentración de COD en el efluente, tal y como se sugiere en bibliografía (Aline y col., 2008). La concentración de sólidos volátiles en suspensión fue medida una vez al día, manteniéndose alrededor de un valor medio de 12.5 g L^{-1} durante todo el experimento. Los tiempos de residencia hidráulicos utilizados en el primer ensayo, donde se trató la mezcla de aguas residuales incluyendo los intermedios correspondientes al 57% de mineralización fueron: 16.4, 10.6, 7.7 y 5.7 horas (valores que varían entre TRH típicos para el tratamiento de las aguas residuales industriales y urbanas), siendo las concentraciones de COD obtenidas, una vez alcanzados los correspondientes estados estacionarios: 16.4, 12.4, 36.9 y 47.6 mg L^{-1} ,

respectivamente y, para el NT, 19.6, 12.4, 10.7 y 15.6 mg L⁻¹, también respectivamente. Con estas características del influente, la capacidad máxima de tratamiento del sistema se situó entre las 7.7 h y las 10.5 h de tiempo de residencia hidráulico. Tal y como puede verse en la Figura 4.8, una vez se aplica un tiempo de residencia hidráulico de 10.6 h, disminuir su valor implica la obtención de concentraciones de COD más altas en el permeado. Este hecho puede verse más claro en el zoom que se ha incluido en dicha gráfica, donde se muestran los últimos días de operación con una escala diferente. Tras aplicar un tiempo de residencia hidráulico de 7.7 h, el COD se incrementó desde los 12 a los 36 mg L⁻¹, continuando esta tendencia al aplicar de nuevo un tiempo de residencia hidráulico menor. En relación a la eliminación de NT, debe destacarse que se produjo una acumulación del mismo hasta los 120 mg L⁻¹ al aplicar un tiempo de residencia hidráulico de 7.7 h, sin alcanzar de nuevo el estado estacionario hasta el día 40, aproximadamente. Por el contrario, no se observó ningún incremento en la concentración de NT cuando se aplicó el tiempo de residencia hidráulico más pequeño, indicando que el sistema era aún capaz de degradar más NT.

Tabla 4.3. Valores de las principales variables obtenidas tras los correspondientes tratamientos en el MBR.

57% Mineralización				40% Mineralización		
TRH (h)	Veloc. consumo carbono (mg L ⁻¹ h ⁻¹)	Veloc. específica consumo carbono (mg C g ⁻¹ SVS h ⁻¹)*	COD en el efluente (mg L ⁻¹)	Veloc. consumo carbono (mg L ⁻¹ h ⁻¹)	Veloc. específica consumo carbono (mg C g ⁻¹ SVS h ⁻¹)*	COD en el efluente (mg L ⁻¹)
32.3	27.5	2	15.4	29.6	2.2	14.6
16.4	55.8	4.1	14.6	59.1	4.4	14.7
10.6	83.4	6.2	12.4	88.8	6.6	13.6
7.7	112.2	9.8	36.9	127.0	9.4	23.1
5.7	149.2	11.1	47.6	169.2	12.5	33.2

*SVS: Sólidos volátiles en suspensión

Las velocidades de eliminación de carbono y las correspondientes específicas para cada tiempo de residencia hidráulico se muestran en la Tabla 4.3. De acuerdo a lo explicado anteriormente, la velocidad específica máxima de eliminación de carbono se sitúa entre los 6.2 mg C h⁻¹ g biomasa⁻¹ y los 9.8 mg C h⁻¹ g biomasa⁻¹, mientras la capacidad máxima de eliminación de carbono obtenida se encuentra entre los 83.4 mg C L⁻¹ h⁻¹ y los 112 mg C L⁻¹ h⁻¹. Así, el consumo de carbono presenta una tendencia creciente incluso cuando la capacidad máxima de tratamiento ha sido sobrepasada, hecho que podría estar relacionado con la capacidad del sistema para

eliminar la parte más biodegradable del agua residual. Para el proceso integrado descrito, se pueden eliminar $1172.6 \text{ mg COD L}^{-1}$, lo que equivale a un 99% de eficiencia, porcentaje que mejora las eficiencias encontradas para otros sistemas acoplados donde se utilizaron otros tipos de biorreactores y que variaron entre el 80 y el 90% (Ballesteros Martín y col., 2009) (Oller y col., 2007) (Lapertot y col., 2007).

Una vez determinada la capacidad de tratamiento del sistema para el caso en que el foto-Fenton se utilizó para degradar el 57% del COD inicial del agua modelo, se repitió el mismo procedimiento experimental para la mineralización del 40%.

Tras la reinoculación del MBR y a partir de un tiempo de residencia hidráulico de 16.4 h, se siguió el mismo procedimiento experimental anterior para determinar, nuevamente, la capacidad máxima de tratamiento del sistema (Figura 4.9). Los tiempos de residencia hidráulicos aplicados al MBR fueron 16.4, 10.6, 7.7 y 5.7 h y las concentraciones de COD medias encontradas fueron 14.6 , 13.6 , 23.2 y 33.2 mg L^{-1} , respectivamente. Así, operar el MBR con un tiempo de residencia hidráulico por debajo de las 10.6 h implica un aumento de la concentración de COD en el efluente, respecto a la mínima concentración que el sistema es capaz de obtener. Este efecto se observa claramente en la inserción realizada en la Figura 5, donde se ha realizado un aumento de la escala. De esta forma, la capacidad máxima de tratamiento del sistema se alcanza al aplicar un tiempo de residencia hidráulico entre las 10.6 y las 7.7 h, es decir, es la misma que la obtenida en el caso del agua pretratada hasta alcanzar el 57% de mineralización. Las variaciones de NT encontradas en el sistema se atribuyen a los problemas habituales inherentes a las instalaciones piloto utilizadas en la investigación. La concentración de sólidos volátiles en suspensión se midió una vez al día y se mantuvo alrededor de un valor medio de 12 g L^{-1} .

Un resumen de las velocidades de consumo de carbono específicas, así como las concentraciones de COD del permeado para todos los tiempos de residencia hidráulicos empleados se pueden encontrar en la Tabla 4.3. En este caso, el proceso integrado presentó una eficiencia del 98.9% en términos de eliminación de COD donde, de los $1300 \text{ mg COD L}^{-1}$ introducidos en el sistema, 1286 mg L^{-1} pudieron ser eliminados, demostrando que es suficiente eliminar solamente 200 mg L^{-1} mediante el proceso fotocatalítico y finalizar la descontaminación mediante el tratamiento en MBR.

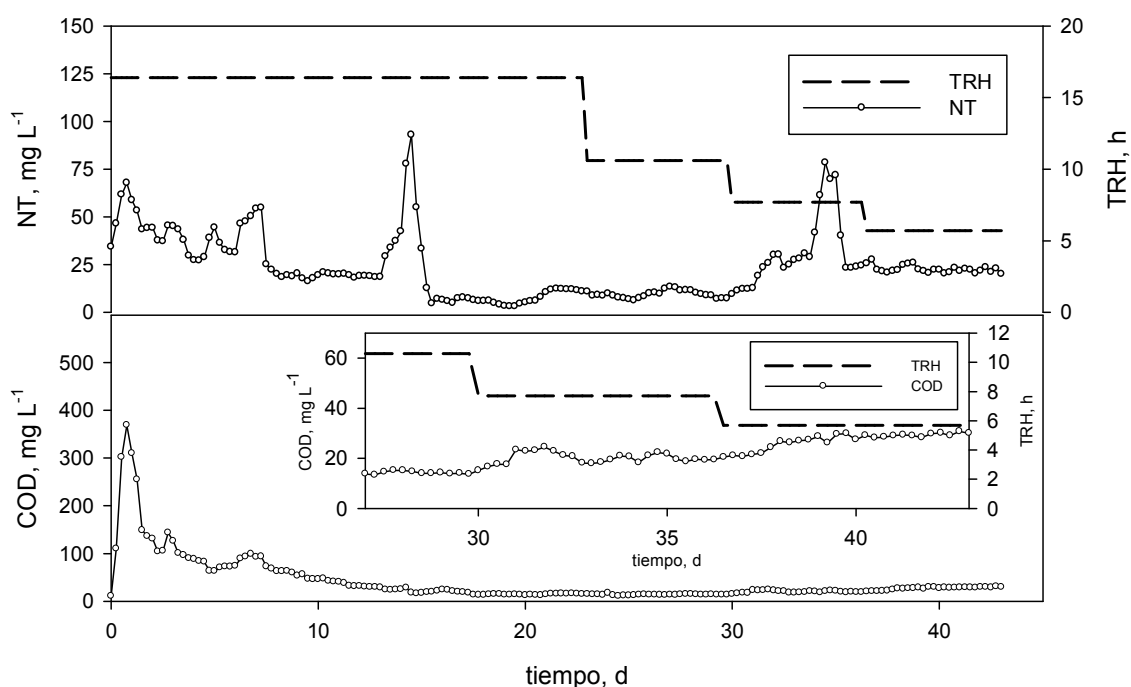


Figura 4.9. Evolución de la concentración de COD y NT durante la aplicación de distintos tiempos de residencia hidráulicos para el agua fototratada hasta el 40% de mineralización.

Por tanto, no se encontraron diferencias significativas en el desarrollo del proceso biológico en MBR al aplicar ambos niveles de pretratamiento. Las concentraciones de COD y NT en el efluente fueron bastante similares al aplicar tiempos de residencia hidráulicos idénticos. De la misma forma, las velocidades específicas de consumo de carbono y las velocidades de consumo de carbono observadas también fueron muy parecidas. Las eficiencias encontradas, 99.0% y 98.9%, para el 57% de mineralización y el 40% respectivamente, también son equivalentes.

Estos resultados demuestran que una reducción del 30% en el tiempo de reacción del proceso foto-Fenton y del 25% en el consumo de peróxido de hidrógeno no afectaron a la calidad del efluente. De esta forma es posible disminuir los costes de operación del pretratamiento gracias a la inclusión en el proceso de la tecnología MBR. Por otra parte, debe destacarse que la optimización del sistema se ha realizado desde el punto de vista medioambiental, es decir, en base a la calidad del efluente, si bien este mismo estudio podría repetirse teniendo en cuenta las características del efluente permitidas por la legislación aplicable.

Si bien los resultados de este estudio fueron positivos, es justo comentar que el ahorro en el pretratamiento debe compararse con los incrementos referentes a la

utilización del MBR como reactor biológico, aunque no debe olvidarse que, en todo caso, la calidad del efluente obtenido representa un beneficio medioambiental difícilmente valorable en términos económicos.

Por último y respecto a la metodología empleada, a pesar de que se ha demostrado su viabilidad para la comparación del comportamiento del MBR ante diferentes intensidades de pretratamiento, es especialmente costosa en lo referente al tiempo de experimentación. Así, resultaría de especial interés encontrar una herramienta que permita predecir el comportamiento del reactor frente a distintas características del agua residual y que aporte información, al menos aproximada, sobre la capacidad máxima de tratamiento del sistema biológico.

IV.1.3. Predicción del tiempo de residencia adecuado en MBR mediante Oxitop®

La determinación de la capacidad máxima de tratamiento de un MBR es una tarea costosa tanto desde el punto de vista experimental como del tiempo necesario para la realización de los ensayos correspondientes. La adaptación de la biomasa al tipo de influente, la producción del agua modelo mediante el tratamiento foto-Fenton o los problemas inherentes a la experimentación, típicos, de las plantas piloto, son solo algunas de las desventajas que presenta la metodología propuesta. Es más, debe tenerse en cuenta que el estudio de más niveles de pretratamiento incrementaría considerablemente el tiempo a emplear. Así, desarrollar una nueva herramienta, más sencilla, que permita la obtención de resultados en menor tiempo resulta una tarea interesante.

A partir de los valores obtenidos y presentados en la Tabla 4.3, se definieron dos nuevos parámetros, con la intención de seleccionar un tiempo de residencia hidráulico adecuado a las condiciones de operación. El parámetro α representa la fracción de velocidad máxima de consumo de carbono dentro del MBR. Este valor se obtuvo a partir de la velocidad específica de eliminación de carbono tras restarle el menor valor de la misma, considerando la misma como la línea base del tratamiento y normalizando dicho valor, Ec. 4.1:

$$\alpha = \frac{q_{COD} - q_{COD(min)}}{q_{COD(max)} - q_{COD(min)}} \quad (\text{Ec. 4.1})$$

Donde q_{COD} representa la velocidad específica de eliminación de carbono para un tiempo de residencia hidráulico dado, q_{CODmin} es la menor velocidad obtenida bajo las condiciones estudiadas y q_{CODmax} la velocidad máxima obtenida.

El segundo parámetro, β , representa la fracción aproximada de la mínima concentración de COD en el efluente. Para una concentración dada, correspondiente a un tiempo de residencia hidráulico, se resta el menor valor obtenido y su valor se normaliza. Dicho valor, restado a la unidad, representa el parámetro β , Ec. 4.2:

$$\beta = 1 - \frac{COD - COD_{(min)}}{COD_{(max)} - COD_{(min)}} \quad (\text{Ec. 4.2})$$

Donde COD es la concentración de carbono orgánico disuelto en el efluente para cada tiempo de residencia hidráulico, COD_{min} es el menor valor de carbono orgánico disuelto en el efluente obtenido bajo las condiciones estudiadas y COD_{max} es el valor máximo.

Así, 0 representa las peores condiciones posibles y 1 las mejores, para ambos parámetros, siendo α una medida de la eficiencia dentro del MBR y β un indicador de la calidad del efluente. Valores bajos de α indican bajas velocidades de mineralización del COD y valores bajos de β significan la obtención de un efluente de baja calidad. Por el contrario, las velocidades de mineralización altas serán representadas por valores altos de α , mientras que valores altos de β indican la obtención de efluentes con baja concentración de COD. Resulta obvio que la compensación de la mineralización y la calidad del efluente (en relación a la concentración de COD) debe ser el objetivo principal de cualquier tratamiento. Si se representan las curvas de α y β , la intersección de ambas indica el tiempo de residencia hidráulico adecuado para cada nivel de mineralización estudiado. Téngase en cuenta que esta optimización se realiza desde el punto de vista medioambiental, puesto que se podrían estudiar las condiciones bajo las cuales se obtiene una calidad simplemente suficiente para la descarga, según la legislación aplicable.

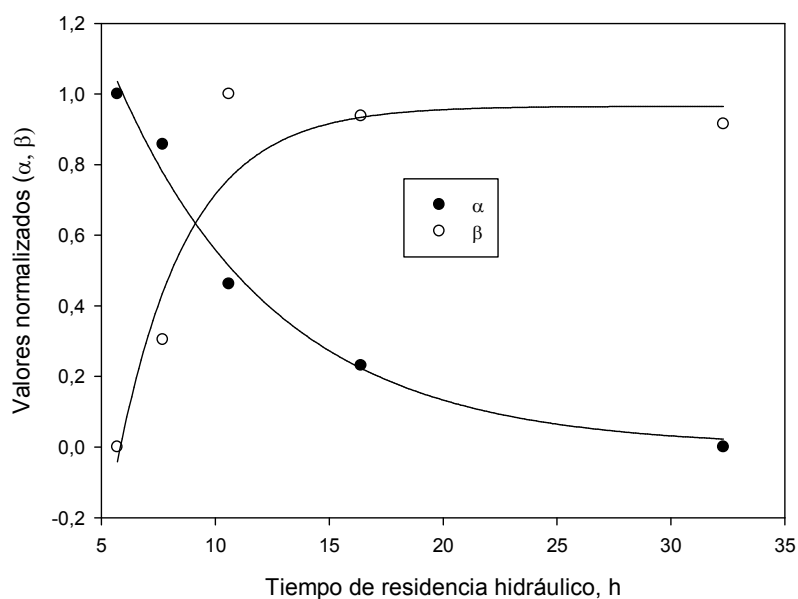


Figura 4.10. Cálculo del tiempo óptimo de residencia hidráulico mediante la representación gráfica de los parámetros α y β , para el agua fototratada hasta el 57% de mineralización.

A partir de los datos de la Tabla 3, se dedujo que el tiempo de residencia óptimo se sitúa entre las 10.6 y las 7.7 horas, en ambos casos. A partir de las representaciones gráficas de α y β , es posible la obtención de un valor más preciso del tiempo de residencia hidráulico, en este caso alrededor de las 8 horas, también en ambos casos, tal y como puede verse en las Figuras 4.10 y 4.11.

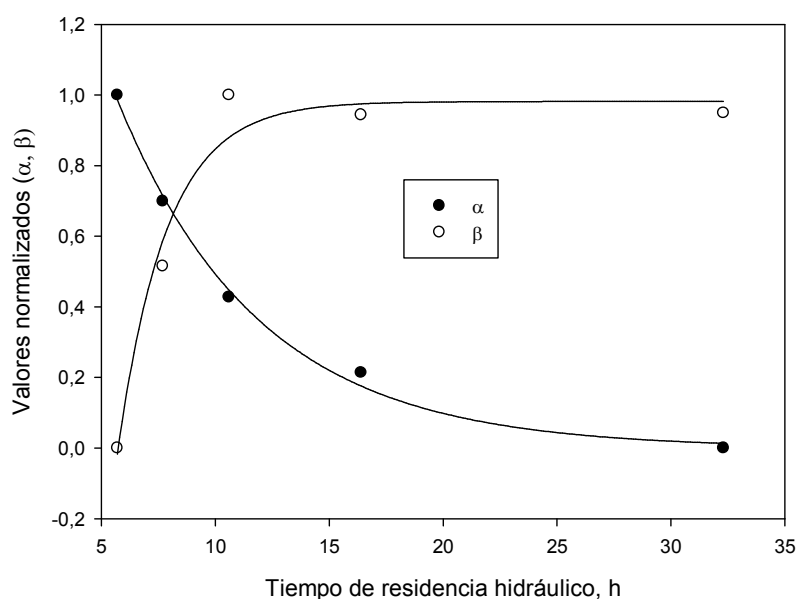


Figura 4.11. Cálculo del tiempo óptimo de residencia hidráulico mediante la representación gráfica de los parámetros α y β , para el agua fototratada hasta el 40% de mineralización.

Una vez comprobada la utilidad de estos parámetros, se decidió hacer uso de una medida fácil y normalizada, en este caso la demanda biológica de oxígeno (DBO), para intentar predecir el comportamiento del reactor frente a los distintos tiempos de residencia hidráulicos.

La DBO se refiere a la cantidad de oxígeno consumida por los microorganismos para oxidar la materia orgánica. Aunque su valor no es un indicador de la biodegradabilidad estrictamente, su relación con la DQO se utiliza frecuentemente con este objetivo (Marco y col., 1997). La DBO presenta la ventaja de ser una medida biológica directa de la degradación aerobia, al contrario que la eliminación de COD que permite, únicamente, hacer predicciones indirectas de la biodegradación (Reuschenbach y col., 2003). Algunos estudios ya han utilizado las curvas de DBO y las relaciones DBO_5/COD para la determinación de la calidad de un efluente de MBR (Naz y col., 2012).

En este caso, la DBO fue utilizada con la intención de predecir los resultados de la planta piloto MBR sin tener que llevar a cabo largos periodos de experimentos ni manejar elevados volúmenes de agua, que deben ser tratados previamente a su entrada al reactor biológico. A pesar de que el proceso MBR opera en continuo y la DBO es discontinua, se puede asumir que en las etapas iniciales de una medida de DBO estas condiciones son comparables.

En el interior del MBR, bajo condiciones estables (tiempo de residencia hidráulico constante, COD en el efluente constante y concentración de fango constante), la relación alimento: microorganismos (conocida por sus siglas inglesas, 'FM ratio') permanece igualmente constante. Esta relación representa la 'velocidad' de la carga orgánica y es un parámetro de control y diseño muy importante en los procesos de tratamiento de aguas residuales. Se define como la cantidad de alimento aportado por unidad de biomasa y tiempo. Así, cada tiempo de residencia hidráulico utilizado tiene un FM ratio característico que puede ser reproducido en las botellas donde se realizan las medidas de DBO.

Las botellas del Oxitop[®] fueron rellenas con muestras que contenían la mezcla de agua residual sintética y agua fototratada, al 57% o 40% dependiendo del caso, y cierta concentración de fangos activos en distintas proporciones, simulando los distintos FM ratios empleados en el MBR. Los valores del FM ratio fueron los

correspondientes a los tiempos de residencia hidráulicos de 32.3, 16.4, 10.6, 7.7 y 5.7 h, es decir, los mismos tiempos utilizados en la experimentación previa en el MBR. Estos tiempos varían entre los tiempos empleados para la descontaminación de aguas residuales industriales y aguas residuales urbanas.

En la Figura 4.12 están representadas las curvas de DBO correspondientes a todos los tiempos de residencia hidráulicos, para los dos niveles de mineralización. En todos los casos la relación DBO/DQO supera la unidad, indicando que probablemente se produjo la autodigestión del fango por limitación de carbono en el alimento (hecho impuesto por los valores del FM ratio). Esta característica ya ha sido demostrada en sistemas que presentaban fuentes de carbono limitadas, así como condiciones adversas que causaron daños sobre los microorganismos (Saiki y col., 1999). En todos los casos se observó una pequeña disminución de los valores de DBO para el agua pretratada hasta el 40% respecto a la del 57%. Además, cuando se aplicaron los tiempos de residencia más altos, hubo un pequeño retraso entre las curvas. Este comportamiento era esperado, puesto que las muestras menos tratadas presentan valores de DBO menores.

Se pueden observar claramente dos pendientes en las curvas de DBO. La primera indica el consumo rápido de la fracción más biodegradable de la materia orgánica presente. La segunda revela, probablemente, limitación de carbono provocando la disminución del consumo de oxígeno, lo que puede representar el comienzo de la autodigestión.

Con vistas a obtener el tiempo de residencia hidráulico óptimo del tratamiento en MBR, se introdujeron las modificaciones correspondientes en los parámetros α y β para hacer uso de los datos de DBO, definiendo los nuevos parámetros α' y β' . El parámetro α' hace referencia a la velocidad de consumo de oxígeno y se corresponde con la fracción de la velocidad máxima alcanzable, representando una medida de la eficiencia de consumo de materia orgánica dentro de las botellas. El valor proviene de la pendiente lineal de la primera curva, dividida por la concentración de fangos (Ec. 4.3). Este valor final representa el consumo específico de oxígeno.

$$\alpha = \frac{q_{O_2} - q_{O_2(\min)}}{q_{O_2(\max)} - q_{O_2(\min)}} \quad (\text{Ec. 4.3})$$

Donde q_{O_2} representa la velocidad específica de consumo de oxígeno para un FM ratio dado, q_{O_2min} es el menor valor de velocidad obtenido y $q_{O_2(max)}$ el valor máximo.

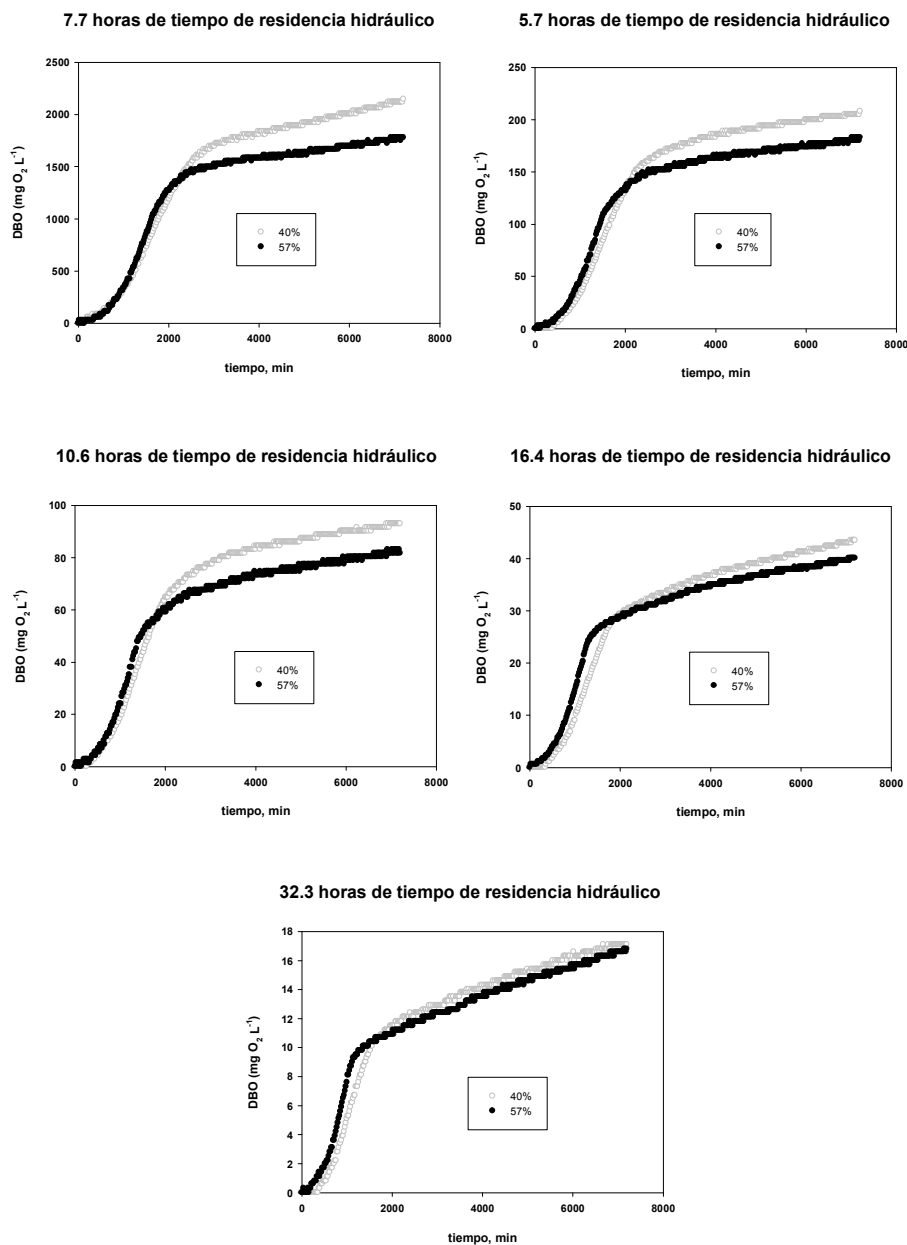


Figura 4.12. Comparación de las curvas de DBO entre el 57% y el 40% de mineralización con los FM ratios característicos de cada tiempo de residencia hidráulico.

De nuevo, se utilizó un parámetro sobre la calidad del efluente. En este caso, β' es la relación entre el valor de DBO alcanzado, el valor alcanzado al final de la primera pendiente y el valor máximo de DBO alcanzable para una DQO dada. Para la obtención de un valor de DBO representativo y lo más exacto posible, se realizó un ajuste lineal

de las dos secciones de la curva, considerando la intersección de dichas curvas como el tiempo al cual se obtiene el valor de DBO correspondiente. Así, se calcula la diferencia entre la DQO y el valor real de DBO alcanzado y se le resta el valor menor. Finalmente, se lleva a cabo una normalización de los valores resultantes y se resta a la unidad, Ec. 4.4. En este caso, β' representa la fracción aproximada de la DBO máxima.

$$\beta' = 1 - \frac{\Delta_{DBO} - \Delta_{DBO(\min)}}{\Delta_{DBO(\max)} - \Delta_{DBO(\min)}} \quad (\text{Ec. 4.4})$$

$$\Delta_{DBO} = DQO - DBO \quad (\text{Ec. 4.5})$$

Donde Δ_{DBO} es la diferencia entre la DQO (máximo valor alcanzable por la DBO) y la DBO para un FM ratio dado, Δ_{\min} es la diferencia mínima bajo las condiciones estudiadas y Δ_{\max} es la diferencia máxima.

Como ocurría con los valores de α y β , el 0 representa las peores condiciones mientras que 1 se corresponde a las mejores condiciones de dicho parámetro.

Siguiendo este criterio, la optimización del tiempo de residencia hidráulico puede llevarse a cabo encontrando la intersección de los parámetros α' y β' . En las Figuras 4.13 y 4.14 se representan dichos parámetros frente a sus correspondientes tiempos de residencia hidráulicos para los porcentajes de mineralización del 57% y 40% obtenidos mediante el pretratamiento, respectivamente. El tiempo de residencia hidráulico óptimo coincidió para ambos niveles de mineralización. En este caso, se determinó que un valor aproximado de 7.5 h es el valor a utilizar, un valor ligeramente superior al sugerido para la descontaminación de aguas residuales urbanas (Naz y col., 2012).

De esta forma, se ha demostrado como la utilización de la DBO permite obtener un valor adecuado del tiempo de residencia hidráulico en el MBR. Esta herramienta supone una clara ventaja, puesto que permite omitir el costoso proceso de determinar dicho tiempo directamente en el MBR mediante experimentación.

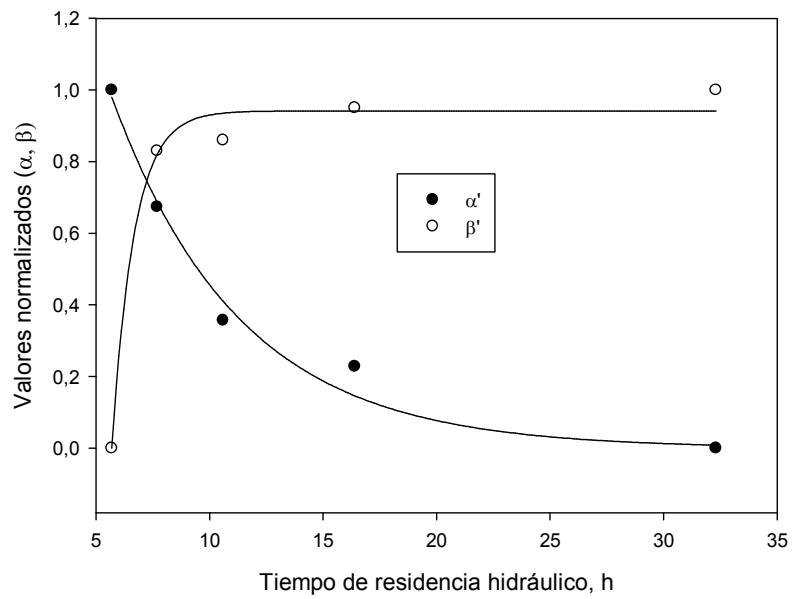


Figura 4.13. Cálculo del tiempo óptimo de residencia hidráulico mediante la representación gráfica de los parámetros α' y β' , para el agua fototratada hasta el 57% de mineralización.

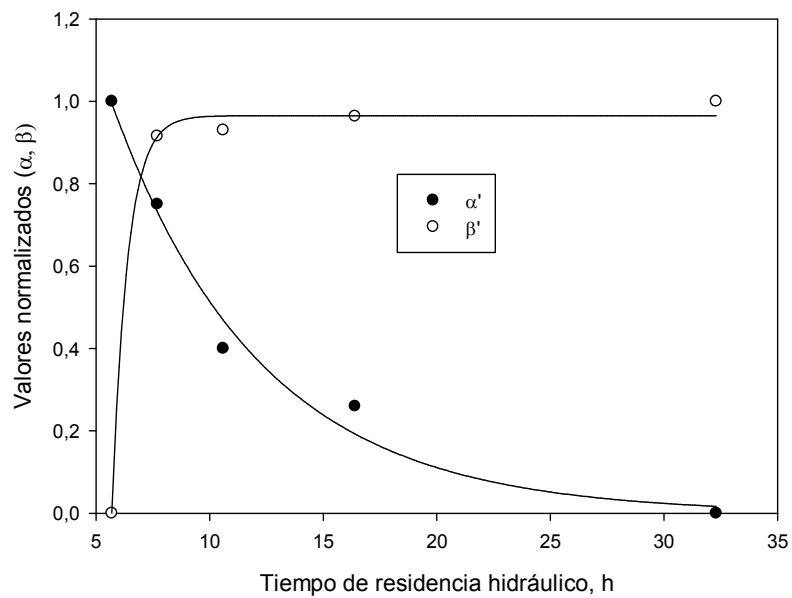


Figura 4.14. Cálculo del tiempo óptimo de residencia hidráulico mediante la representación gráfica de los parámetros α' y β' , para el agua fototratada hasta el 40% de mineralización.

IV.1.4. Evaluación económica del proceso combinado foto-Fenton/MBR

A pesar de los buenos resultados obtenidos por los procesos combinados para el tratamiento de aguas tóxicas y poco biodegradables, la evaluación económica de los mismos no ha sido llevada a cabo hasta ahora, si bien existen algunos trabajos relacionados con la economía de los procesos individuales (Santos-Juanes y col., 2011a). En este trabajo se estudiaron diferentes aspectos relacionados con la economía del proceso combinado foto-Fenton solar/MBR:

- a) Carga de contaminante del agua a tratar.
- b) Oxidación de la materia orgánica en el tratamiento foto-Fenton.
- c) Uso de un MBR para el biotratamiento en lugar del proceso convencional de fangos activados (SBR).
- d) Volumen de tratamiento (efecto del escalado).

Es importante tener en cuenta que la implantación de este tipo de procesos se ve limitada por los altos costes de tratamiento obtenidos. Por tanto, resulta imprescindible un estudio con cierta profundidad de los mismos que permita descubrir los puntos débiles del proceso, entiéndase por ello los puntos dónde se incurre en los mayores gastos. Así, siendo realistas, es importante la optimización del proceso también desde el punto de vista económico y no solo teniendo en cuenta los problemas medioambientales causados por la contaminación.

Para llevar a cabo el análisis económico, se utilizó una disolución acuosa de los mismos cinco plaguicidas utilizados en los trabajos anteriores como modelo de agua residual tóxica. Estos cinco plaguicidas se utilizan habitualmente en la agricultura intensiva Mediterránea y, más específicamente, sus principios activos son encontrados habitualmente en los efluentes de la industria de lavado de contenedores de plaguicidas (Blanco y col., 2004). El rango de concentraciones iniciales estudiadas, expresadas como COD, se varió entre los 500 y 50 mg L⁻¹, intervalo situado entre las concentraciones habituales para este tipo de agua residual (Zapata y col., 2010c) (Moreira y col., 2012).

IV.1.4.1. Evaluación económica de los procesos individuales

Antes de la evaluación económica propiamente dicha se explicarán qué variables se han tenido en cuenta así como las ecuaciones correspondientes para cada proceso individual.

IV.1.4.1.1. Proceso foto-Fenton

A la hora de calcular los costes de amortización de este tratamiento, es necesario calcular la superficie de colectores parabólicos compuestos (CPCs). En este sentido, la energía acumulada para alcanzar el nivel de mineralización deseado debe ser conocida, donde este valor depende de la cantidad de COD eliminada. La Ec. 4.6 describe la estimación de la superficie necesaria.

$$A_r = \frac{Q_{UV} V_t}{UV_G t_r} \quad (\text{Ec. 4.6})$$

Donde A_r es la superficie estimada en m^2 , Q_{UV} es la energía acumulada, en kJ L^{-1} , para alcanzar el objetivo de tratamiento, V_t es la capacidad de la planta en $\text{m}^3 \text{d}^{-1}$, UV_G es la radiación UV global media anual en la localización de la planta en W m^{-2} y t_r es el número de horas de operación diarias. La radiación media anual considerada para este trabajo fue de 18.6 W m^{-2} , siendo esta la radiación UV típica media en la región Mediterránea (Muñoz y col., 2006). La disponibilidad de sol diaria asumida fue de 12 h (Muñoz y col., 2006).

Los costes de inversión fueron obtenidos a partir de la Ec. 4.7, basándose en la regla de los 6/10, habitualmente utilizada en el escalado (Seider y col., 2004).

$$I_t = C_{base} \left(\frac{A_r}{A_{base}} \right)^{0.6} \quad (\text{Ec. 4.7})$$

Donde I_t representa el coste de inversión total, en €, para el sistema fotocatalítico y C_{base} es el coste de la planta piloto, en €, que consta de una superficie

A_{base} , en m^2 . Ambos parámetros se han tomado como referencias para el cálculo de los costes de inversión para la planta escalada, de superficie A_{CPC} , en m^2 .

Finalmente, los costes de la amortización del proceso foto-Fenton pueden obtenerse mediante la Ec. 4.8, donde CA_f es el coste de amortización, en € m^{-3} , D es el número de días que la planta puede operar anualmente, en este caso se han considerado 300 días de operación en base a la meteorología Mediterránea, y L es la vida útil de la planta, habiéndose seleccionado en este caso 20 años.

$$CA_f = \frac{I_f}{V_t D L} \quad (\text{Ec. 4.8})$$

En relación a los costes de operación, estos pueden obtenerse en base a la Ec. 4.9:

$$CO_f = C_{pers} + 0.02CA_f + C_E + C_{reactivos} \quad (\text{Ec. 4.9})$$

Los costes de operación, en € m^{-3} , se han definido como CO_f y C_{per} es el coste de personal en € m^{-3} . Se ha considerado que el coste es la mitad del sueldo base de un trabajador en una planta de tratamiento de aguas residuales, teniendo en cuenta que el personal puede dividir su tiempo entre la operación de los fotorreactores y el biotratamiento a tiempos iguales (0.036 € m^{-3}). Los costes de reactivo, $C_{reactivos}$, consideran el volumen de peróxido de hidrógeno necesario para alcanzar la mineralización deseada, la cantidad de sal de hierro utilizada como catalizador y el volumen de ácido sulfúrico e hidróxido sódico utilizados para ajustar el pH, a 2.8 al comienzo del proceso (pH óptimo de trabajo) y 7 para la neutralización previa al tratamiento biológico, respectivamente. El gasto en peróxido de hidrógeno (€ m^{-3}) dependerá del nivel de mineralización deseado y de la concentración inicial de COD, mientras que el gasto en catalizador y acondicionadores de pH es fijo, puesto que apenas varía con la carga contaminante del agua residual. Los costes unitarios considerados, en base a la información proporcionada por las empresas suministradoras de productos químicos de la zona son: $0.5 \text{ € kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, 0.25 € kg^{-1} sal hierro y $0.55 \text{ € kg}^{-1} \text{ NaOH}$ al 50%. Los costes de mantenimiento se han establecido como el 2% de los costes de amortización. Por último, C_E es el coste energético, en €

m^{-3} , y se puede calcular estimando la potencia requerida para el bombeo del agua residual en el sistema mediante la Ec. 4.10:

$$C_E = \frac{P_E W t_w}{V_t} \quad (\text{Ec. 4.10})$$

Donde W es la potencia requerida para el bombeo del agua en el sistema, que se estimó mediante un balance de energía y P_E es el coste de dicha potencia, en este caso, 0.1 € kWh^{-1} .

Los costes totales del pretratamiento se obtienen mediante la suma de los costes de amortización y los costes de operación. Se presenta un resumen de los precios utilizados para los distintos factores considerados en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Resumen de las condiciones de operación y precios de los factores considerados.

Condiciones de operación			Precios de los factores considerados				
Rad. UV media anual	Disponibilidad de sol	Días de operación	Personal	H ₂ O ₂	NaOH	Sal de hierro	Energía
18.6 W m ⁻²	12 h d ⁻¹	300 d	0.036 € m ⁻³	0.55 € kg ⁻¹ ₁	0.55 € kg ⁻¹	0.25 € kg ⁻¹	0.1 € kWh ⁻¹

IV.1.4.1.2. Proceso biológico en MBR

A la hora de estimar los costes del sistema MBR, es necesario, en primer lugar, calcular el volumen de reactor, V_r , para lo que se puede utilizar la Ec. 4.11:

$$V_r = 1.3 Q t_h \quad (\text{Ec. 4.11})$$

Donde Q es el caudal en $m^3 d^{-1}$ y t_h es el tiempo de residencia hidráulico para el reactor aeróbio. La relación entre las cinéticas de desnitrificación y nitrificación

determinan el volumen del reactor anóxico, un tercio del volumen del reactor aerobio. Puesto que $Q t_h$ es el volumen del reactor aerobio, un factor de 1.3 permite obtener el volumen total.

El coste de inversión, I_{MBR} , en €, se calcula, al igual que en el caso anterior, mediante la regla de los 6/10, Ec. 4.12, y los costes de amortización, CA_{MBR} , con la Ec. 4.13:

$$I_{MBR} = P_{base} \left(\frac{V_r}{V_{base}} \right)^{0.6} \quad (\text{Ec. 4.12})$$

$$CA_{MBR} = \frac{I_{MBR}}{V_{an}L} \quad (\text{Ec. 4.13})$$

Donde P_{base} es el precio de la instalación del MBR piloto, tomado como coste base, V_{base} es el volumen de dicho reactor, V_{an} el volumen de a tratar anualmente y la vida útil de la planta nuevamente 20 años.. Así, los costes de amortización, en € m^{-3} , se pueden obtener mediante la siguiente expresión (Ec. 4.14):

$$CO_{MBR} = C_{pers} + 0.02CA_{MBR} + C_E + C_R + C_S \quad (\text{Ec. 4.14})$$

El coste de personal es el mismo que el de la etapa fotocatalítica, 0.036 € m^{-3} . De igual forma, los costes de mantenimiento se establecen como el 2% de los costes de amortización e incluyen la sustitución de membranas. El coste en reactivos, C_R , tiene en cuenta el gasto en hipoclorito sódico y ácido cítrico, utilizados para la limpieza de las membranas según las recomendaciones del fabricante. La eliminación de los residuos sólidos también fue considerada, C_S . Los datos utilizados para calcular su coste son: 0.0046 € kg^{-1} y $0.14 \text{ kg sólidos kg COD}^{-1}$. Para el cálculo de los costes energéticos, C_E en € m^{-3} , se han tenido en cuenta el caudal de aire para la limpieza de las membranas y para el desarrollo del proceso biológico. El caudal necesario para la limpieza de las membranas es una especificación del fabricante mientras que el de aire para el desarrollo del proceso biológico fue calculado por medio de un balance de oxígeno (Judd, 2010).

Los costes totales son la suma de los costes de amortización y los costes de operación, en € m^{-3} .

IV.1.4.2. Desarrollo del proceso combinado

Para cada concentración inicial de COD seleccionada (500, 200 y 50 mg L⁻¹), se llevó a cabo el proceso catalítico hasta alcanzar, al menos, la mineralización parcial de la materia orgánica necesaria para la eliminación de los principios activos de los plaguicidas, asegurando una biodegradabilidad suficiente como para terminar la descontaminación del agua fototratada por medio del tratamiento biológico. En la Tabla 4.5 se muestran las condiciones experimentales para los cuatro casos considerados: concentración inicial de 500 mg L⁻¹ de COD y 57% de mineralización por foto-Fenton (caso A 500-57), concentración de 500 mg L⁻¹ de COD y 40% de mineralización (B 500-40), 200 mg L⁻¹ de COD y 33% de mineralización (C 200-33) y 50 mg L⁻¹ de COD y 20% de mineralización (D 50-20).

Para evitar redundancias, solo se muestra el desarrollo del proceso combinado en el caso B, Figura 4.15. Estas condiciones experimentales han sido consideradas las más importantes a tenor de los resultados obtenidos previamente en esta tesis, donde ya se demostró que la utilización del MBR permite disminuir la intensidad del pretratamiento desde el 57% de mineralización (punto de acoplamiento óptimo para el SBR) hasta el 40% (nivel al que desaparecen los principios activos de los plaguicidas). Este experimento fue un ensayo adicional a la experimentación donde se validaron los tiempos de residencia hidráulicos óptimos.

El proceso foto-Fenton consumió 990 mg L⁻¹ de peróxido de hidrógeno para conseguir ese nivel de mineralización (Figura 4.15a). En las etapas iniciales del proceso, los radicales hidroxilo se utilizan para la degradación de los plaguicidas, de tal forma que se obtienen intermedios orgánicos. Sin embargo, apenas se observa mineralización hasta que dichos intermedios han sido suficientemente oxidados. Tras ello, los plaguicidas desaparecen y se observa como el valor de la pendiente en la curva de eliminación de COD aumenta. Para alcanzar el 40% de mineralización, se necesitaron 20.8 kJ L⁻¹ de energía acumulada. En relación al uso de reactivos, debe destacarse que el consumo de peróxido de hidrógeno aumentó linealmente a una velocidad de 50 mg kJ⁻¹, valor similar al obtenido en un fotorreactor de las mismas características, indicando que el proceso está limitado por radiación (Ballesteros Martín y col., 2009). Por tanto, la superficie del colector solar es la dimensión principal y determina la capacidad de la planta en el fototratamiento. Debe tenerse en cuenta que el foto-Fenton es un proceso operado por lotes donde el tiempo de reacción depende de la radiación solar. Para dar una estimación de la duración del tratamiento

para un único lote, si se considera una radiación media de 30 W m^{-2} (valor medio para un día soleado al mediodía) la reacción tardaría 4.3 h hasta acumular 20.8 kJ L^{-1} .

El MBR se alimentó en continuo con el agua almacenada en el tanque pulmón. El tiempo necesario para la adaptación de la biomasa fue de 10 días, muy similar al obtenido en otros ensayos de esta tesis. En los primeros días de operación, la concentración de COD en el permeado alcanzó concentraciones de hasta 200 mg L^{-1} , aproximadamente. Sin embargo, una vez alcanzado el estado estacionario, el COD en el permeado tuvo un valor medio de 14.6 mg L^{-1} . La eliminación de nitrógeno fue a su vez exitosa, alcanzando un valor medio de 18 mg L^{-1} en el permeado. A su vez, se obtuvo una baja turbidez, siempre por debajo de 0.1 NTU. Los sólidos en suspensión fueron medidos una vez al día, manteniendo una concentración media de 13 g L^{-1} . El ensayo se llevó a cabo durante 30 días a un tiempo de residencia hidráulico de 8 h.

Tabla 4.5. Resultados obtenidos mediante el proceso combinado foto-Fenton/MBR para todas las condiciones ensayadas.

Condiciones iniciales	Carga contaminante	DQO_{inicial} (mg L^{-1})	COD_{inicial} (mg L^{-1})	
	A 500-57	1350	500	
	B 500-40	1350	500	
	C 200-33	600	200	
	D 50-20	140	50	
Tratamiento foto-Fenton	Carga contaminante	Mineralización (%)	Consumo H_2O_2 (mg L^{-1})	Q_{UV} (kJ L^{-1})
	A 500-57	57	1330	31.3
	B 500-40	40	990	20.8
	C 200-33	33	475	10.4
	D 50-20	20	275	5.6
Tratamiento en MBR	Carga contaminante	DQO_{salida} (mg L^{-1})	COD_{salida} (mg L^{-1})	
	A 500-57	42	13	
	B 500-40	41	14	
	C 200-33	38	13	
	D 50-20	35	11	

En la Tabla 4.5 se resumen los resultados para las cuatro condiciones de operación utilizadas. Para el caso del proceso foto-Fenton, la energía acumulada y la concentración de peróxido de hidrógeno disminuyeron, no solo al disminuir los requerimientos de mineralización, sino también al disminuir la concentración inicial de COD. Así, el hecho de que la energía acumulada cambie con el tiempo de reacción indica que, si la energía acumulada aumenta, el tiempo de reacción también lo hará, y viceversa. Por tanto, la concentración inicial de COD es un factor que afecta de forma importante sobre los costes del proceso. Sin embargo, en todos los casos se obtuvieron porcentajes de eliminación por encima del 95% y un efluente de alta calidad, lo que indica que la concentración de COD no afectó a los resultados del proceso global. Al final del tratamiento, tanto la DQO como el NT cumplían con los requerimientos legales para su descarga: $<125 \text{ mg DQO L}^{-1}$ y $<15 \text{ mg TN L}^{-1}$ (RD, 2001).

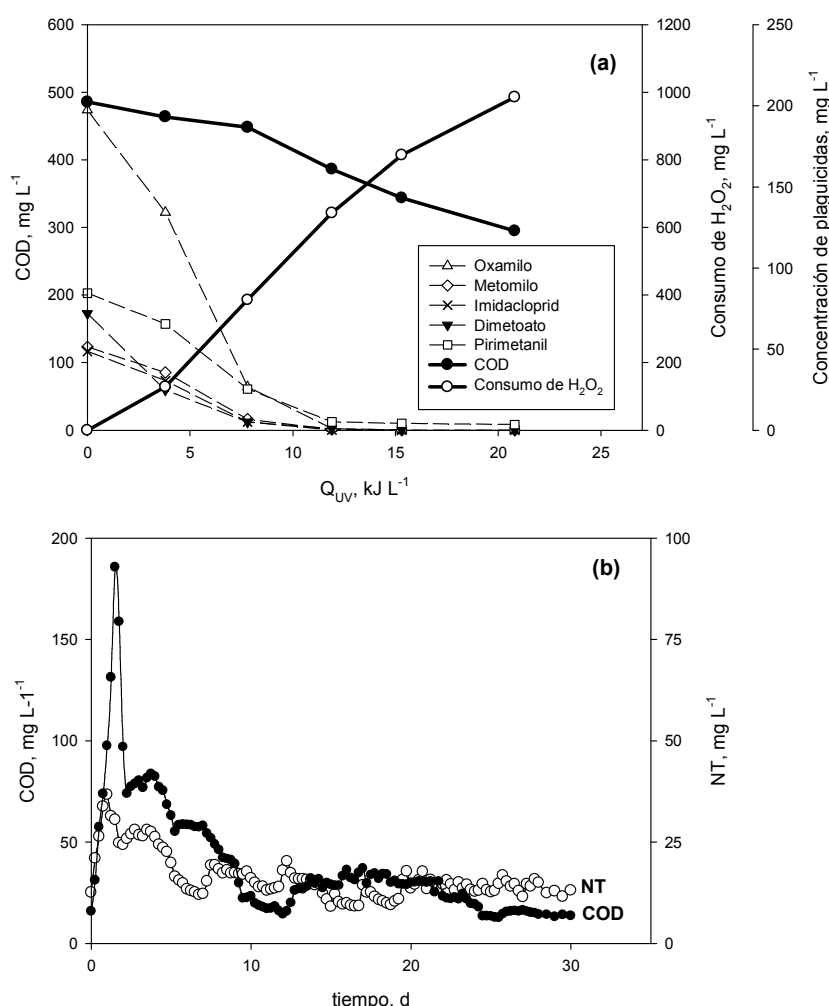


Figura 4.15. Desarrollo del proceso foto-Fenton hasta alcanzar el 40% de mineralización (a) y tratamiento posterior del efluente del pretratamiento en MBR (b).

IV.1.4.3. Análisis económico

Los resultados obtenidos en planta piloto muestran la viabilidad técnica y desarrollo del esquema de tratamiento propuesto para el tratamiento de aguas residuales industriales tóxicas y poco biodegradables. Sin embargo, para llevar a cabo un análisis económico del proceso, se considerará una planta con $10 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ de capacidad. Es necesario destacar que, normalmente, las aguas industriales ecotóxicas no son producidas a gran escala, por lo que este valor parece apropiado para esta evaluación económica.

Los costes totales del proceso integrado se evaluaron como una función de la carga inicial de contaminante y del nivel de mineralización necesario en el pretratamiento, para la posterior biodegradación.

Los costes de amortización del proceso se basan en la dimensión principal de cada tratamiento, es decir, la superficie de colector solar (A_r) para el foto-Fenton y el volumen de reactor (V_r) para el MBR. La variable de diseño para determinar el área de colector es la energía acumulada (Q_{UV}), que a su vez es dependiente de la carga inicial de contaminación (concentración de COD) y de la mineralización deseada. Los valores obtenidos tras aplicar las ecuaciones 1-8 se muestran en la Tabla 4.6. Para los casos A y B, disminuir el porcentaje de mineralización en el pretratamiento desde el 57% hasta el 40% implica una reducción del 33.3% en la superficie del colector, a pesar de partir de la misma concentración de COD. Para los casos C y D, la superficie necesaria se reduce un 66.8% y un 82.2%, respectivamente, respecto al caso A. Esta disminución está relacionada tanto con la carga inicial de contaminantes como con los menores niveles de mineralización necesarios. Debe tenerse en cuenta que, cuanto menor es la concentración inicial de COD, menor es el porcentaje de degradación a alcanzar mediante el proceso foto-Fenton para la eliminación de los principios activos de los plaguicidas. A su vez, el área de colector necesaria está relacionada con el tiempo de reacción. Esto significa que, cuando la concentración inicial de COD y la mineralización son altas, la energía acumulada requerida también lo es, alargándose el tiempo de reacción. Por otra parte, también debe tenerse en cuenta que el consumo de potencia también aumenta con el tiempo de reacción. Puesto que la demanda de potencia se debe principalmente al bombeo del agua residual a través del fotorreactor, cuanto mayor es la superficie, más aumenta la longitud del tubo. Por tanto, los requisitos de potencia para el proceso foto-Fenton también disminuyen al disminuir la superficie del CPC.

Tabla 4.6. Principales parámetros de diseño y requerimientos energéticos de los procesos individuales para todas las condiciones de operación ensayadas.

Carga contaminante	Foto-Fenton		MBR	
	A_r (m^2)	Potencia ($kW m^{-3}$)	V_r (m^3)	Potencia ($kW m^{-3}$)
A 500-57	585	0.46	12	0.10
B 500-40	390	0.31	13	0.10
C 200-33	194	0.15	8	0.06
D 50-20	104	0.08	3	0.04

En relación al proceso biológico, el volumen de reactor necesario para los casos A y B es muy similar, tal y como puede verse en la Tabla 4.6, a pesar de que el área de CPC no lo sea. Esto se debe a las características similares del efluente previo al biotratamiento. Para los casos C y D el volumen es menor, indicando que éste decrece conforme disminuye la concentración inicial de COD. Estas proporciones también pueden encontrarse en las necesidades de potencia del MBR (limpieza de las membranas y respiración de la biomasa). La concentración de sólidos generada también se ha tenido en cuenta, puesto que deben ser descargados y generan un coste adicional. Además, también se han incluidos los costes en reactivos para la limpieza de las membranas, aunque se observa claramente que su efecto es perfectamente despreciable respecto a los costes globales del proceso combinado.

Los costes unitarios del proceso combinado foto-Fenton y MBR, en € m^{-3} , para el tratamiento de 10 m^3 diarios del agua residual modelo están representados en la Figura 4.16. En base a la experiencia del grupo de investigación, el valor de los costes base de una planta con colectores tipo CPC para el foto-Fenton solar (C_{base}) es de, aproximadamente, 1000 € m^{-2} , incluyendo bombas, tuberías y accesorios. Este valor es coherente con los datos encontrados en bibliografía, por ejemplo en el trabajo de Muñoz y col., 2008, para una planta de foto-Fenton solar de 100 m^2 de colectores parabólicos compuestos. Por otra parte, el coste base (P_{base}) para el tratamiento MBR es de, aproximadamente, 8000 € , precio suministrado por un fabricante para un sistema de 5 m^3 .

Tal y como se ha explicado en el desarrollo de esta tesis, los costes del proceso foto-Fenton son considerablemente mayores a los del tratamiento biológico. Cuanto menor es la carga contaminante, menores los costes. Para los casos A y B, donde la concentración inicial de COD fue de 500 mg L^{-1} , disminuir la mineralización de la materia orgánica desde el 57% hasta el 40% supone un ahorro del 18% en lo respectivo al pretratamiento (2.04 y 1.67 € m^{-3} , respectivamente). Sin embargo, los costes del

tratamiento en MBR son prácticamente idénticos: 0.47 € m^{-3} para el caso A y 0.48 € m^{-3} para el caso B. Este hecho se atribuye a que los MBR son sistemas robustos, de forma que no se ven prácticamente afectados por los cambios en las condiciones de operación, es decir, las variaciones en la concentración inicial de COD apenas influyen sobre el tratamiento biológico. Así, la utilización de un MBR significa una disminución de aproximadamente el 15% en los costes totales. En el caso A los costes ascienden a 2.51 € m^{-3} mientras que, en el caso B, los costes son de 2.15 € m^{-3}). Esta reducción de costes, no es aplicable a otros sistemas biológicos, puesto que un 40% de mineralización en el pretratamiento no permite su tratamiento en SBR, al presentar dicho agua todavía una toxicidad suficientemente elevada como para afectar a los fangos activos (Ballesteros Martín y col., 2009). Debe tenerse en cuenta que los costes de vida media de una planta MBR son solamente un 5-20% mayores que los de las plantas de tratamiento convencionales (Coté y col., 2004). Así, si se utilizara un sistema biológico tradicional, los costes de operación serían la suma del coste del tratamiento foto-Fenton para alcanzar el 57% de mineralización (2.04 € m^{-3}) más el coste del tratamiento con fangos activos, 0.39 € m^{-3} en el caso más conservativo. El resultado asciende a los 2.43 € m^{-3} , un gasto mayor que el del tratamiento foto-Fenton/MBR. Así, la utilización de este último, implica una reducción del 12% de los costes totales. Por ejemplo, el tratamiento de $10 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ supone un ahorro de 1752 € año^{-1} .

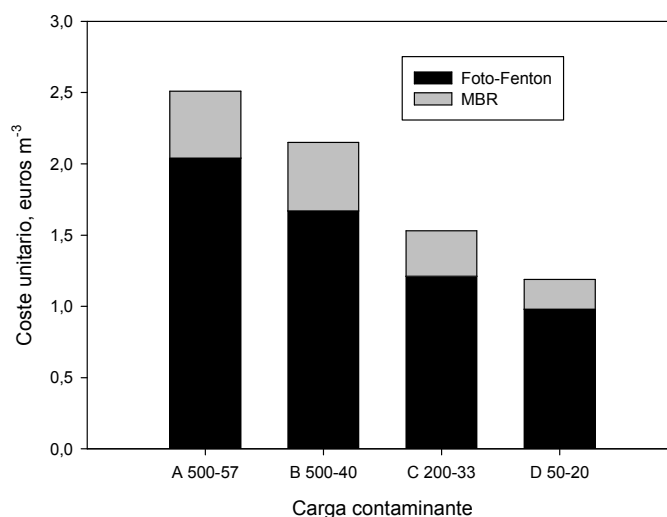


Figura 4.16. Costes totales del proceso combinado para el tratamiento de $10 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ en función de la carga contaminante.

En relación a los casos C y D, donde la carga contaminante inicial es menor así como la intensidad de pretratamiento necesaria, los costes del proceso global disminuyen a 1.53 € m^{-3} para el caso C, y hasta los 1.19 € m^{-3} para el caso D. Estas

reducciones se deben a la disminución del consumo de peróxido de hidrógeno, de la superficie de colector necesaria para el proceso foto-Fenton, y el volumen del reactor para el MBR. Por tanto, la carga contaminante tiene un impacto importante sobre los costes y, así, no solo deben considerarse la concentración de COD o DQO como factores significativos de la economía del proceso, sino también la biodegradabilidad.

Los costes del proceso foto-Fenton se ven particularmente afectados por las condiciones de operación. El efecto de cada parámetro (peróxido de hidrógeno, superficie de CPC y energía requerida) en los costes globales varía dependiendo del caso. La Figura 4.17 muestra un desglose de los costes del proceso foto-Fenton en base a estos factores.

Los costes de operación son más significativos que los costes de amortización, los cuales decrecen con la carga contaminante desde el 18% hasta el 13.4%. La distribución de costes es prácticamente la misma, a pesar de que no ocurre lo mismo con los valores absolutos, independientemente del grado de mineralización alcanzado. Los costes de reactivos son los más importantes, principalmente, los de los reactivos utilizados para llevar a cabo los ajustes de pH (coste fijo para todos los casos) y los de peróxido de hidrógeno (coste variable según las condiciones de operación). La variación más significativa en la distribución de costes se observa para el caso de menor carga contaminante. El porcentaje de los costes de amortización disminuye conforme lo hace la carga contaminante. Este hecho resulta coherente puesto que, al disminuir la superficie de reactor necesaria, la fracción de los costes de energía también lo hace, puesto que la longitud de tubo donde se bombea el agua es menor. Por otra parte, aunque el consumo de peróxido de hidrógeno necesario es menor, la proporción de los costes en reactivos aumenta debido a la optimización del pH, puesto que se trata de un coste fijo. Teniendo en cuenta que el acondicionamiento del pH es tan importante, cuando la concentración de contaminantes es baja, sería importante disminuir los costes trabajando a pH más altos (Klamerth y col., 2010).

En relación a los costes de personal, puesto que también se trata de un coste fijo, cuando los costes de operación, por ejemplo los costes energéticos o en reactivos, disminuyen en valor absoluto, estos cobran importancia (1.7% para el caso del agua más contaminada y 3.7% para la concentración de COD más baja). Pasa algo similar con los costes de mantenimiento puesto que dependen de los costes de amortización, que implican un porcentaje similar en todos los casos.

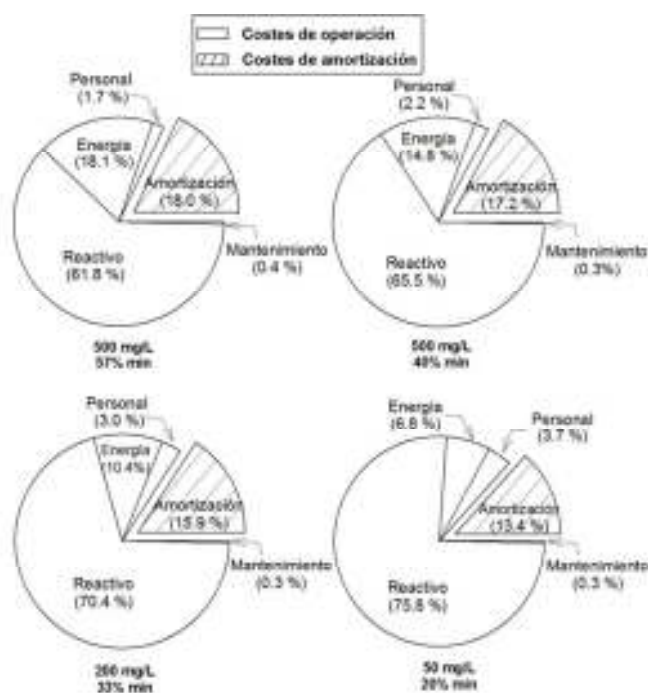


Figura 4.17. Desglose de los costes del proceso foto-Fenton para las distintas condiciones experimentales utilizadas.

IV.1.4.4. Efectos del escalado en los costes totales

La bibliografía referente a los costes de los PAO se centra, principalmente, en los procesos a escala planta piloto. Sin embargo, el tratamiento de volúmenes mayores de agua residual implica una reducción del coste unitario, es por ello que se decidió analizar el impacto del escalado. Ambos procesos (foto-Fenton y MBR) se analizaron por separado y nuevamente bajo cargas contaminantes y niveles de mineralización distintos (Figura 4.18). La disminución de costes se observó al pasar desde 1 a 40 m³ d⁻¹ de capacidad de tratamiento. A partir de este punto, el coste se estabiliza.

El efecto del escalado es más pronunciado para el proceso en MBR que para el foto-Fenton, en el caso de agua altamente contaminada. Incrementar la capacidad de la planta desde 1 a 40 m³ d⁻¹ supone una reducción del 50% en el coste del tratamiento biológico, frente al 30% del proceso foto-Fenton. Este hecho puede atribuirse a que el MBR se ve menos afectado por la concentración inicial de COD que el foto-Fenton. Así, tratar 1 m³ d⁻¹ con una concentración de 500 mg L⁻¹ hasta alcanzar un 40% de mineralización por foto-Fenton y la subsecuente descontaminación completa en un MBR costaría 2.9 € m⁻³, mientras el mismo proceso para 40 m³ d⁻¹ supondría un coste unitario de 1.94 € m⁻³.

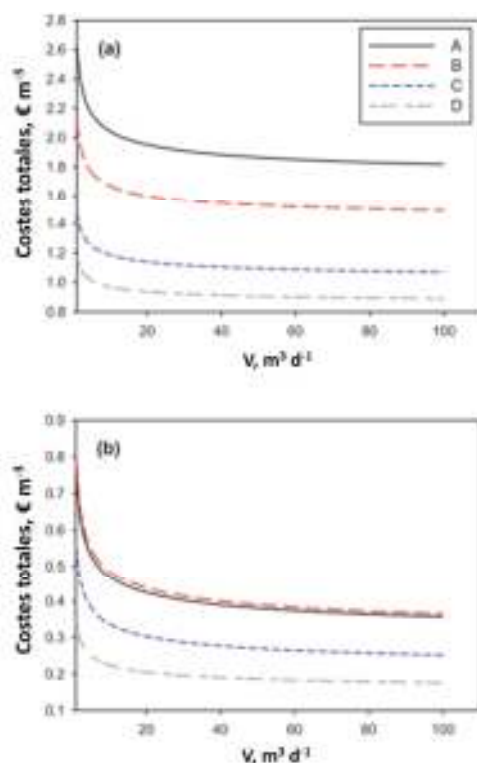


Figura 4.18. Efecto del escalado en los costes totales para el foto-Fenton (a) y el tratamiento biológico en MBR (b).

Sin embargo, cuando el COD inicial y los requerimientos de mineralización en el pretratamiento son menores, la disminución de los costes es idéntica para ambos procesos, un 30%. Puesto que el MBR es un sistema robusto capaz de eliminar la contaminación biodegradable, independientemente de su concentración inicial, cuanto mayor es la concentración inicial, mayor es la reducción de costes. Además, puesto que el volumen de reactor necesario es más pequeño, el efecto del escalado es a su vez más débil. En este caso, la reducción del coste unitario si se tratasen $40 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ en lugar de $1 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ sería de 0.4 € m^{-3} .

El análisis de costes realizado es una estimación que sitúa el proceso foto-Fenton/MBR en el marco de los tratamientos terciarios. Otros factores como los costes del terreno o los impuestos no han sido considerados, puesto que estos son específicos para cada localización.

Por tanto, se ha visto como el coste principal del proceso recae en el consumo de reactivos. Asumiendo que el ajuste de pH es inevitable, puesto que las concentraciones de contaminantes en las aguas residuales industriales suelen ser altas, la optimización del consumo de peróxido de hidrógeno deber ser un objetivo claro

para conseguir la disminución de costes del proceso foto-Fenton, el tratamiento más caro del sistema integrado. Por otra parte, tanto la energía consumida como los costes de adquisición representan un gasto importante del proceso. Teniendo en cuenta que ya se ha estudiado la optimización del volumen del MBR (determinación del tiempo de residencia hidráulico adecuado), sería importante conseguir la optimización de la superficie de colectores. Consiguiendo esto, se disminuiría el coste energético (un menor volumen implica un bombeo de líquidos menor) y los costes de adquisición.

Así, el resto de esta tesis se centró en el desarrollo de un modelo cinético general del proceso foto-Fenton, aplicable a cualquier tipo de agua residual, con la intención de utilizarlo como herramienta para el control de la adición de peróxido de hidrógeno y el diseño de plantas de tratamiento foto-Fenton.

IV.2. Uso del modelado del proceso foto-Fenton para el escalado de plantas de tratamiento

IV.2.1. Modelado del proceso foto-Fenton para la predicción de la mineralización de la materia orgánica, consumo de peróxido de hidrógeno y evolución de oxígeno disuelto

En base a los resultados obtenidos en la evaluación económica de los procesos integrados, se planteó el primer objetivo para la parte de modelado de esta tesis doctoral, siendo éste la obtención de un esquema simplificado de las reacciones del proceso foto-Fenton capaz de simular la evolución de carbono orgánico disuelto, peróxido de hidrógeno y oxígeno disuelto del sistema. A pesar de la gran cantidad de modelos propuestos con altas capacidades predictivas en relación a la degradación de COD y el consumo de H_2O_2 , ninguno de ellos proporciona información apropiada respecto al oxígeno disuelto. Tal y como ya se explicó en la introducción de esta tesis, dicha variable presenta una dinámica rápida que proporciona información clave para el seguimiento y control del sistema siendo, además, fácilmente medible. Así, resulta más que interesante el desarrollo y validación de un modelo dinámico con información suficiente sobre los perfiles de oxígeno disuelto (Santos-Juanes y col., 2011b) (Prieto-Rodríguez y col., 2011).

El modelo propuesto cubrió los siguientes rangos: radiación UV global (13-46 W m⁻²); concentración de hierro (0.09-0.45 mM); concentración de peróxido de hidrógeno (9-45 mM) y concentración de COD (4-25 mM), donde el modelo debe ser capaz de monitorizar los perfiles de evolución de oxígeno disuelto, que es un indicador de la eficiencia en el uso de los radicales formados mediante el tratamiento foto-Fenton. Con este propósito, se utilizaron disoluciones acuosas de paracetamol como modelo de agua contaminada.

IV.2.1.1. Resultados experimentales

Partiendo de unas condiciones de referencia de las variables del proceso, establecidas según la experiencia previa del grupo de investigación, se estudió el efecto de la radiación UV incidente, concentración de hierro y concentración de peróxido de hidrógeno en la velocidad de degradación de COD y velocidad de reacción del peróxido de hidrógeno. Además, se estudió la evolución del oxígeno disuelto como un indicador de la eficiencia en el consumo de peróxido de hidrógeno. En la Tabla 4.7 pueden encontrarse todos los experimentos realizados en el 'raceway' y simulador solar.

Tabla 4.7. Condiciones experimentales para todos los ensayos.

[Fe ²⁺] ₀ , mM	[H ₂ O ₂] ₀ , mM	[COD] ₀ , mM	I, W m ⁻²	Uso
0.089	35.3	8.33	32	I
0.14	35.3	8.33	32	V
0.178	35.3	8.33	32	I
0.267	35.3	8.33	32	I
0.35	35.3	8.33	32	I
0.44	35.3	8.33	32	I
0.35	8.82	8.33	32	I
0.35	13.23	8.33	32	I
0.35	17.64	8.33	32	V
0.35	26.47	8.33	32	I
0.35	44.1	8.33	32	I
0.35	35.3	4.16	32	I

0.35	35.3	8.33	32	V
0.35	35.3	12.5	32	I
0.35	35.3	16.16	32	I
0.35	35.3	20.83	32	V
0.35	35.3	25	32	I
0.35	35.3	8.33	13	I
0.35	35.3	8.33	19	V
0.35	35.3	8.33	46	I

I: datos usados para identificación; V: datos usados para validación

IV.2.1.1.1. Efecto de las variables de proceso en la cinética de degradación de materia orgánica

La irradiancia UV se varió desde los 13 a los 46 W m⁻². La velocidad de mineralización aumentó con la radiación UV. Por ejemplo, tras 60 min de tratamiento, la cantidad de COD eliminada al aplicar 13 W m⁻² de irradiancia fue de 3.33 mM, sin embargo, al aplicar 46 W m⁻² este valor ascendió hasta los 5.4 mM. Parece que existe un incremento lineal de la velocidad de mineralización con la irradiancia, tal y como muestra la Figura 4.19.

La serie experimental a distintas irradiancias se llevó a cabo bajo una concentración de catalizador fija, 0.36 mM, y estos resultados indican que dicha concentración juega un papel fundamental en la generación de radicales. Debido a ello, la concentración de hierro se varió la concentración de hierro desde 0.09 mM hasta 0.45 mM, manteniendo el resto de variables en sus valores de referencia (32 W m⁻² de irradiancia, 8 mM de COD y 35 mM de peróxido de hidrógeno). La velocidad de eliminación de COD aumentó con la concentración de hierro hasta alcanzar un máximo que se corresponde con 0.38 mM (Figura 4.20).

En la serie experimental de peróxido de hidrógeno se adoptaron los siguientes valores: 9, 13, 18, 26, 35 y 44 mM, manteniendo el resto de variables en sus valores de referencia (32 W m⁻² de irradiancia, 8 mM de COD y 0.36 mM de Fe). Como puede verse en la Figura 4.21, la mineralización aumentó con la concentración inicial de peróxido de hidrógeno aunque, una vez alcanzados los valores más altos, se observa claramente un efecto de saturación.

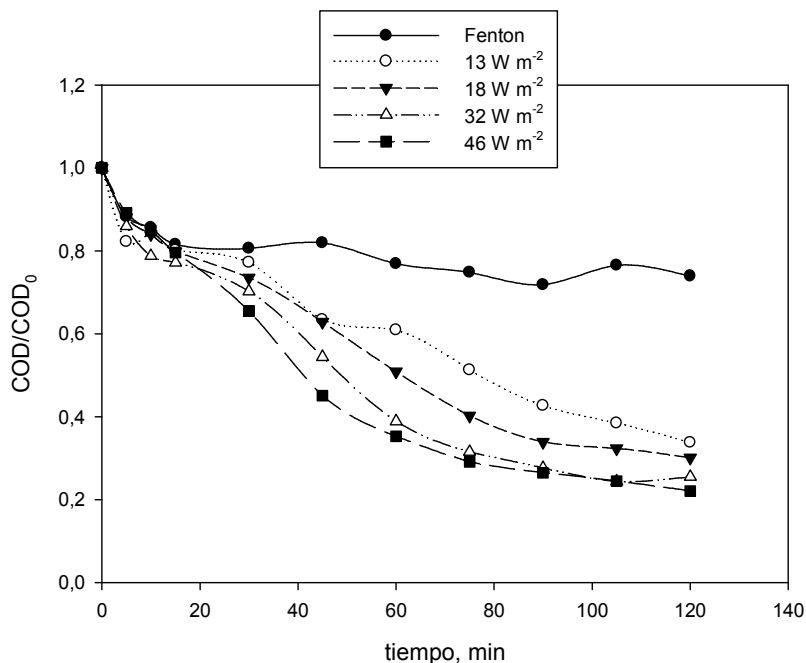


Figura 4.19. Perfiles de degradación de COD para la serie experimental donde se varió la irradiancia.

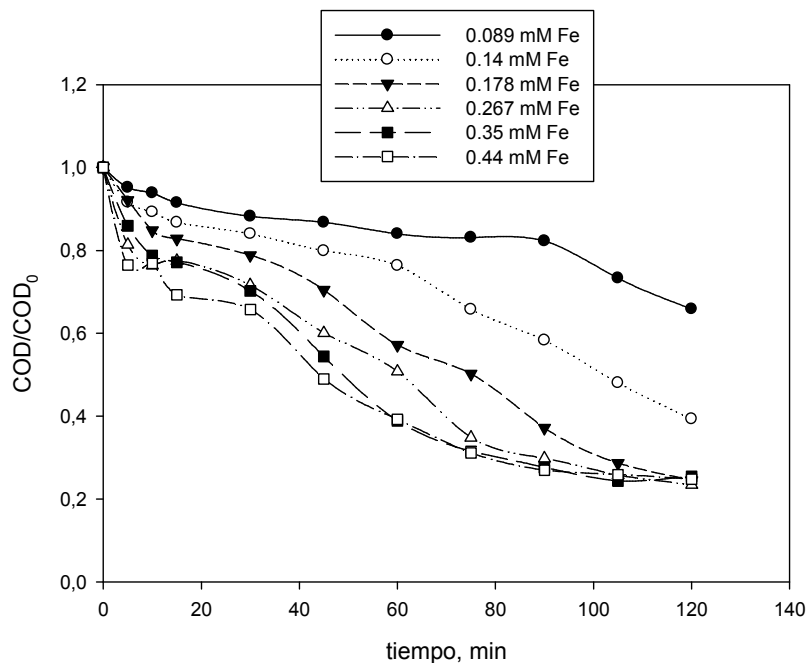


Figura 4.20. Perfiles de degradación de COD para la serie experimental donde se varió la concentración de hierro.

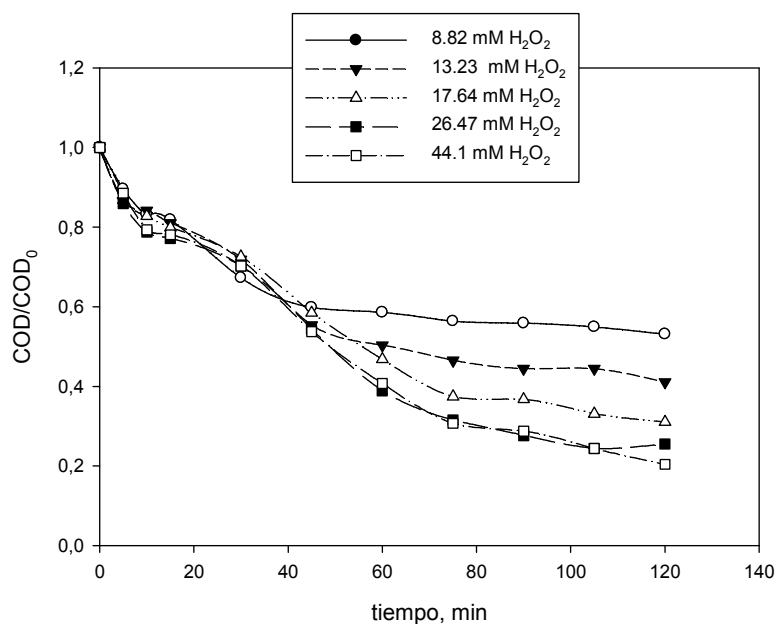


Figura 4.21. Perfiles de degradación de COD para la serie experimental donde se varió la concentración de peróxido de hidrógeno.

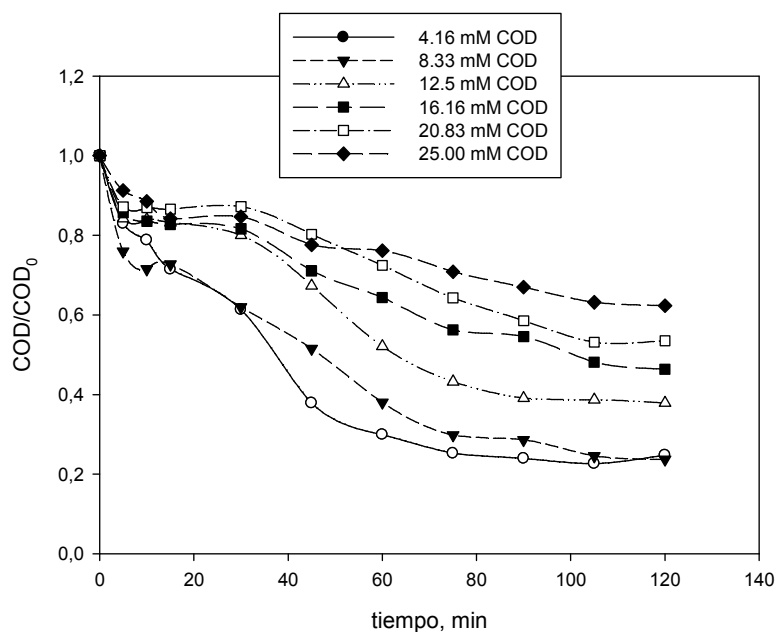


Figura 4.22. Perfiles de mineralización para la serie experimental donde se varió la concentración de COD.

En relación a la influencia de la concentración de COD en la velocidad de mineralización, al aumentar la concentración de COD se produce un aumento de la velocidad de eliminación de esta misma variable. Este hecho puede justificarse puesto que el número de reacciones entre radicales (concentración constante motivada por las concentraciones fijas de hierro y catalizador así como por una irradiancia constante) y materia orgánica es mayor. Sin embargo, se observó que la generación de

radicales se convirtió en la etapa limitante del proceso para las mayores concentraciones de COD (Figura 4.22).

IV.2.1.1.2. Efecto de las variables del proceso sobre la velocidad de reacción del peróxido de hidrógeno

Un aumento de la irradiancia supone un aumento de la velocidad de consumo de peróxido de hidrógeno hasta alcanzar un valor de saturación por encima de los 32 W m^{-2} (Figura 4.23). A este valor de irradiancia (o superior), todo el hierro presente en disolución es fotoactivado; según los cálculos basados en la absorptividad molar de las disoluciones de Fe(III) (Rodríguez y col., 2005) y los 5 cm de paso óptico utilizados. La aplicación de la ley de Lambert-Beer da una absorción mayor al 99% para 32 W m^{-2} de irradiancia y 0.36 mM de concentración de hierro.

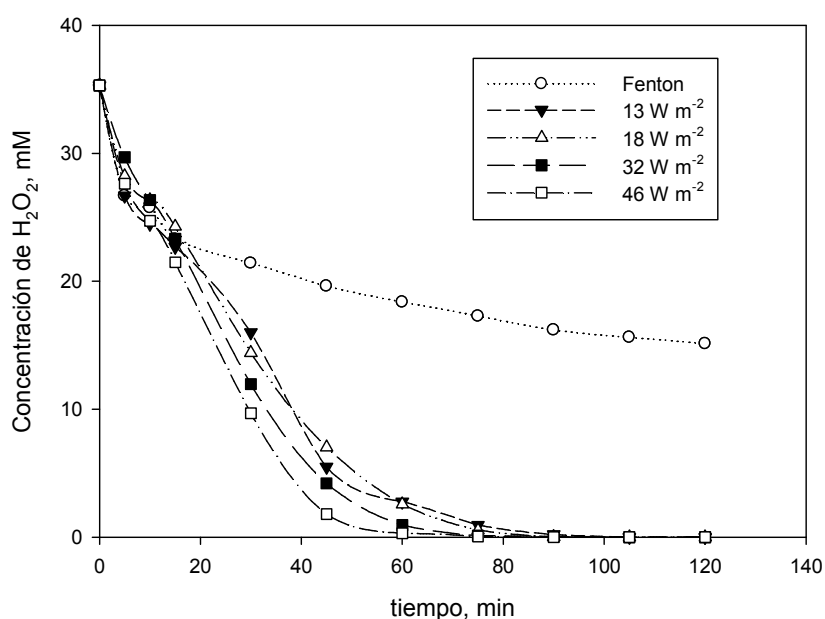


Figura 4.23. Evolución de la concentración de H_2O_2 para la serie experimental donde se varió la irradiancia.

En relación a la concentración de catalizador, los perfiles de concentración de peróxido de hidrógeno mostraron velocidades más altas de descomposición al aumentar la concentración de hierro. Los resultados apuntan a que una concentración de hierro alrededor 0.36 mM es la adecuada para las condiciones usadas (Figura 4.24).

Por otra parte, la descomposición del peróxido de hidrógeno aumentó con la concentración de peróxido de hidrógeno, tal y como puede verse en la Figura 4.25. Para una concentración dada de catalizador y una irradiancia fija, la reacción del peróxido para formar el radical hidroxilo es independiente de la concentración inicial si está en exceso. El exceso de peróxido de hidrógeno aumenta las probabilidades de que este reaccione con radicales, favoreciendo por tanto la formación de oxígeno.

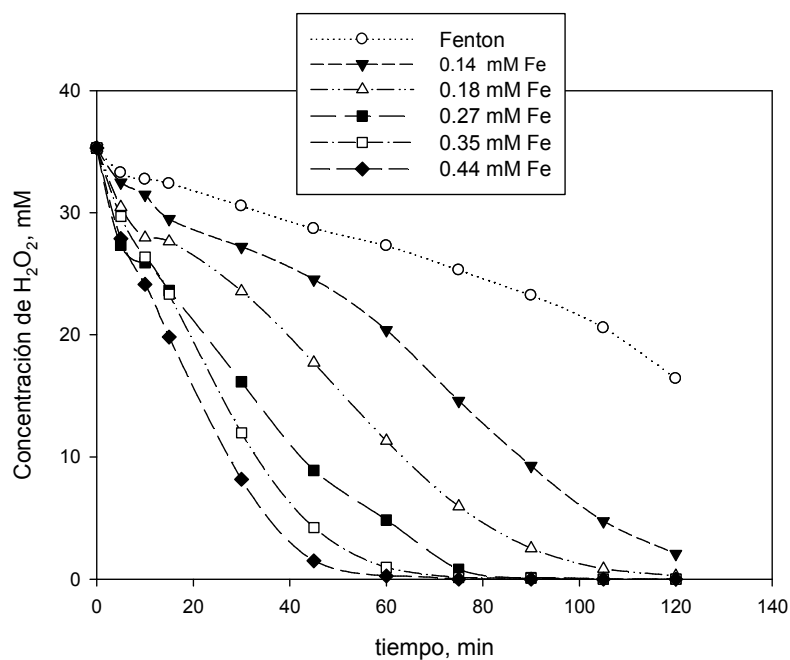


Figura 4.24. Evolución de la concentración de H_2O_2 para la serie experimental donde se varió la concentración de hierro.

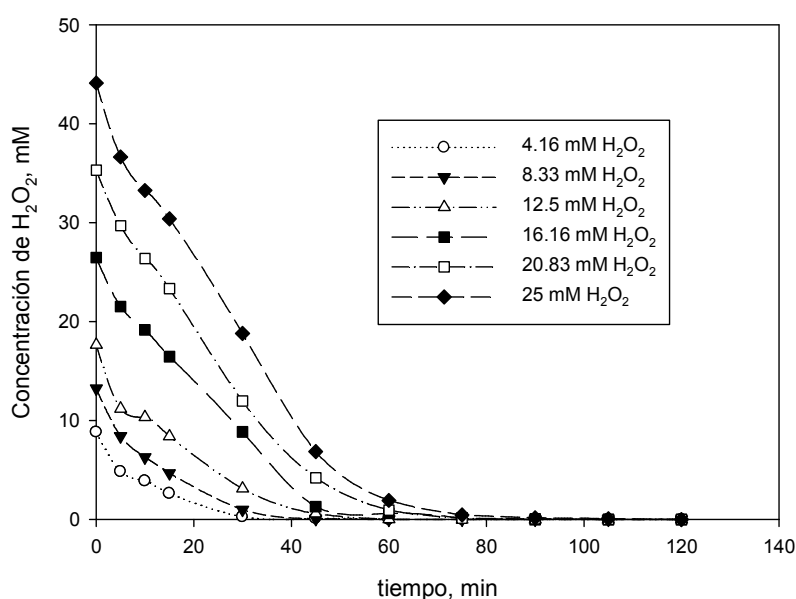


Figura 4.25. Evolución de la concentración de H_2O_2 para la serie experimental donde se varió la concentración de peróxido de hidrógeno.

Finalmente, el peróxido de hidrógeno fue consumido de forma más rápida al disminuir la concentración de COD (Figura 4.26).

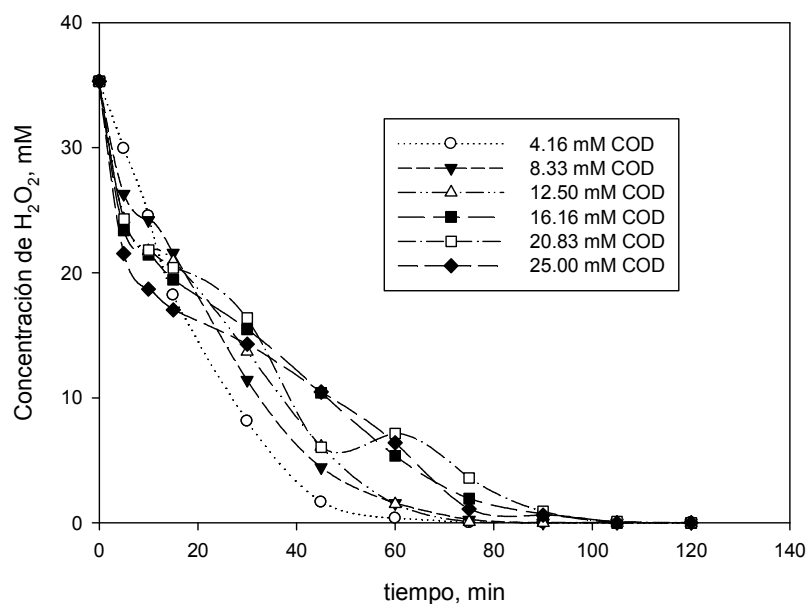


Figura 4.26. Evolución de la concentración de H_2O_2 para la serie experimental donde se varió la concentración de COD.

IV.2.1.2. Modelado del proceso foto-Fenton

En relación al proceso de modelado del tratamiento foto-Fenton, en primer lugar se estableció que el proceso de oxidación estaría representado por cuatro grupos principales de reacciones:

- El ciclo del hierro del tratamiento foto-Fenton.
- La generación/consumo de oxígeno disuelto como consecuencia de las reacciones que tienen lugar durante el proceso.
- La oxidación de la materia orgánica original así como de los intermedios formados.
- La mineralización final que completa el tratamiento (generación de CO_2).

El modelo propuesto asume nueve reacciones y ocho componentes o estados, siendo estos las dos especies de hierro que intervienen en el proceso, Fe(II) y Fe(III); el peróxido de hidrógeno, H_2O_2 ; los radicales formados a partir del peróxido, cualquiera que sea su forma, R; el oxígeno disuelto, O_2 y tres estados de la materia orgánica, dos tipos de compuestos orgánicos parcialmente oxidados además del compuesto original

presente al comienzo de la reacción, llamados MX_1 , MX_2 y M , respectivamente. La suma de las concentraciones de estos compuestos será la responsable del valor de COD predicho. Una vez el foto-Fenton es iniciado, el carbono orgánico medido es el balance de materia de las especies que contienen carbono, es decir, el carbono orgánico que no ha reaccionado, la materia orgánica parcialmente oxidada y las especies inertes que tienen tiempos de mineralización demasiado elevados o que no pueden ser mineralizadas mediante este proceso. Nótese que este último tipo no está considerado directamente como un componente del modelo de forma que, la parte no mineralizable del agua problema, debe permanecer en forma de MX_2 mediante la propia calibración del modelo. El esquema global de reacción y las ecuaciones cinéticas propuestas están representadas en la Figura 4.27 y Tabla 4.8, respectivamente. En relación a la luz disponible, I , ésta se ha considerado como otra variable más en la cinética, puesto que se trata de un factor necesario en el proceso. Por otra parte, el ciclo foto-Fenton está representado por el mínimo número de reacciones posibles para simular el comportamiento catalítico de las especies de hierro (Reac. 1 y 2).

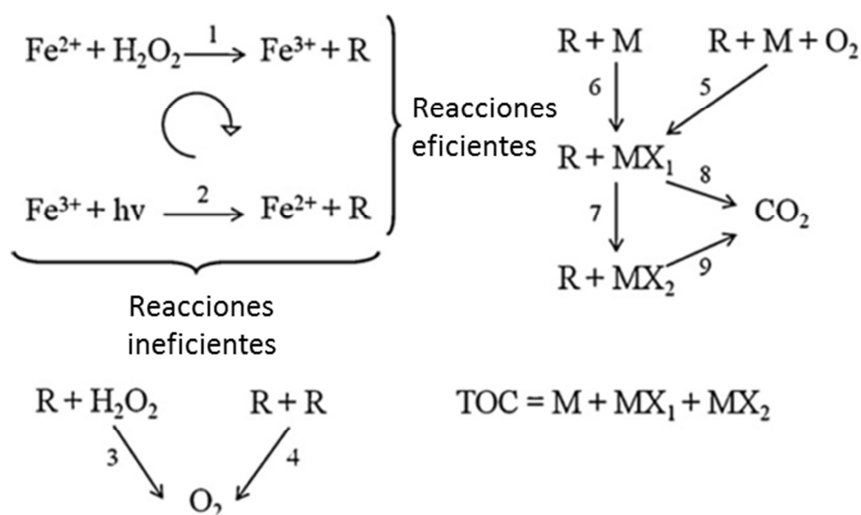


Figura 4.27. Esquema de reacción propuesto.

El modelo asume la presencia de compuestos parcialmente oxidados antes de que se alcance la mineralización completa, es decir, que se libere CO_2 del proceso. En el esquema propuesto se ha asumido que existe consumo de radicales en cualquier etapa relacionada con la oxidación/mineralización. Los radicales formados en las dos primeras reacciones pueden seguir una ruta eficiente, reaccionando con la materia orgánica, o pueden perderse por su participación en reacciones ineficientes, interaccionando con el peróxido de hidrógeno o entre ellos, para la generación de oxígeno disuelto (Reac. 3 y 4, respectivamente). El resto de reacciones están relacionadas con la oxidación o formación de intermedios (Reac. 5 a 7) y la

mineralización de los intermedios (Reac. 8 y 9). De igual forma, el consumo directo de oxígeno debido a la formación del primer tipo de intermedio está considerado en la Reac. 5, siguiendo el conocido como mecanismo Dorfman (Dorfman y col., 1962).

Tabla 4.8. Cinética propuesta del modelo.

Ecuación cinética	
$r_1 = k_1 \cdot [Fe^{2+}] \cdot [H_2O_2]$	(Ec. 4.15)
$r_2 = k_2 \cdot [Fe^{3+}] \cdot [I]$	(Ec. 4.16)
$r_3 = k_3 \cdot [R] \cdot [H_2O_2]$	(Ec. 4.17)
$r_4 = k_4 \cdot [R] \cdot [R]$	(Ec. 4.18)
$r_5 = k_5 \cdot [M] \cdot [R] \cdot [O_2]$	(Ec. 4.19)
$r_6 = k_6 \cdot [M] \cdot [R]$	(Ec. 4.20)
$r_7 = k_7 \cdot [MX_1] \cdot [R]$	(Ec. 4.21)
$r_8 = k_8 \cdot [MX_1] \cdot [R]$	(Ec. 4.22)
$r_9 = k_9 \cdot [MX_2] \cdot [R]$	(Ec. 4.23)

El modelo dinámico propuesto del tratamiento foto-Fenton se basa en balances de materia a los componentes más relevantes del modelo y está preparado para la operación por lotes. Las ecuaciones correspondientes a los diferentes balances de materia se presentan en la Tabla 4.9. El coeficiente global de transferencia de materia gas-líquido, K_La también está considerado en el modelo y fue obtenido experimentalmente por el método dinámico resultando en un valor de 2.7 h^{-1} .

Los tres coeficientes estequiométricos (g_1 , g_2 y c_1), relacionados con el balance al oxígeno disuelto, junto con las nueve constantes cinéticas de las reacciones consideradas en el esquema, conforman los parámetros del modelo que deben ser calibrados siguiendo el procedimiento explicado en el capítulo de materiales y métodos. En la Tabla 4.7 se presentan todos los ensayos llevados a cabo para este proceso, incluyendo si el mismo ha sido utilizado para la identificación o la validación.

Por tanto, como se ha visto hasta ahora, en este trabajo se planteó una solución intermedia entre los modelos físicos y estadísticos, recurriendo a un modelo semiempírico que fuese capaz de proporcionar cierta información sobre el proceso. Así, haciendo uso de ecuaciones con sentido físico pero utilizando un número limitado de reacciones, se buscó que el ajuste del modelo fuese asequible desde el punto de vista de la resolución numérica. A su vez, se siguió la estructura de reacciones

propuesta por Kang y col., 2002 pero sin considerar implícitamente las interacciones entre los intermedios de reacción generados y los distintos estados del hierro. Además, el proceso incluyó de forma consistente la influencia de las reacciones inorgánicas sobre el proceso global, especialmente en la parte referente al oxígeno disuelto. Otro aspecto destacable es la utilización de parámetros globales como, por ejemplo, la consideración de un único tipo de radicales, diferenciándose así de los trabajos basados en primeros principios. Por otra parte, la necesidad de fraccionar el COD también fue considerada para mejorar la predicción de este parámetro. Dicho fraccionamiento, es decir, el número de especies que comparten una reactividad similar, es un elemento clave del modelo. De hecho, el modelo propuesto fue comparado con otros esquemas de reacción utilizando el principio de parsimonia, que deber ser siempre tenido en cuenta en los trabajos de desarrollo de modelos. La navaja de Ockham o principio de parsimonia (*lex parsimoniae*), es un principio metodológico atribuido a Guillermo de Ockham (1280-1349), según el cual, «en igualdad de condiciones, la explicación más sencilla suele ser la correcta». Esto implica que, cuando dos teorías en igualdad de condiciones obtienen los mismos resultados, la teoría más simple tiene más probabilidades de ser correcta que la compleja. En este caso, la inclusión de cinco intermedios de oxidación no mejoró la capacidad predictiva del modelo, incrementado el número de parámetros a estimar. Por el contrario, la utilización de un número menor de estados de oxidación empeora considerablemente la capacidad predictiva del modelo.

Tabla 4.9. Balances de materia a los distintos componentes del modelo.

Balances de materia	
$\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = -r_1 + r_2$	(Ec. 24)
$\frac{d[Fe^{3+}]}{dt} = r_1 - r_2$	(Ec. 25)
$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -r_1 - r_3$	(Ec. 26)
$\frac{d[R]}{dt} = r_1 + r_2 - r_3 - 2 \cdot r_4 - r_5 - r_6 - r_7 - r_8 - r_9$	(Ec. 27)
$\frac{d[M]}{dt} = -r_5 - r_6$	(Ec. 28)
$\frac{d[MX_1]}{dt} = r_5 + r_6 - r_7 - r_8$	(Ec. 29)

$$\frac{d[MX_2]}{dt} = r_7 - r_9 \quad (\text{Ec. 30})$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = g_1 \cdot r_3 + g_2 \cdot r_4 - c_1 \cdot r_5 + K_L a \cdot (O_2^* - O_2) \quad (\text{Ec. 31})$$

Los resultados del ajuste del modelo se muestran en la Tabla 4.10, donde aparecen los valores obtenidos de las distintas constantes cinéticas así como los de los coeficientes estequiométricos, todos ellos con sus correspondientes errores. Dichos errores fueron estimados implementando un procedimiento Monte Carlo a partir de la perturbación aleatoria de los valores experimentales de las series de datos de validación, siempre teniendo en cuenta el error en la medida de cada variable. Utilizando como parámetros iniciales los valores obtenidos tras el proceso de identificación, se llevó a cabo una nueva optimización de las constantes cinéticas y los coeficientes estequiométricos que permitió obtener la desviación estándar media de cada uno de ellos.

En relación a los valores obtenidos para las distintas constantes cinéticas, pueden destacarse ciertos aspectos. En primer lugar, el valor más alto corresponde a la Reac. 4, que representa la reacción entre radicales, hecho que concuerda con los datos publicados en otros trabajos que contienen una descripción detallada de la química inorgánica relacionada con este proceso (Kusic y col., 2006) (Ortiz de la Plata y col., 2010a). De hecho, estos artículos de investigación reportan valores cercanos a $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para la reacción entre dos radicales hidroxilo habiendo obtenido ambas publicaciones los datos cinéticos del mismo trabajo (Buxton y col., 1988). Por tanto, el valor de k_4 dado en la Tabla 4.10 puede considerarse un valor coherente a pesar de la utilización de un modelo general semiempírico. Las etapas controlantes del proceso son las reacciones implicadas en el ciclo foto-Fenton, como muestran los valores de las constantes k_1 y k_2 . Los valores bibliográficos para las reacciones del Fenton térmico son $63 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $0.002 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para la interacción del Fe(II) y el Fe(III) con el peróxido de hidrógeno, respectivamente. La mejora del proceso debida a la luz UV permite aumentar el valor de la segunda reacción hasta alcanzar una diferencia de tres órdenes de magnitud entre ambas reacciones. En este caso, considerando el uso directo del valor de irradiancia en la expresión cinética, se obtiene una diferencia de dos órdenes de magnitud, hecho que también puede considerarse consistente respecto a la información publicada. Del mismo modo, la Reac. 5, que contempla la oxidación inicial de la materia orgánica en presencia de oxígeno, presenta una constante cinética mayor que la de la Reac. 6, donde solo intervienen los radicales. Por último, las etapas

de mineralización final presentan velocidades menores que las etapas de oxidación, hecho que también ha sido previamente evidenciado.

Tabla 4.10. Resultados de la calibración del modelo.

Constantes cinéticas, $\text{mM}^{-1}\text{h}^{-1}$								
k_1	k_2^*	k_3	k_4	k_5^*	k_6	k_7	k_8	k_9
8.81 ± 0.70	5.63 ± 0.90	75.8 ± 11	42798 ± 5	2643 ± 20	257 ± 40	2865 ± 33	271 ± 30	107 ± 11
Coeficientes estequiométricos								
g_1			g_2			C_1		
0.75 ± 0.16			0.47 ± 0.07			0.10 ± 0.04		

k_2 : $\text{m}^2 \text{mM}^{-1} \text{h}^{-1} \text{W}^{-1}$; k_5 : $\text{mM}^{-2} \text{h}^{-1}$

A modo de ejemplo de los resultados obtenidos con el modelo, a continuación se presentan cinco Figuras donde se comparan los valores predichos frente a las medidas experimentales para tres ensayos de validación (Figuras 4.28-4.30) y dos ensayos de identificación (Figuras 4.31 y 4.32).

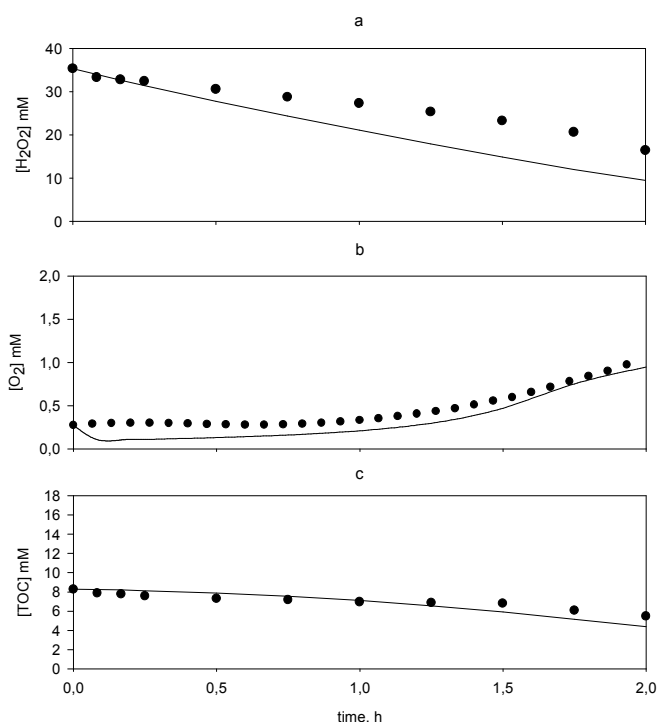


Figura 4.28. Perfiles experimental (puntos) y simulado (líneas) para el experimento desarrollado con las siguientes condiciones iniciales: 0.14 mM Fe; 35.3 mM H_2O_2 ; 8.33 mM COD y 32 W m^{-2} de irradiancia.

Así, la Figura 4.28 muestra el desarrollo del modelo cuando la concentración de hierro (0.14 mM) es menor que la de las condiciones más utilizadas (0.35 mM Fe, 35.3 mM H_2O_2 , 8.33 mM COD y 32 W m^{-2}) mientras que la Figura 4.32 muestra un ensayo para una concentración mayor (0.44 mM). La Figura 4.29 presenta un experimento llevado a cabo con una irradiancia menor (19 W m^{-2}) respecto al valor base, mientras que la Figura 4.31 muestra una mayor (46 W m^{-2}). En la Figura 4.30 se muestra un experimento donde la concentración inicial de peróxido de hidrógeno es más baja (8.82 mM) que la de las condiciones más aplicadas.

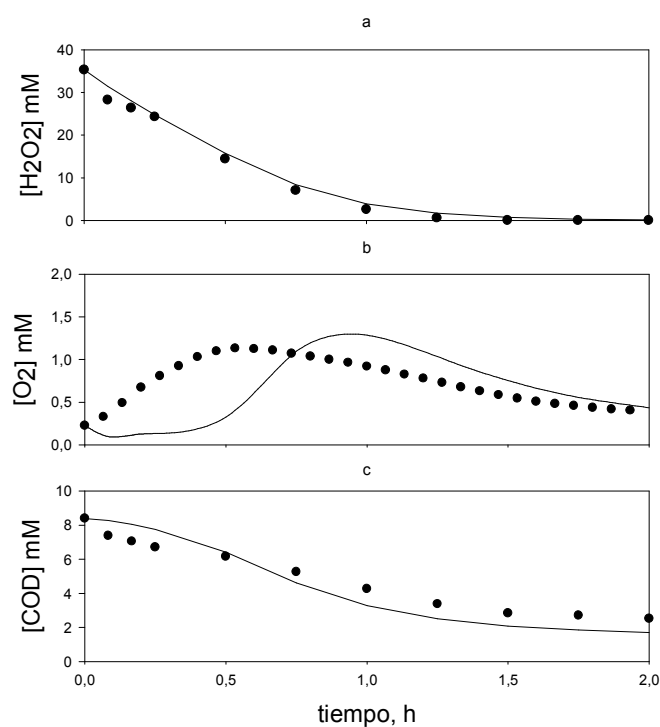


Figura 4.29. Perfiles experimental (puntos) y simulado (líneas) para el experimento desarrollado con las siguientes condiciones iniciales: 0.35 mM Fe; 35.3 mM H_2O_2 ; 8.33 mM COD y 19 W m^{-2} de irradiancia.

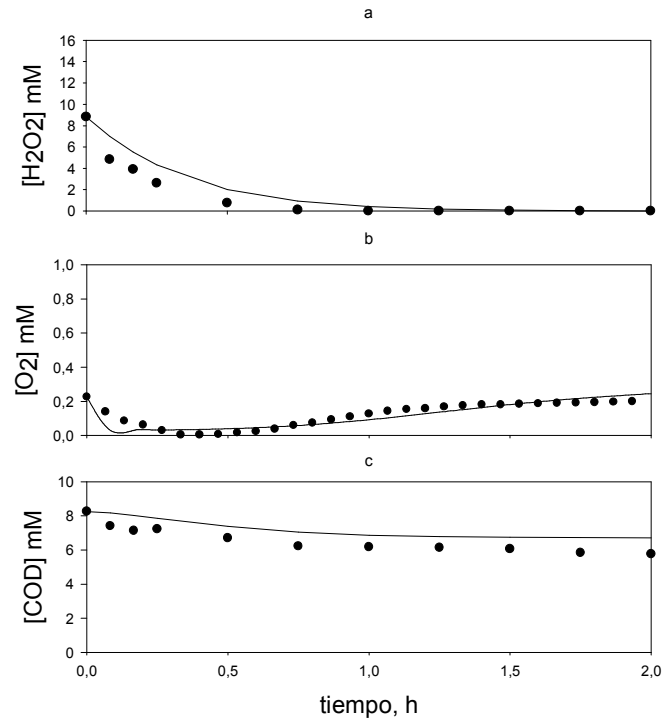


Figura 4.30. Perfiles experimental (puntos) y simulado (líneas) para el experimento desarrollado con las siguientes condiciones iniciales: 0.35 mM Fe; 8.82 mM H_2O_2 ; 8.33 mM COD y 32 W m^{-2} de irradiancia.

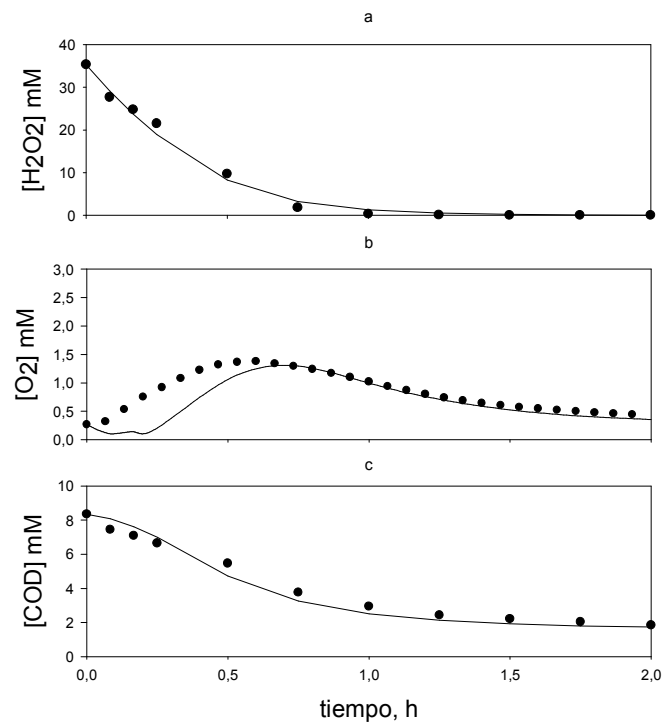


Figura 4.31. Perfiles experimental (puntos) y simulado (líneas) para el experimento desarrollado con las siguientes condiciones iniciales: 0.35 mM Fe; 8.82 mM H_2O_2 ; 8.33 mM COD y 46 W m^{-2} de irradiancia.

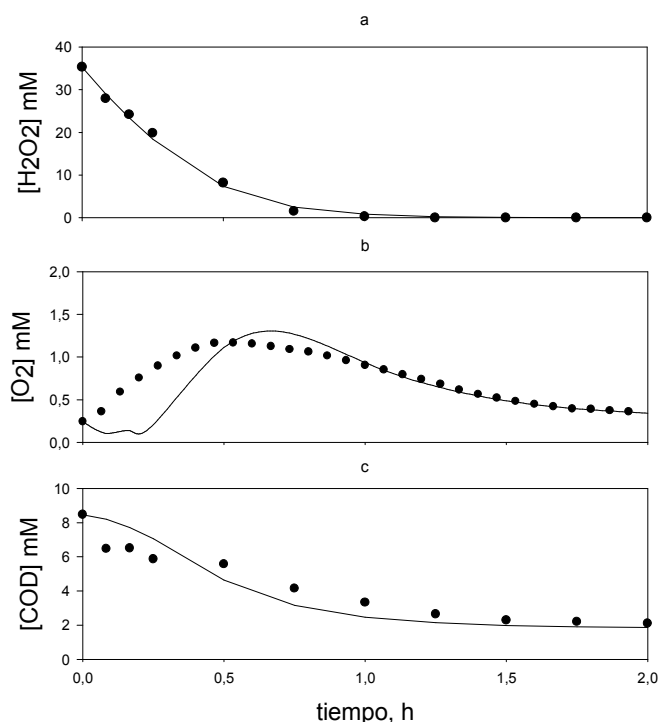


Figura 4.32. Perfiles experimental (puntos) y simulado (líneas) para el experimento desarrollado con las siguientes condiciones iniciales: 0.44 mM Fe; 8.82 mM H₂O₂; 8.33 mM COD y 32 W m⁻² de irradiancia

Como puede observarse, en general, la predicción del modelo para la degradación de COD y H₂O₂ es alta, obteniéndose resultados más que aceptables dentro de los rangos estudiados. Sin embargo, la simulación de las curvas de oxígeno disuelto resulta defectuosa bajo ciertas condiciones. Muestra de ello son los resultados presentados en la Figura 4.29, que ilustra el experimento llevado a cabo a 19 W m⁻². Se observa claramente un ligero retraso del perfil obtenido mediante el modelo respecto a los puntos experimentales, aunque el valor máximo estimado sí se corresponde con la observación experimental. Debe tenerse en cuenta que el máximo de la curva de oxígeno disuelto proporciona información importante del proceso, puesto que se trata del tiempo de reacción en el que se alcanza la mayor disponibilidad de especies radicalarias. Cuando el sistema funciona bajo limitación de peróxido de hidrógeno, la mayor parte del oxígeno disuelto del sistema es consumido por las primeras etapas de oxidación, observándose una disminución pronunciada de la concentración de oxígeno. Este fenómeno sí es predicho adecuadamente por el modelo, como puede consultarse en la Figura 4.30.

Tras la comprobación de que los valores de las distintas constantes cinéticas eran coherentes y validar sus predicciones a escala laboratorio mediante simulador solar, se procedió a la comprobación de su comportamiento a escala planta piloto en un reactor con colectores tipo CPC situada en exterior. Para ello, se llevó a cabo la

descontaminación de un agua contaminada con una mezcla de 5 plaguicidas comerciales, con una concentración inicial de COD de 4 mM, simulando unas condiciones experimentales próximas al tratamiento real de aguas tóxicas. En la Figura 4.33 se presentan los resultados de este experimento. Debido a las ligeras variaciones encontradas en los niveles de irradiancia y temperatura encontradas durante el experimento se decidió la utilización de valores medios de estas variables, siendo estos 17 W m^{-2} y 30°C , respectivamente. El coeficiente global de transferencia de materia gas-líquido fue igualmente determinado experimentalmente mediante el método dinámico, resultando en un valor de 0.84 h^{-1} , siendo este dato el utilizado en el correspondiente balance de materia para el oxígeno disuelto. Puesto que se observó una precipitación de hierro durante el ensayo, se incluyó un término adicional en el balance de materia correspondiente. Como puede verse en la Figura 4.33d, este fenómeno está perfectamente descrito por el modelo.

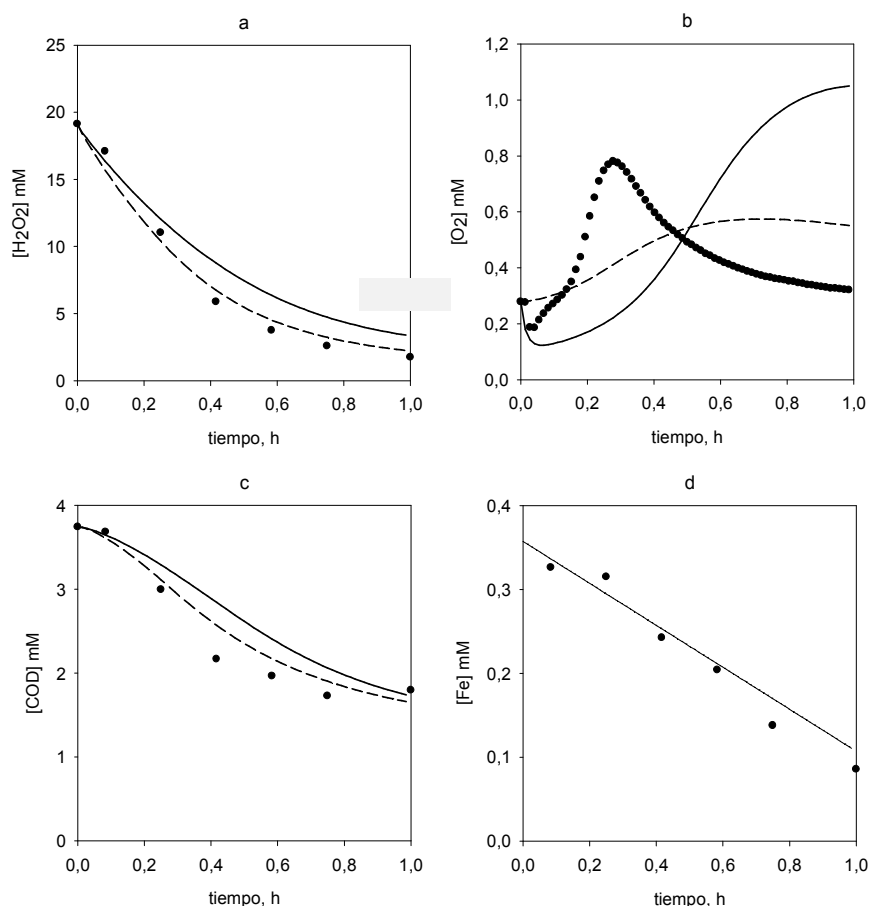


Figura 4.33. Perfiles para los experimentos en planta piloto: (a) consumo de peróxido de hidrógeno; (b) concentración de oxígeno disuelto; (c) eliminación de COD y (d) concentración total de hierro. Valores experimentales (puntos), calibración con paracetamol (líneas), recalibración para la mezcla de plaguicidas (líneas con guiones).

Otro hecho destacable de este experimento a escala planta piloto en exterior, es la proximidad de los perfiles de consumo de peróxido de hidrógeno y mineralización de COD de los datos experimentales cuando la simulación es llevada a cabo para los valores de las constantes cinéticas presentados en la Tabla 4.10, es decir, cuando éstos son calibrados con paracetamol como contaminante modelo. Una posible razón para estos resultados es que la estructura del modelo propuesto posee suficientes grados de libertad para conseguir un ajuste adecuado. Además, debe tenerse en cuenta que la reactividad del peróxido de hidrógeno está fuertemente determinada por las condiciones iniciales de catalizador, luz UV disponible, la relación reactivo/catalizador y la concentración inicial de COD, más que por la naturaleza química de la materia orgánica o el número de especies presentes.

En relación con los perfiles de oxígeno disuelto, Figura 4.33b, el modelo falla en la predicción del máximo, que está sobrestimado y presenta un retardo. En este caso, las propiedades químicas de la materia orgánica, con un fraccionamiento completamente diferente en términos de reactividad de sus intermedios generados si los comparamos con el estudio del paracetamol, puede ser la razón de la discrepancia. El estado de oxidación medio del paracetamol es -0.18 mientras que para la mezcla de plaguicidas es -0.25. De hecho, el ajuste mejorado una vez que el modelo es recalibrado todavía muestra la misma tendencia, lo que sugiere que, cuando la descontaminación es llevada a cabo para un contaminante o mezcla de contaminantes totalmente distinta al original, es necesario llevar a cabo una calibración completa del modelo. Aun así, el modelo sigue siendo capaz de mostrar los principales factores experimentales del proceso foto-Fenton dentro del rango de las variables estudiadas.

El modelo puede también ser utilizado con propósitos de simulación mostrando el comportamiento de una planta foto-Fenton a diferentes condiciones ambientales u operacionales. Muestra de ello es la Figura 4.34, que ilustra las variaciones de los diferentes perfiles de COD, H_2O_2 y oxígeno disuelto para diferentes niveles de irradiancia (variable medioambiental) y concentración inicial de peróxido de hidrógeno (variable operativa) cuando se mantienen fijas tanto la concentración inicial de COD como la concentración de catalizador. Una dosis inadecuada de reactivo lleva a un consumo ineficiente del mismo, tal y como queda reflejado por la elevada velocidad de generación de oxígeno. Por tanto, es necesaria la adición de una dosis de reactivo más pequeña que permita un uso más eficiente del oxidante. Por el contrario, el uso de una concentración inicial insuficiente de reactivo para la degradación de un COD dado, también se refleja en el perfil de oxígeno, mostrando una evolución plana o de disminución, dependiendo del caso. En relación a las variaciones de irradiancia respecto a una relación oxidante/COD fija, se observa una menor separación de las

curvas de oxígeno disuelto, si bien existe un desplazamiento del pico de las curvas de forma que, a irradiancias más altas dicho máximo se adelanta respecto a las irradiancias más bajas, aunque con magnitudes similares. La aceleración de la reactividad del sistema como consecuencia del incremento de la irradiancia es a su vez ilustrada por las curvas de consumo de peróxido de hidrógeno que muestran pendientes más pronunciadas. Por otra parte, se ve como la concentración final de COD es la misma para todos los casos, mostrando la ventaja que puede proporcionar el modelo a la hora de detener el proceso a un determinado tiempo, cuando el modelo determine que se ha alcanzado la concentración de COD adecuada, hecho especialmente útil para el caso de un acoplamiento potencial con otro tratamiento.

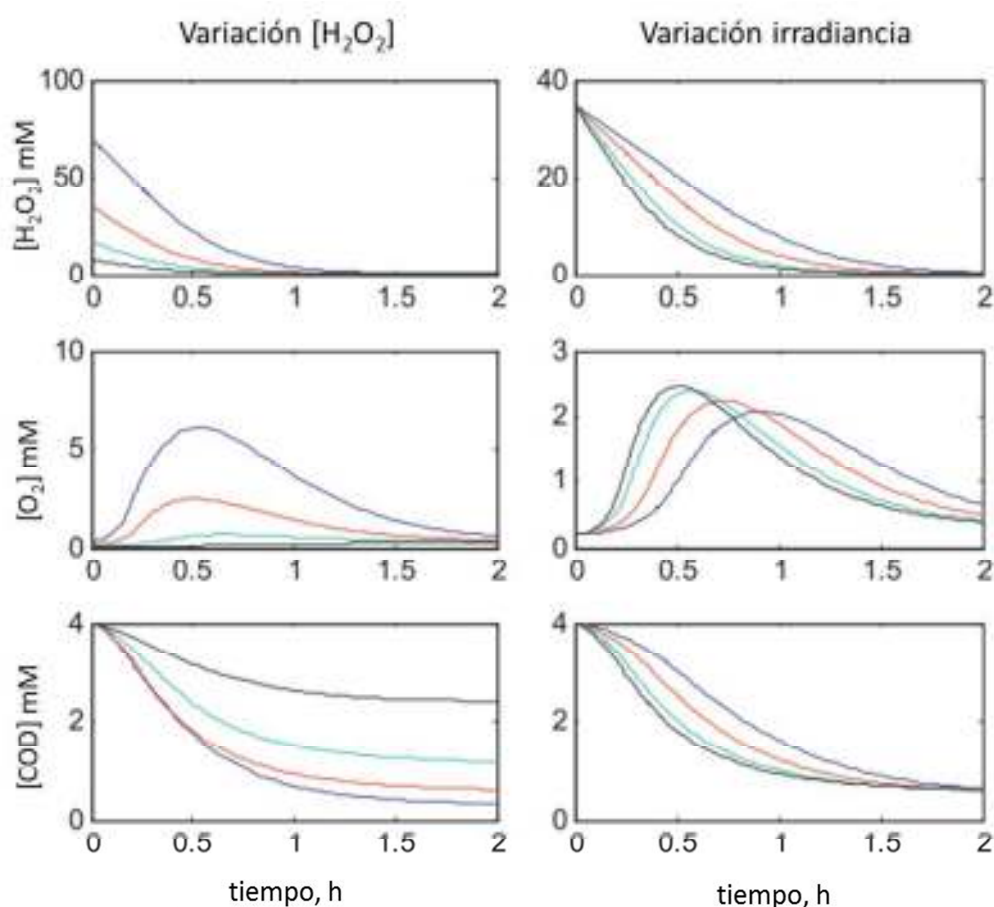


Figura 4.34. Estudio de simulación de los perfiles del foto-Fenton ante cambios en la concentración de peróxido de hidrógeno e irradiancia.

Por tanto, se ha demostrado que el modelo propuesto es válido para el seguimiento de las variables más importantes del proceso foto-Fenton, incluyendo el oxígeno disuelto. Sin embargo, el mismo presenta ciertas deficiencias que serán explicadas en los siguientes puntos de esta tesis. A partir de este punto, se trabajó en

la mejora del modelo con la intención de que éste sea aplicable al diseño de plantas y el control de procesos.

IV.2.2. Efecto de las variables ambientales en el escalado de plantas para el tratamiento foto-Fenton

En la utilización del modelado con propósitos de escalado y control, el efecto de las variables medioambientales es de suma importancia. Hay dos variables medioambientales que están directamente relacionadas con el desarrollo del proceso foto-Fenton: la radiación UV y la temperatura. Las variaciones en la intensidad de luz están habitualmente consideradas en los trabajos de modelado. Por el contrario, la mayoría de los modelos propuestos no tienen en cuenta la temperatura, a pesar de que su efecto sobre el proceso foto-Fenton es muy importante, siendo capaz de mejorar la velocidad de mineralización de un contaminante hasta en un 500% cuando es incrementada desde los 20°C a los 50°C (Gerjnak y col., 2006). Además, la mayoría de las referencias encontradas en bibliografía estudian la degradación de un compuesto determinado en lugar de la mineralización de todos los compuestos orgánicos, como por ejemplo la degradación del ácido fórmico (Farias y col., 2008) (Germán y col., 2007), del ácido p-clorobenzoico (Lee y Yoon, 2004) o la oxidación del imidacloprid (Zaror y col., 2008).

El siguiente objetivo de esta tesis fue incluir el efecto de estas dos variables ambientales en el modelo semiempírico anteriormente desarrollado, para predecir la capacidad de tratamiento anual de una planta, de forma que sea posible un dimensionado más preciso de las plantas industriales. Es más, la integración del modelo en el diseño de plantas para el tratamiento foto-Fenton proporciona una herramienta que permite, a partir de los datos experimentales llevados a cabo a escala laboratorio y/o planta piloto necesarios para la sintonización del modelo, escalar y evaluar la operación de dichas plantas en distintas localizaciones donde se den diferentes condiciones de radiación y temperatura. Así, en este trabajo, se utilizaron nuevamente disoluciones acuosas de paracetamol como agua modelo y se procedió a su descontaminación bajo distintas intensidades de luz UV global y temperaturas, comprendidas entre los 18 y 46 W m⁻² y los 15 y 35°C, valores de operación fácilmente alcanzables en el sureste español.

IV.2.2.1. Efecto de la temperatura y la radiación UV en el desarrollo del proceso foto-Fenton.

El efecto de la temperatura sobre el proceso foto-Fenton ya ha sido estudiado y, en general, temperaturas más altas siempre proporcionan un efecto beneficioso sobre la cinética (Torrades y col., 2003). Sin embargo, algunos autores han publicado que existe una temperatura máxima a partir de la cual la eficiencia del proceso decrece. Por ejemplo, Zapata y colaboradores explicaron que, para tratar una mezcla de plaguicidas comerciales, la temperatura óptima de operación está en el rango de 35-45°C puesto que, a los 50°C, se produce la precipitación del 50% de la concentración inicial de catalizador dentro de los 10 primeros minutos de tratamiento (Zapata y col., 2010b). Esto se justifica porque la precipitación del hierro depende de la temperatura y, temperaturas más altas de operación, provocan una pérdida más rápida y pronunciada (Krýsová y col., 2003). Otros autores también reportaron una pérdida de eficiencia alrededor de los 45°C y la relacionaron con un aumento de la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno, que puede considerarse especialmente importante cuando el sistema funciona con una dosis baja de oxidante o una relación materia orgánica/oxidante inadecuada (Torrades y col., 2003).

En este estudio, se llevó a cabo una batería de experimentos para la degradación de un agua contaminada con paracetamol, en simulador solar a diferentes temperaturas. Las temperaturas aplicadas (15, 25 y 35°C) se mantuvieron siempre por debajo de los 45°C para evitar la precipitación del hierro, puesto que el trabajo final de modelado, no está preparado para su predicción. De acuerdo con lo explicado anteriormente, se obtuvo una reducción del tiempo de iluminación necesario para alcanzar el mismo grado de mineralización al incrementar la temperatura, hablando siempre de experimentos llevado a cabo bajo el mismo nivel de irradiancia. Por ejemplo, en los ensayos donde la radiación UV se fijó en 18 W m^{-2} (Figura 4.35), el porcentaje de mineralización final fue siempre del 80%, sin embargo, los tiempos necesarios para alcanzar dicha mineralización fueron 90, 105 y 120 minutos para los experimentos llevados a cabo a 35, 25 y 15°C, respectivamente. La concentración inicial de peróxido de hidrógeno seleccionada fue el doble de la estequiométrica y, por tanto, el sistema funcionó siempre bajo exceso de radicales, lo que produjo una generación importante de oxígeno disuelto, como puede verse en la Figura 4.35. Así, la mejora del proceso de descontaminación puede atribuirse al efecto térmico sobre las reacciones, más que a la descomposición del peróxido de hidrógeno. El resto de series experimentales siguieron tendencias similares en relación al tiempo necesario para alcanzar la concentración final de COD y tiempo necesario para agotar el H_2O_2 en el medio de reacción. Independientemente de la temperatura, el grado máximo de

mineralización alcanzable fue del 80% y, por tanto, puede decirse que bajo las condiciones estudiadas, la temperatura no tiene efecto alguno sobre el porcentaje final de mineralización sino sobre su velocidad.

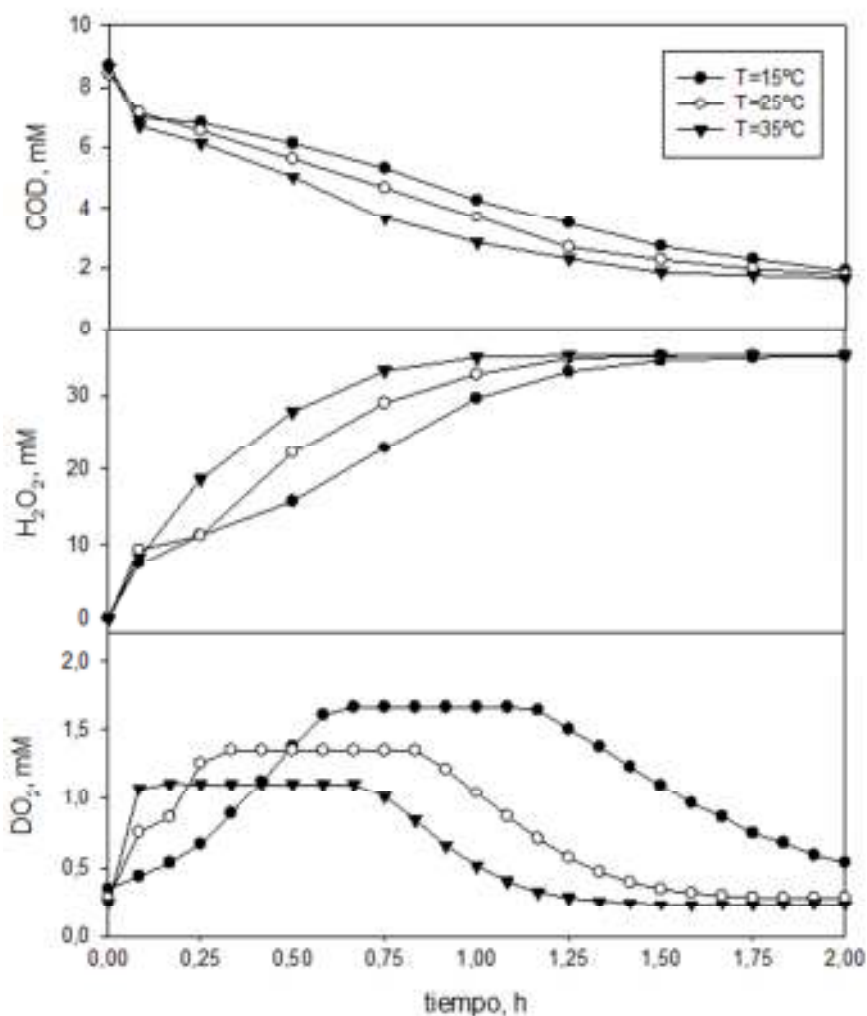


Figura 4.35. Perfiles de mineralización de COD, consumo de peróxido de hidrógeno y evolución de oxígeno disuelto para los experimentos llevados a cabo a 18 W m⁻² y distintas temperaturas.

Se puede obtener información adicional a partir de estos ensayos si sus datos son analizados como variaciones en el nivel de radiación UV para una temperatura dada. Como ocurrió anteriormente, un incremento de la radiación UV implica una velocidad de mineralización más alta, pero siempre alcanzando el mismo nivel de mineralización, tal y como puede verse en la Figura 4.36, donde están representados todos los experimentos llevados a cabo a 15°C. De igual forma, la velocidad de consumo de peróxido de hidrógeno es mayor al incrementar la irradiancia y, en el ensayo con la mayor intensidad de luz, la concentración de oxígeno disuelto aumenta antes. Se puede sospechar sobre un efecto de saturación a partir de los perfiles de

oxígeno disuelto, como muestra la proximidad de las curvas de los experimentos llevados a cabo a 32 y 46 W m^{-2} .

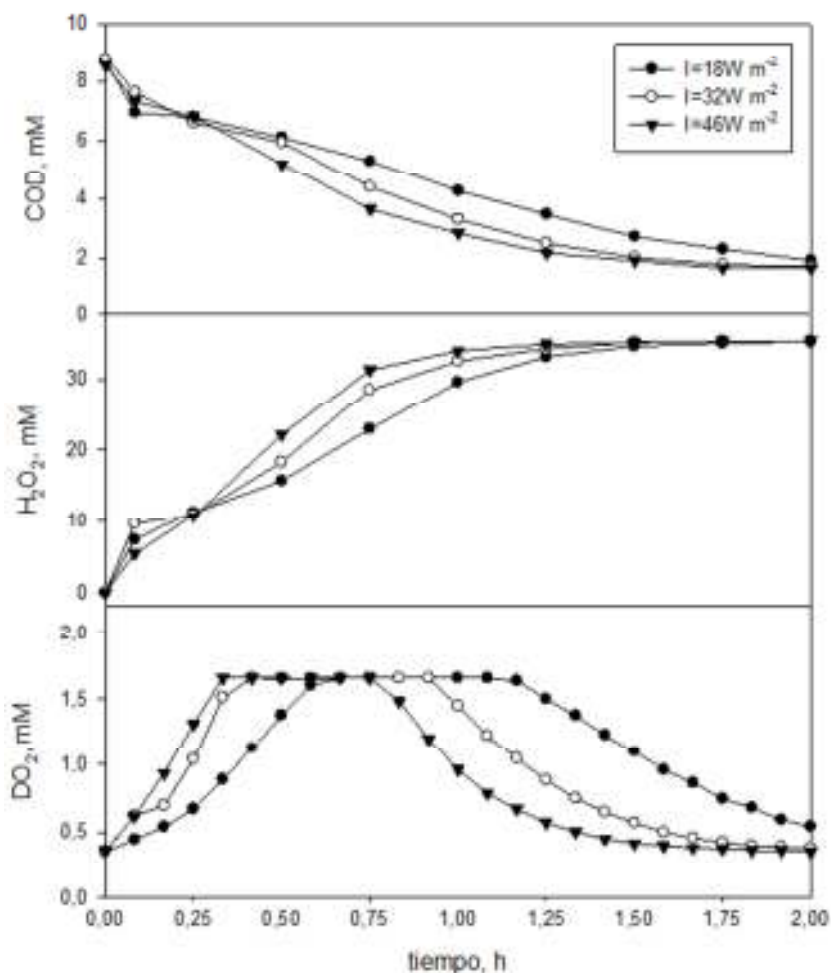


Figura 4.36. Perfiles de mineralización de COD, consumo de peróxido de hidrógeno y evolución de oxígeno disuelto para los experimentos llevados a cabo a 15°C y distintos niveles de radiación UV.

IV.2.2.2. Modelado del proceso foto-Fenton incluyendo el efecto de las variables ambientales.

Tal y como muestra la Figura 4.37, donde se proponen tres grupos de reacciones para representar el proceso foto-Fenton, se vuelve a utilizar un modelo semiempírico basado en balances de materia a los componentes más importantes del proceso y preparado para la operación por lotes. Los compuestos de hierro, Fe(II) y Fe(III) y diferentes estados de oxidación de la materia orgánica, M, MX_1 y MX_2 , han sido considerados como elementos claves del esquema de reacción. Además, todos los

radicales generados han sido agrupados en un único tipo, R, y la evolución del oxígeno disuelto, DO_2 , ha sido nuevamente tomada en cuenta a través de las etapas de generación causadas por el exceso de radicales y el consumo directo como consecuencia del mecanismo Dorfman. Una vez más, la interacción luz UV/modelo ha sido introducida en la expresión cinética de la reacción 2 del ciclo foto-Fenton, siendo ésta considerada un reactivo más.

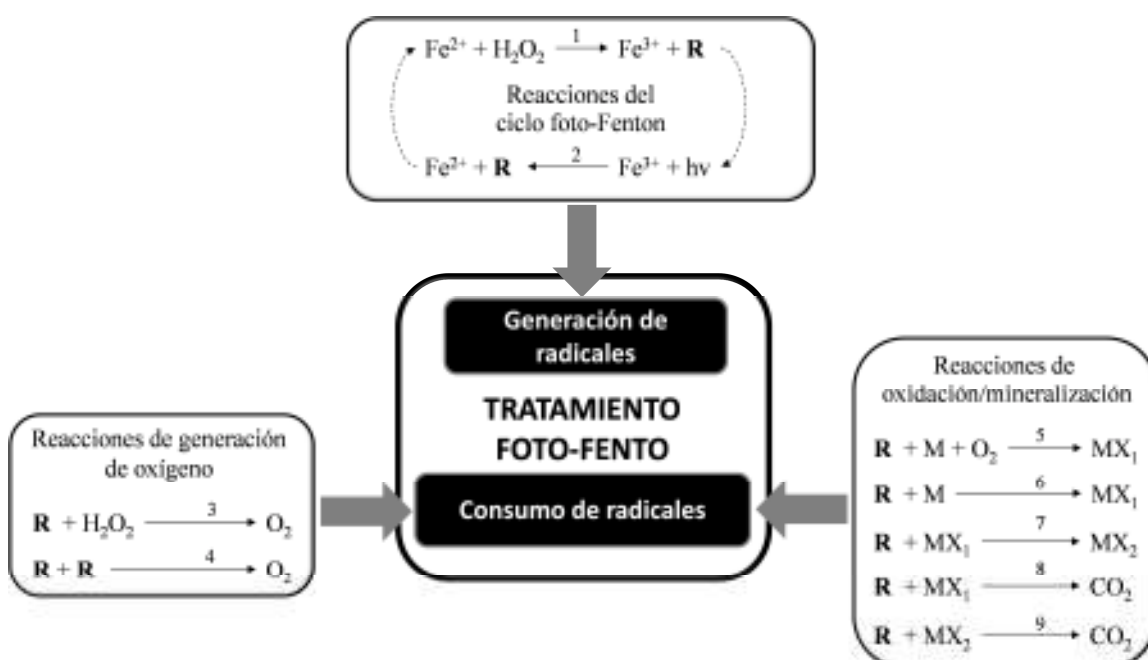


Figura 4.37. Esquema de reacción propuesto del proceso foto-Fenton.

Así, la dependencia térmica del proceso foto-Fenton con la temperatura fue introducida en el modelo por medio de la ecuación de Arrhenius, que es la elección habitual para la dependencia de las constantes cinéticas con la temperatura. A pesar de que los fundamentos termodinámicos de la ecuación de Arrhenius suelen ser aplicados a reacciones elementales, su utilización en reacciones generales, como se verá a continuación, conllevó resultados positivos.

En este caso, cada constante cinética propuesta en el modelo fue sustituida por una expresión tipo Arrhenius (Ec. 4.32), que introduce dos nuevos parámetros en el modelo que deben ser obtenidos a través de un proceso de calibración a partir de los datos de temperatura.

$$k = a \cdot e^{(-b/T)} \quad (\text{Ec. 4.32})$$

En general, la capacidad predictiva del modelo fue buena para todas las condiciones estudiadas. El consumo de peróxido de hidrógeno puede seguirse perfectamente mediante las simulaciones del modelo y, aunque se encontró una pequeña desviación en los perfiles de mineralización, las curvas predichas eran representativas, alcanzando el porcentaje de mineralización final correcto. El máximo de los perfiles de oxígeno disuelto fue alcanzado en el momento correcto, sin embargo, se observó que la parte descendiente de las curvas era menos pronunciada que las curvas experimentales. Cuando el oxígeno disuelto del sistema decrece, la generación/consumo de oxígeno disuelto puede considerarse prácticamente nula. En este instante de los ensayos, el término con más influencia en el balance de materia al oxígeno es el de transferencia de materia. Este hecho indicó que el coeficiente volumétrico de transferencia de materia, K_{La} , que fue calculado mediante el método dinámico, no presentaba un valor adecuado (2.7 h^{-1}).

La eficiencia de la transferencia de materia para el contacto gas-líquido se afronta, en la mayoría de ocasiones, midiendo el K_{La} . Existen numerosos fenómenos que influyen sobre el valor del K_{La} y su efecto combinado no puede ser predicho fácilmente (Vasconcelos y col., 2003). Ejemplos típicos de las variables que afectan a la transferencia de materia gas-líquido son el flujo de aire, la agitación, la geometría del reactor o el tamaño de burbuja. En este caso, puesto que el reactor es el mismo para todas las series experimentales y no se utiliza agitador, el K_{La} debe estar principalmente influenciado por la generación de oxígeno y el tamaño de burbuja, teniendo este último un efecto directo sobre el área interfacial y el "hold-up" del gas (Bouaifi y col., 2001). La generación de oxígeno depende del consumo de peróxido de hidrógeno, por tanto, si el consumo de peróxido cambia con las variables ambientales así como con las condiciones de operación, está claro que el K_{La} cambiará dependiendo de las condiciones del experimento. Es más, teniendo en cuenta que la concentración de peróxido de hidrógeno es cambiante durante los ensayos, se puede esperar que el K_{La} cambie incluso en el transcurso del experimento. Ocurren circunstancias similares en los procesos de ebullición, donde se observa una variación del coeficiente de transferencia de calor. Por tanto, el uso del método dinámico para el cálculo del K_{La} parece inadecuado o, al menos, insuficiente si se considera todo lo explicado anteriormente. Debe tenerse en cuenta que, en el método dinámico, el agua es burbujeada con aire y el aumento de la concentración de oxígeno disuelto en el sistema es monitorizado desde el 0% (ausencia de oxígeno) hasta el 100% (saturación con aire), mientras que, en los experimentos llevados a cabo para este segundo trabajo, la concentración llega a alcanzar el 500% (saturación con oxígeno puro). Por tanto, el uso del método dinámico para el cálculo del K_{La} parece inadecuado o, al menos, insuficiente si se considera todo lo explicado anteriormente. Así, sabiendo que el cálculo del K_{La} de forma experimental es extremadamente complicado, se consideró

la opción de incluirlo en el modelo como un parámetro adicional. La mejora obtenida en los ajustes se ilustra claramente en la Figura 4.38, donde se muestran los perfiles experimentales y simulados para un ensayo llevado a cabo a 35°C y 18 W m⁻². Se puede ver como la predicción del oxígeno disuelto es mucho más precisa cuando se utiliza un valor estimado del K_{La} sin apenas variación de los perfiles de COD y peróxido de hidrógeno. Como ya ha sido comentado anteriormente, este hecho se justifica por las condiciones en las que se obtiene el K_{La} en el método dinámico, las cuales se alejan de las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo el foto-Fenton. El valor del K_{La} obtenido tras el proceso de identificación de parámetros es 15.5 h⁻¹.

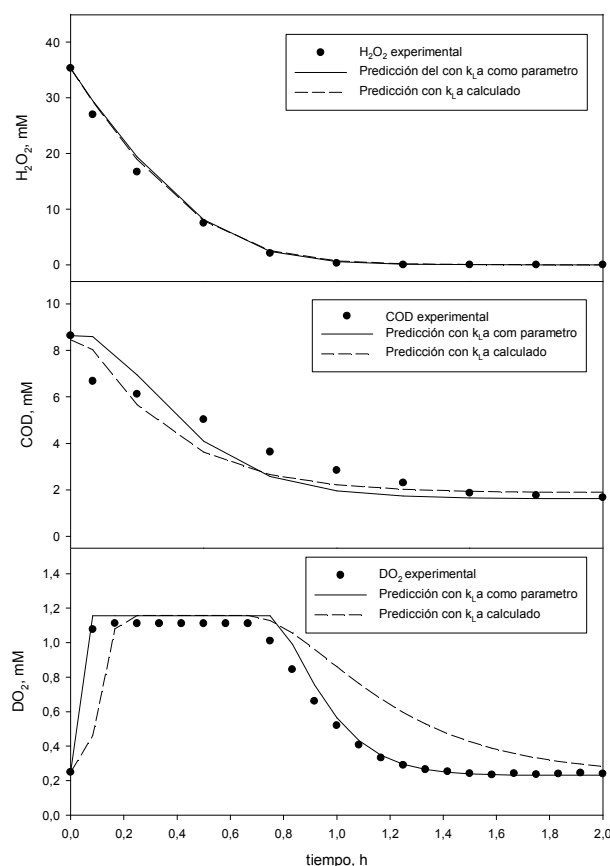


Figura 4.38. Perfiles experimentales (●) y simulados (-) para los experimentos llevados a cabo en simulador solar a 35°C y 18 W m⁻² de radiación UV.

Finalmente, se realizó una sintonización de los parámetros del modelo con la herramienta de optimización de MATLAB y los experimentos realizados en exterior en la planta CADOX de la PSA. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.11. La capacidad predictiva del modelo encontrado siguió siendo alta, tal y como puede consultarse en las Figuras 4.39 y 4.40, donde se muestran los perfiles experimentales y simulados para un ensayo realizado sin control de temperatura y otro bajo temperatura controlada. La evolución de las variables medioambientales se ha incluido en dichas gráficas con el eje x en formato de hora local.

Como muestra la Tabla 4.11, los valores más bajos de las constantes cinéticas corresponden a las del ciclo foto-Fenton para ambas temperaturas, siendo estas por tanto las etapas controlantes del proceso. Además se encontró que las reacciones 3 y 8 (Figura 4.37) no son necesarias para representar el comportamiento del proceso bajo las condiciones empleadas. Así, las rutas de degradación alternativas son capaces de proporcionar suficientes grados de libertad para el seguimiento de las variables del proceso. Véase también que la Reac. 5 (mecanismo Dorfman) tampoco resulta necesaria, lo que no significa que no esté presente en el mecanismo, sino que, bajo estas condiciones, el consumo de oxígeno consecuencia de ella no es importante permitiendo agrupar las Reac. 5 y 6 en una única etapa inicial de oxidación. Por otra parte, la relación inicial materia orgánica/peróxido de hidrógeno y la consiguiente relación intermedios/oxidantes definen la mineralización final alcanzada así como la posible secuencia de pasos de reacción. Para un nivel fijo de concentración de contaminante inicial y dosis de peróxido de hidrógeno, como es el caso de la experimentación llevada a cabo en este trabajo, un esquema más simplificado que el planteado inicialmente es suficiente para la obtención de predicciones adecuadas, tal y como se muestra en las Figuras 4.39 y 4.40. Véase que un perfil de oxígeno correcto es un buen indicador del ajuste del modelo para su utilización dinámica, puesto que se trata de la variable con la respuesta más rápida. Como puede verse a través de los valores de las constantes cinéticas en la Tabla 4.11, el proceso tiende a un incremento de la velocidad de reacción con la temperatura.

Tabla 4.11. Parámetros ajustados a la ecuación tipo Arrhenius y constantes cinéticas del modelo obtenidas para los experimentos en exterior a 27 y 40°C.

Parámetros ajustados a la ecuación tipo Arrhenius (Ec. 3)								
a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8	a_9
$1.51 \cdot 10^7$	75.7	-	$4.27 \cdot 10^6$	-	$8.51 \cdot 10^4$	$1.20 \cdot 10^7$	-	$1.41 \cdot 10^7$
b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7	b_8	b_9
$4.16 \cdot 10^3$	25.1	-	118	-	50.1	98.8	-	$2.96 \cdot 10^3$
k ($\text{mM}^{-1} \text{h}^{-1}$) a $T = 27 \text{ }^\circ\text{C}$								
k_1	k_2^*	k_3	k_4	k_5^*	k_6	k_7	k_8	k_9
13.96	69.64	0	$2.88 \cdot 10^6$	0	$7.21 \cdot 10^4$	$8.61 \cdot 10^6$	0	717.74
$k_2: \text{m}^2 \text{mM}^{-1} \text{h}^{-1} \text{W}^{-1}$								
$k_5: \text{mM}^{-2} \text{h}^{-1}$								

k ($\text{mM}^{-1} \text{h}^{-1}$) a $T = 40^\circ\text{C}$

k_1	k_2^*	k_3	k_4	k_5^*	k_6	k_7	k_8	k_9
24.85	69.88	0	$2.93 \cdot 10^6$	0	$7.26 \cdot 10^4$	$8.73 \cdot 10^6$	0	1082.17

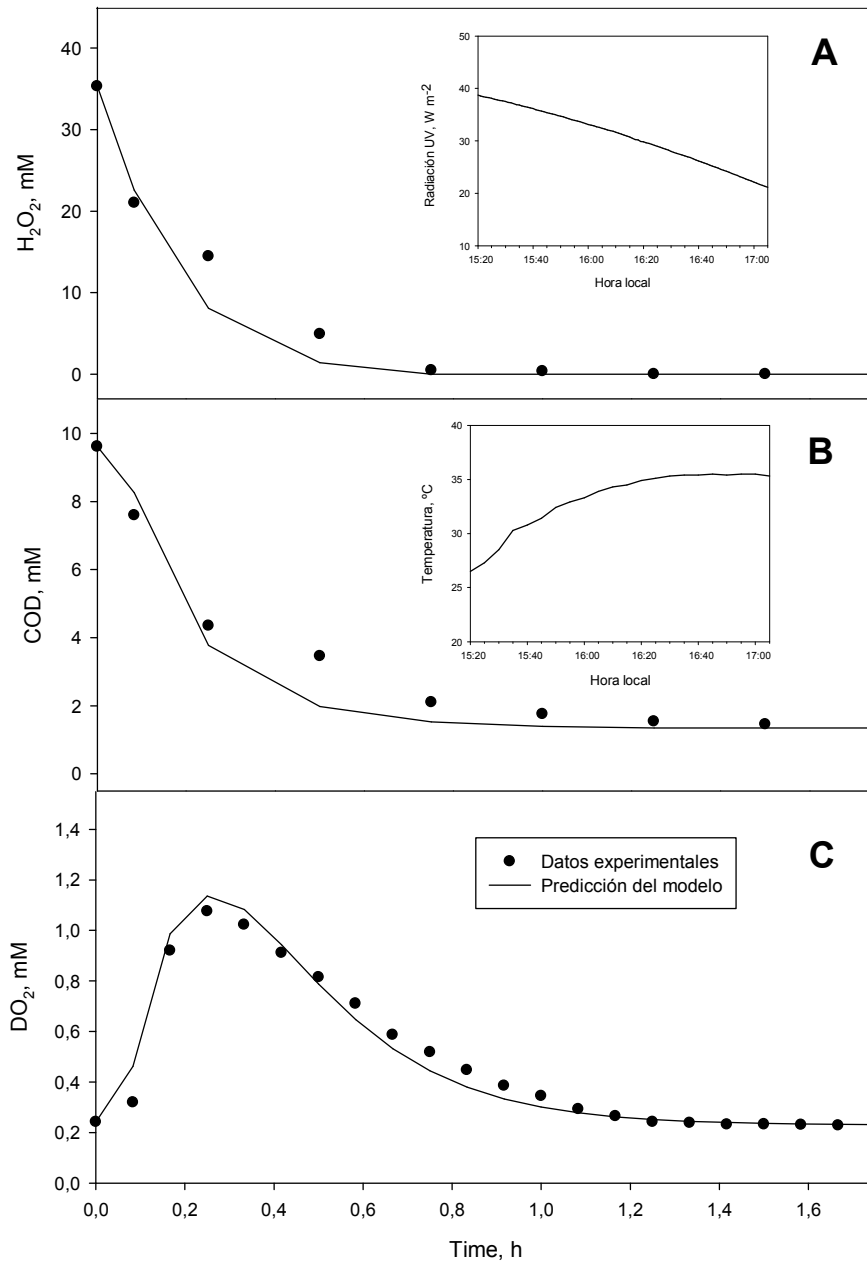


Figura 4.39. Perfiles experimentales (•) y simulados (-) para un experimento en exterior sin control de temperatura.

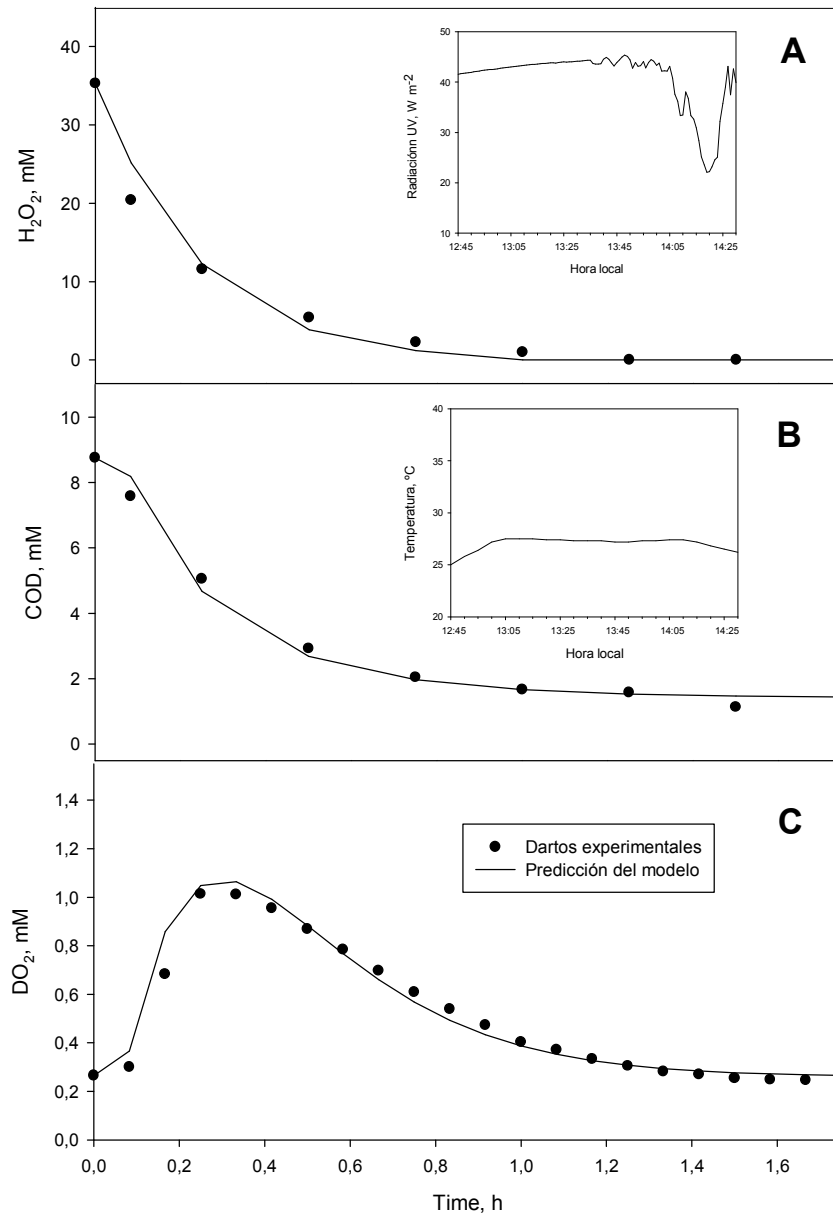


Figura 4.40. Perfiles experimentales (•) y simulados (-) para un experimento en exterior con control de temperatura.

IV.2.2.3. Aplicaciones del modelo

La energía acumulada por unidad de volumen necesaria para alcanzar un determinado nivel de mineralización, Q_{UV} ($J L^{-1}$), puede calcularse a partir de la Ec. 4.33, donde V_t es el volumen total de la planta (L), $Q_{UV, n-1}$ es la energía acumulada hasta el inicio del periodo de tiempo actual ($J L^{-1}$) y $\overline{UV}_{G,n}$ ($W m^{-2}$) es la radiación incidente media en la superficie del colector A_r (m^2) durante el periodo de tiempo Δt (s) (Malato y col., 2000).

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t \cdot \overline{UV}_{G,n} \cdot \frac{A_r}{V_t}; \quad \Delta t = t_n - t_{n-1} \quad (\text{Ec. 4.33})$$

Para el caso en que los experimentos son llevados a cabo bajo un nivel de radiación constante se puede utilizar la siguiente ecuación simplificada:

$$Q_{UV} = \frac{t_r \cdot UV_G \cdot A_r}{V_t} \quad (\text{Ec. 4.34})$$

Donde V_t es el volumen de reacción total y UV_G (W m^{-2}) es la luz UV global incidente constante en la superficie del fotorreactor, A_r (m^2), necesaria para alcanzar el nivel de mineralización deseado durante el tiempo de reacción t_r (s).

Para aplicar el modelo desarrollado al diseño de fotorreactores utilizando el Q_{UV} (J L^{-1}), se utilizaron valores medios de las variables medioambientales. En la Figura 4.41 se muestran la radiación UV global media mensual, el número de horas de sol disponibles y la temperatura media, así como el Q_{UV} (J L^{-1}). Dichos valores de energía se calcularon a partir de los tiempos de reacción obtenidos con el modelo, simulado bajo las condiciones pertinentes, y utilizando la Ec. 4.34. Los valores medios anuales también han sido incluidos en la Figura. El porcentaje de mineralización fijado como objetivo fue el 75%.

Los datos de radiación UV (37°) y las horas de sol disponibles fueron obtenidos de la estación meteorológica de la PSA en el periodo que va desde el 24 de Octubre del 2011 al 23 de Octubre de 2012. Con vistas a una utilización precisa de dichos datos, un límite de 10 W m^{-2} fue considerado como el nivel de radiación UV mínimo necesario para comenzar el tratamiento foto-Fenton, siendo usado el mismo valor como valor de corte para la finalización del tratamiento en la tarde/noche. Un segundo límite fue utilizado para la temperatura, 8°C . Teniendo en cuenta estas restricciones, la disponibilidad anual de sol resultante es de 3055 horas con una radiación media de 29.3 W m^{-2} . Siempre existe cierta correlación entre los datos de temperatura y radiación UV a nivel diario y el uso de un único valor límite sería posible, aunque la utilización de ambos refina el diseño.

Para aplicar el modelo, también se necesitan las temperaturas medias anual y mensual, las cuales fueron calculadas, igualmente, a partir de los datos disponibles en la PSA, resultando en un valor medio anual de 24.5°C. Debe tenerse en cuenta que la temperatura en el interior del reactor incrementa durante la operación, sin embargo, al inicio del tratamiento, la temperatura del agua es la temperatura ambiente. Debido a ambos efectos, como aproximación, la temperatura máxima diaria fue considerada como la temperatura de operación media del tratamiento para ese mismo día.

Tal y como era de esperar, Diciembre, Enero y Febrero son los meses que presentan peores condiciones ambientales, al contrario de lo que ocurre con Junio, Julio y Agosto, que poseen las mejores condiciones así como las mayores disponibilidades de horas de sol.

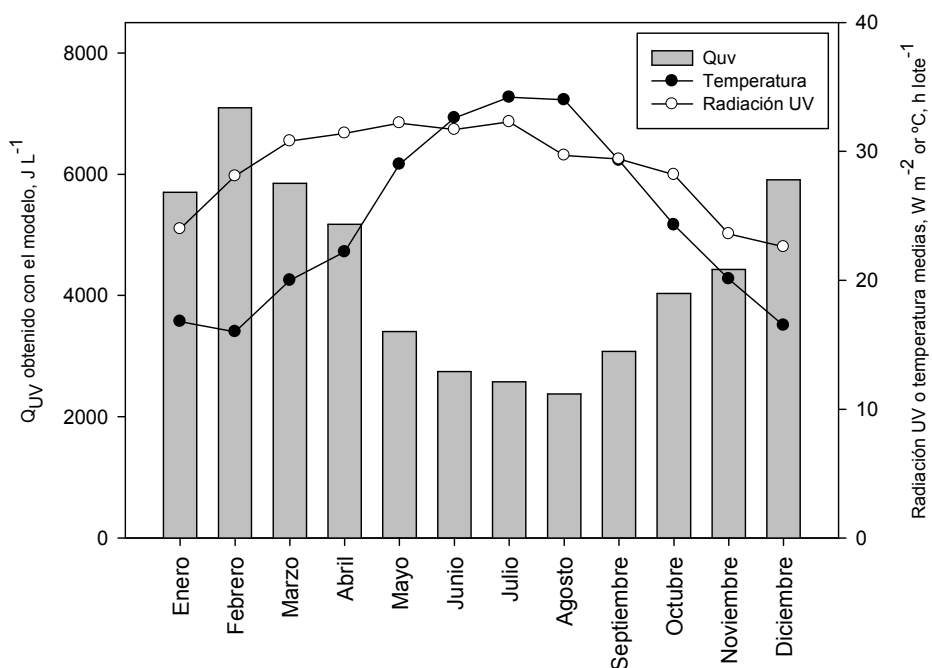


Figura 4.41. Condiciones ambientales medias y Q_{UV} necesario para mineralizar el 75% de la concentración de COD.

Como puede verse en la Figura 4.41, el Q_{UV} necesario para alcanzar el nivel de mineralización deseado varía con la radiación UV y la temperatura, dentro de las condiciones operativas estudiadas. Los valores más bajos se corresponden con los meses de verano, donde el Q_{UV} permanece prácticamente constante mientras que, conforme empeoran las condiciones ambientales, el Q_{UV} aumenta hasta alcanzar valores máximos en los meses de invierno. Por ejemplo, la energía acumulada

necesaria para alcanzar el objetivo de descontaminación propuesto en Agosto es de 2376 J L^{-1} mientras, en Febrero, este valor prácticamente se triplica alcanzando los 7096 J L^{-1} . Ésta es la principal razón por la que la utilización del Q_{UV} para el diseño deba tomarse de un modo conservativo. El Q_{UV} cambia durante el año con el nivel de irradiancia y, especialmente, con la temperatura. Este hecho puede explicarse por la ecuación utilizada para el cálculo del Q_{UV} (Ec. 4.34), en la que el tiempo de reacción tiene una influencia muy grande, tiempo que se ve a su vez muy afectado por la temperatura.

IV.2.2.4. Escalado de plantas de tratamiento

El colector parabólico compuesto (CPC) surgió como alternativa a otros tipos de colectores al presentar ciertas ventajas como: flujo turbulento, la ausencia de partes móviles y la posibilidad de utilizar módulos a la hora del escalado. Diferentes aspectos sobre su diseño y materiales han sido descritos y discutidos en bibliografía (Malato y col., 2004) (Malato y col., 2007). Esta tecnología también ha sido utilizada a nivel industrial en combinación con un tratamiento biológico con excelentes resultados, aunque el tiempo de mineralización objetivo sufrió un retraso respecto a los datos previamente utilizados para el diseño de dicha planta. Una razón dada para este hecho es, precisamente, el efecto de la temperatura sobre el proceso foto-Fenton.

El diseño de este tipo de plantas se basa de forma habitual en el uso de la energía acumulada por unidad de volumen necesaria para alcanzar un determinado nivel de mineralización, Q_{UV} (J L^{-1}), donde este parámetro se obtiene típicamente a partir de ensayos en planta piloto. Sin embargo, el Q_{UV} puede calcularse también utilizando los datos obtenidos a partir del modelo. Una vez que el Q_{UV} es calculado y planteando como objetivo de diseño un volumen de tratamiento anual (L), el siguiente paso es calcular el área de colectores tipo CPC necesaria mediante la siguiente ecuación:

$$A_r(m^2) = \frac{Q_{UV} \cdot V_y}{H_s \cdot 3600 \cdot \overline{UV}_y} \quad (\text{Ec. 4.35})$$

Donde H_s (h) son el número de horas de sol disponibles durante un año, \overline{UV}_y (W m^{-2}) es la radiación UV global anual media y V_y es el volumen anual de agua a tratar. Téngase en cuenta que la grabación de los datos históricos de radiación UV y tiempo

de sol disponibles en la localización de la planta se utiliza para el cálculo de las medias anuales, sin embargo, la obtención del área de CPC requerida podría calcularse del mismo modo en base a valores mensuales.

A modo de ejemplo, se considerará el diseño de una planta para el tratamiento de $3650 \text{ m}^3 \text{ año}^{-1}$ de un agua residual contaminada con paracetamol y una concentración de COD de 100 mg L^{-1} con el objetivo de alcanzar el 75% de mineralización.

Una vez que V_y , H_s y \overline{UV}_y son conocidos, el único parámetro necesario para finalizar el diseño es el Q_{UV} , que en este caso fue calculado a partir del modelo desarrollado y sintonizado con los datos experimentales obtenidos en los ensayos realizados en la planta CADOX. Así, sustituyendo los valores correspondientes en la Ec. 4.35, se obtiene la superficie de CPC.

En la Figura 4.42 se muestran las áreas de colector necesarias obtenidas teniendo en cuenta las condiciones ambientales mensuales, así como la superficie necesaria si ésta es calculada en base a valores medios anuales. Como puede verse en dicha gráfica, el Q_{UV} tiene una influencia muy importante sobre el área de CPC requerida. Por ejemplo, para las condiciones más favorables, que se dan en el mes de Julio, la superficie de colector necesaria es prácticamente seis veces menor que la necesaria si se utilizan las condiciones que se dan en Diciembre. En concreto, 21.5 m^2 en lugar de 117.7 m^2 . La superficie requerida en base a la media anual es de 57.9 m^2 . Por tanto, la selección de la superficie correcta dependerá de la aplicación específica para la cual la planta es diseñada.

Estos resultados muestran la gran influencia que tienen los experimentos usados para el diseño de plantas por el método del Q_{UV} . Debe destacarse que el método del Q_{UV} es un procedimiento simple y del que ya ha sido demostrada su eficacia. Sin embargo, cuando el diseño de plantas se afronta con este parámetro obtenido a partir de datos experimentales, algunas consideraciones importantes del proceso son difícilmente tenidas en cuenta. El experimento utilizado para la obtención del Q_{UV} se lleva a cabo a cierta temperatura y, por consecuencia, el efecto térmico no puede ser considerado en el diseño, a no ser que se utilicen distintos ensayos a distintas temperaturas.

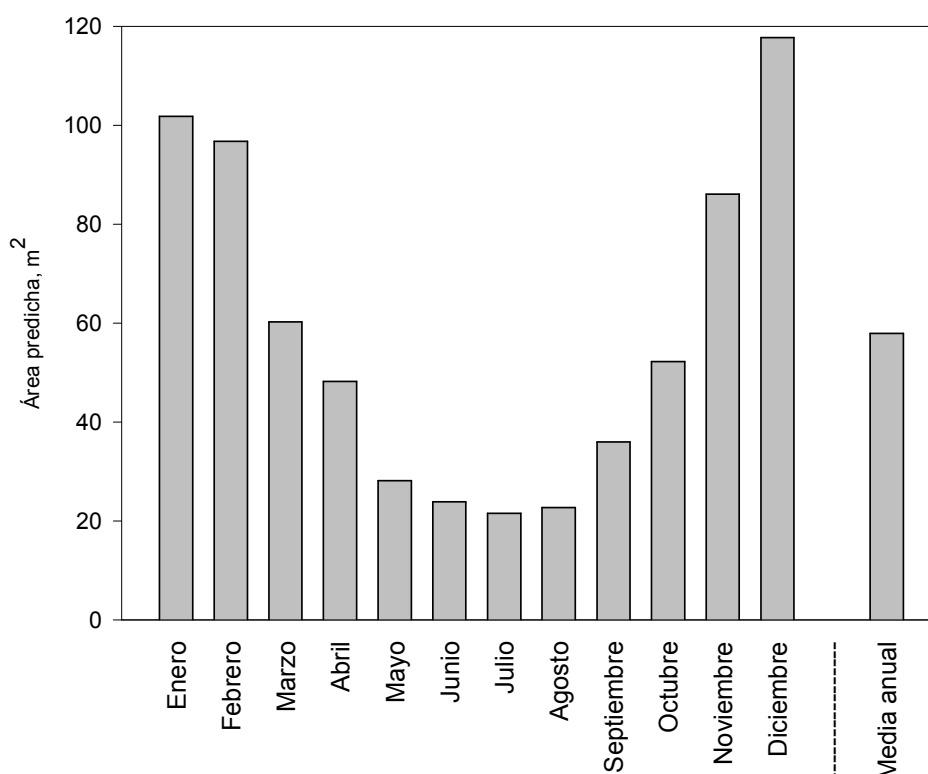


Figura 4.42. Área de colectores necesaria en base al cálculo medio mensual o anual.

En este sentido, Zapata y col., 2010a escalaron un fotorreactor (desde escala planta piloto a escala industrial) encontrando diferencias significativas entre los tiempo de iluminación necesarios para alcanzar la misma mineralización en ambos sistemas. Los autores justificaron este hecho, principalmente, porque los ensayos correspondientes fueron llevados a cabo en distintas estaciones del año con diferencias importantes de temperatura (20 y 35°C). Es decir, se necesitan condiciones operativas similares en los experimentos con los que se obtiene el Q_{UV} a las que se van a utilizar en la ecuación de diseño, si no, se incurrirá en cierto error. Una mejora de este método se podría obtener realizando distintos experimentos con la planta piloto que se va a escalar en diferentes estaciones del año para considerar las distintas condiciones ambientales, en todo caso, resulta obvio que sería costo desde el punto de vista del tiempo necesario para ello.

Todo lo explicado arriba le da una importancia extra a la obtención de un modelo que permita el diseño y evaluación de la planta. El uso del modelo permite diseñar plantas para el tratamiento foto-Fenton a partir de datos experimentales de laboratorio o planta piloto. Una vez realizada la calibración del modelo, se introducen en el mismo los datos ambientales correspondientes a la localización de la planta y se

obtiene el Q_{UV} . Así, el uso del modelo, permite el diseño de plantas para localizaciones distintas a donde se ha llevado a cabo el diseño experimental.

IV.2.2.5. Evaluación de la capacidad de tratamiento de plantas para el proceso foto-Fenton solar.

El protocolo de diseño que se plantea en este trabajo permite evaluar la operación de una planta previo a su construcción. Esta evaluación puede llevarse a cabo en base a la capacidad de tratamiento mensual, anual, semanal, etc. La metodología para analizar la operación de una planta mediante el uso del modelo sería como sigue: en primer lugar las condiciones de diseño son seleccionadas (radiación UV, temperatura y COD inicial), entonces, se simulan los resultados mediante el modelo y se obtiene el tiempo de reacción necesario para alcanzar la degradación objetivo, t_r . Finalmente, asumiendo que el número de horas de sol es conocido, se calcula el número de lotes que pueden tratarse anualmente a partir de la Ec. 4.36 y se obtiene la capacidad de tratamiento de la planta con la Ec. 4.37.

$$N^{\circ} \text{ de lotes} = \frac{\text{Horas de sol (h)}}{\text{Tiempo de operación por lote } \left(\frac{h}{\text{lote}}\right)} \quad (\text{Ec. 4.36})$$

$$\text{Capac. de trat.} \left(\frac{\text{volumen}}{\text{tiempo}}\right) = \text{Volumen por lote} \left(\frac{\text{volumen}}{\text{lote}}\right) \cdot N^{\circ} \text{ de lotes} \left(\frac{\text{lotes}}{\text{tiempo}}\right) \quad (\text{Ec. 4.37})$$

Siguiendo el procedimiento arriba descrito se calculó el tamaño de planta en base a la utilización de medias anuales, siendo este 58 m^2 . Manteniendo constante la relación entre la superficie iluminada y el volumen total de la planta para la que el modelo ha sido sintonizado, 18 L m^{-2} , y teniendo en cuenta que la construcción de este tipo de plantas es modular, el diseño da un volumen total de tratamiento de 1050 L , es decir, el volumen a tratar por lote.

En este caso, el tiempo de operación obtenido para degradar el 75% de la concentración inicial de COD a partir del modelo para las condiciones ambientales medias anuales fue de 47.5 minutos. El número de lotes que pueden ser llevados a cabo anualmente y el volumen total de agua que puede ser tratada resultaron en 4314 lotes y 5177.5 m^3 , un valor que excede claramente el objetivo de diseño, 3650 m^3 .

El protocolo de cálculo de la capacidad de tratamiento de la planta también puede realizarse en base a cálculos mensuales. La Figura 4.43 muestra la capacidad de tratamiento mensual de la planta. La Figura incluye la capacidad de tratamiento, el número de horas de sol disponibles y el tiempo de reacción necesario por lote, donde estos dos últimos fueron utilizados para obtener la capacidad de tratamiento de la planta. Como puede verse en dicha Figura, la capacidad máxima de tratamiento se alcanza en Julio, cuando es posible tratar hasta 821 m^3 , cuatro veces más que en Diciembre, cuando solo es posible la descontaminación de 151 m^3 . En este caso, el tamaño de planta está sobreestimada para los meses que van de Mayo a Septiembre y subestimada para los meses que van de Noviembre a Febrero.

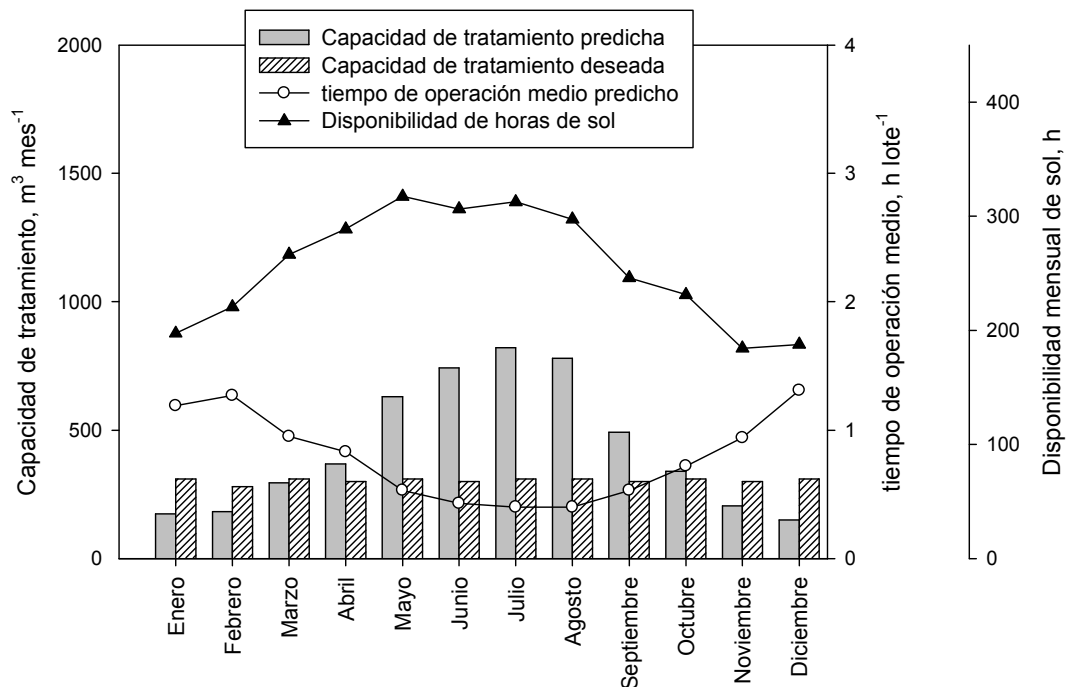


Figura 4.43. Tiempo medio de operación necesario para alcanzar el objetivo de mineralización impuesto, disponibilidad de sol, capacidad de tratamiento deseada y capacidad de tratamiento predicha por el modelo.

Estos resultados permiten del mismo modo estimar el volumen de tanque pulmón necesario una vez se ha decidido el volumen de planta o, de forma similar, fijar el volumen máximo de agua residual que puede ser almacenado y tener en cuenta esta restricción en el diseño. Incluso sería posible realizar un diseño conservativo para asegurar un volumen mínimo de tratamiento diario simplemente seleccionando las peores condiciones ambientales, ejecutando el modelo y calculando el volumen necesario.

En resumen, se ha comprobado como la utilización del modelo para el diseño de plantas de tratamiento foto-Fenton permite optimizar el volumen de las mismas. En primer lugar, porque se puede calcular un valor de Q_{UV} más correcto y, además, porque una vez determinado el volumen de la planta es posible analizar la capacidad de tratamiento de la planta. Sin embargo, el uso del modelo no solo supone una mejora del método de diseño, sino que además abre nuevas posibilidades para el diseño, como calcular el volumen de tanque pulmón necesario o aplicar ciertas restricciones. De esta forma, es posible disminuir los costes de adquisición, que suponen uno de los gastos más importantes del proceso combinado, tal y como se vio mediante la evaluación económica del sistema integrado foto-Fenton/MBR.

IV.3. Modelado del proceso foto-Fenton para el diseño de fotorreactores

Como ha sido demostrado hasta este punto, el modelado semiempírico del proceso foto-Fenton es una potente herramienta para el escalado de plantas de tratamiento y el control de procesos. El modelo propuesto ha mostrado una capacidad de predicción alta frente a un rango moderadamente amplio de condiciones iniciales y, además, permite tener en cuenta el efecto de las variables ambientales (temperatura y radiación UV) sobre el proceso. Sin embargo, su aplicación hasta este punto sigue siendo limitada teniendo en cuenta, principalmente, la interacción catalizador-radiación UV. Si bien el uso de la medida directa del radiómetro asimilándola a un reactivo más en la expresión cinética de la reacción de reducción del Fe(III) a Fe(II) es una técnica simple, este hecho no permite tener en cuenta aspectos fundamentales del proceso. La utilización de la medida de irradiancia no admite la posibilidad de incluir la geometría del fotorreactor en el modelo. Por tanto, hasta este punto, su utilización se limita al escalado de plantas en lugar de al diseño de fotorreactores, es más, incluso su aplicación al escalado de plantas sigue presentando ciertas desventajas. Cuando se procede al escalado desde una planta piloto a una planta industrial, es de esperar que la relación volumen iluminado-volumen total aumente, hecho que debe ser tenido en cuenta en el diseño puesto que las reacciones fotoquímicas solo pueden darse bajo iluminación. Resulta por tanto evidente que es necesaria una mejora en el modelo teniendo en cuenta ambos aspectos. Por otra parte, hasta el momento el modelo ha sido utilizado con éxito para un único contaminante (acetaminofén) y un único experimento para una mezcla de contaminantes, por lo que también parece necesario validar su funcionamiento para algún otro contaminante.

De esta forma, si se consiguen incluir estas consideraciones en el modelo se conseguiría tener una herramienta general, aplicable a cualquier contaminante-mezcla de contaminantes, teniendo en cuenta la relación volumen iluminado-volumen total e, incluso, la geometría del fotorreactor. A continuación, se plantean distintas modificaciones en el modelo con vistas a poder alcanzar dichos objetivos. Para la validación de dichos cambios, se realizan dos nuevas series experimentales. En la primera, se procede a la descontaminación de disoluciones acuosas de paracetamol variando la relación volumen iluminado-volumen total en el sistema. En la segunda, se comprobará el funcionamiento del modelo para el tratamiento de aguas contaminadas con pirimetanil, principio activo de un plaguicida (Scala®) de uso frecuente en la agricultura almeriense. Estas series experimentales fueron llevadas a cabo en el simulador solar con el reactor tipo raceway, a 30°C de temperatura. Las condiciones iniciales de todos los ensayos pueden consultarse en la Tabla 4.12.

Tabla 4.12. Series experimentales para los ensayos con paracetamol y pirimetanil.

$[\text{Fe}^{2+}]_0$, mM	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$, mM	$[\text{TOC}]_0$, mM	I , W m^{-2}	$V_{\text{il}}/V_{\text{tot}}$	Contaminante
0.35	26.47	8.33	32	0.65	Paracetamol
0.35	26.47	8.33	32	0.45	Paracetamol
0.35	26.47	8.33	32	0.30	Paracetamol
0.35	17.65	8.33	32	0.65	Paracetamol
0.35	17.65	8.33	32	0.45	Paracetamol
0.35	17.65	8.33	32	0.30	Paracetamol
0.35	35.29	8.33	32	0.45	Pirimetanil
0.35	35.29	8.33	18	0.45	Pirimetanil
0.35	35.29	8.33	4	0.45	Pirimetanil

IV.3.1. Resultados experimentales.

Para los ensayos realizados con paracetamol como contaminante modelo y bajo las condiciones estudiadas, al incrementar la relación volumen iluminado-volumen total, siempre se obtuvieron velocidades de mineralización mayores, tal y como puede verse en la Figura 4.44, donde se muestran los experimentos llevados a cabo para un concentración inicial de peróxido de hidrógeno de 26.47 mM. Por ejemplo, incrementar dicha relación de volúmenes desde el 30% al 65%, supone reducir en 30

min el tiempo necesario para alcanzar el nivel final de mineralización. De igual forma, incrementarla desde el 45% al 65%, supone acortar el tiempo de reacción en 15 min. Por el contrario, no se encontraron diferencias significativas en los porcentajes finales de mineralización, siendo posible degradar aproximadamente el 70% del COD inicial, independientemente del volumen iluminado utilizado.

Se observaron las mismas tendencias en relación al consumo de peróxido de hidrógeno. Un porcentaje de volumen iluminado mayor supone pendientes de consumo más pronunciadas, haciendo que el sistema agote el agente oxidante más rápidamente. Las mismas conclusiones pueden obtenerse para los experimentos realizados con una concentración inicial de peróxido de hidrógeno de 17.65 mM, tanto para las velocidades de mineralización como de consumo de peróxido de hidrógeno (Figura 4.45).

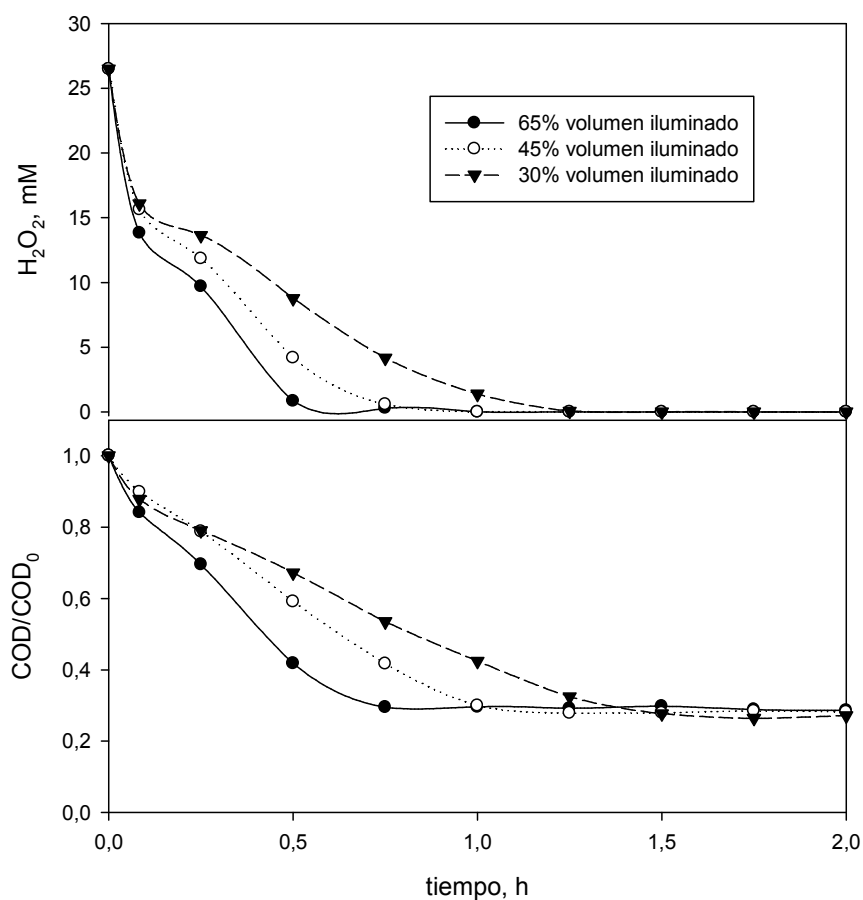


Figura 4.44. Ensayos de degradación de agua contaminada con paracetamol utilizando una concentración inicial de peróxido de hidrógeno de 26.47 mM.

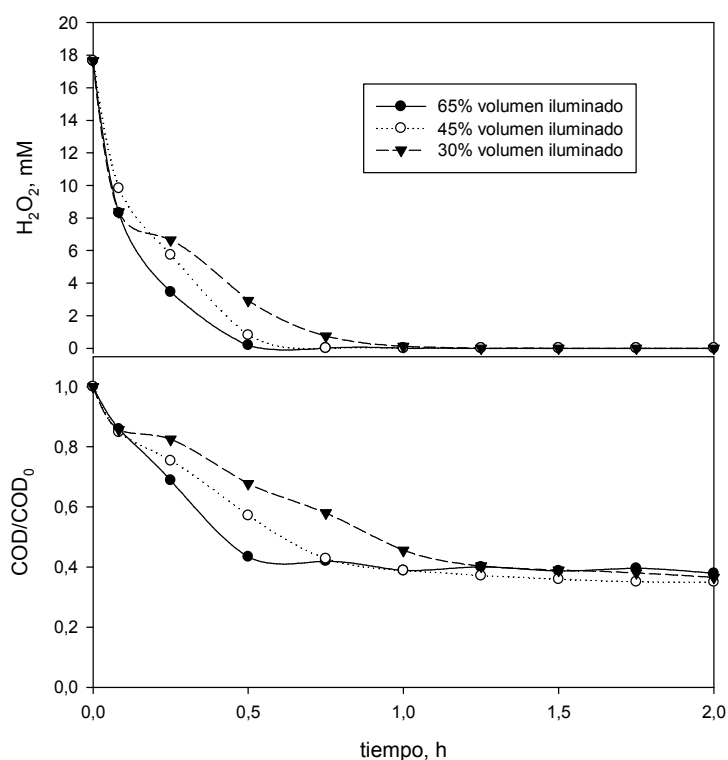


Figura 4.45. Ensayos de degradación de agua contaminada con paracetamol utilizando una concentración inicial de peróxido de hidrógeno de 17.65 mM.

Para un porcentaje de volumen iluminado constante, se encontró que disminuir la dosis inicial de peróxido de hidrógeno implica obtener una concentración de COD final mayor. Cuando se adicionaron, inicialmente, 26.47 mM de peróxido de hidrógeno el porcentaje final de mineralización alcanzado rondó el 70%. Sin embargo, si esta concentración se disminuye hasta los 17.65 mM, solamente es posible degradar, aproximadamente, el 65% de la concentración inicial de COD.

Por tanto, bajo las condiciones estudiadas, puede concluirse que la relación volumen iluminado-volumen total no tiene influencia sobre el porcentaje final de mineralización sino sobre la velocidad de degradación de materia orgánica, cuando se mantienen el resto de condiciones iniciales fijas. Por otra parte, para un porcentaje de volumen iluminado fijo, modificar la concentración inicial de peróxido de hidrógeno desde la concentración teórica estequiométrica (17.65 mM) hasta 1.5 veces dicha concentración (26.47 mM) afecta al porcentaje final de mineralización.

Para la segunda serie experimental se cambió el paracetamol por pirimetanil. Manteniendo las condiciones iniciales de COD (8.33 mM), H₂O₂ (35.29 mM) y Fe (0.35 mM) constantes, se realizaron tres ensayos a distintas irradiancias. Según lo esperado,

un incremento en la irradiancia supone aumentar la velocidad de consumo de peróxido de hidrógeno, ocurriendo lo mismo con la velocidad de mineralización. El porcentaje final de mineralización alcanzado resultó prácticamente el mismo para los experimentos llevados a cabo con irradiancias de 18 y 32 W m^{-2} . Por el contrario, cuando la irradiancia utilizada fue de 4 W m^{-2} el porcentaje final de mineralización es menor, si bien esto parece relacionado con que en dicho ensayo aún no ha sido agotado el peróxido de hidrógeno transcurridas las 2 horas de ensayo.

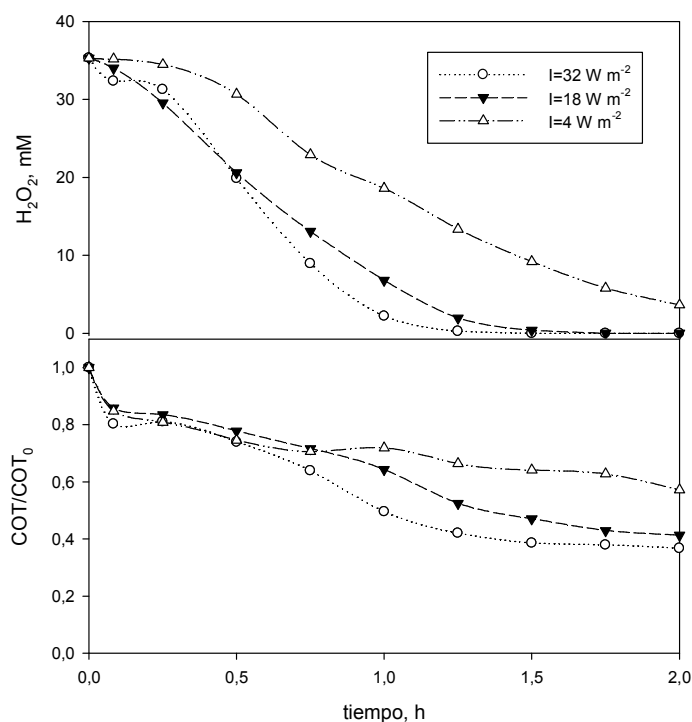


Figura 4.46. Ensayos de degradación de agua contaminada con pirimetanil a distintas irradiancias.

IV.3.2. Campo de radiación, LVRPA y VRPA.

Las reacciones fotoquímicas son función de la posición en el fotorreactor incluso bajo condiciones de mezcla perfecta. Este hecho, puede atribuirse principalmente a la no uniformidad del perfil de radiación en el reactor, que es causada por la absorción de fotones. La mayoría de las reacción fotoquímicas dependen de la velocidad espectral de absorción de fotones (conocida por sus siglas inglesas LVRPA, 'local volumetric rate of photon absorption') de tal forma que las correspondientes ecuaciones cinéticas solo son válidas localmente. Por tanto, con vistas a solucionar este problema, el LVRPA debe ser promediado mediante el cálculo de lo que se conoce como velocidad volumétrica de absorción de fotones (conocido por sus siglas inglesas VRPA, 'volumetric rate of photon absorption').

Tal y como se verá en el siguiente apartado, el ciclo del hierro del proceso foto-Fenton en el modelo propuesto está representado por dos reacciones generales. En la primera, el Fe(II) reacciona con el peróxido de hidrógeno generando un radical y Fe(III). En la segunda, el Fe(III) se reduce por su interacción con la radiación UV, generando una vez más un radical y Fe(II), lo que cierra el ciclo ideal del catalizador. Así, se requiere el uso del VRPA en la segunda reacción. A continuación se analizarán diferentes aspectos relacionados con el cálculo del VRPA, como el perfil de radiación, la absorción de fotones por parte de la disolución o el cálculo del coeficiente de absorción.

En relación al flujo incidente de fotones, se consideraron algunas simplificaciones para mantener uno de los objetivos de esta tesis, trabajar con el modelo más simple posible (principio de parsimonia). Siguiendo la misma tendencia de otros autores (Colina-Márquez y col., 2010) se consideró que los rayos fotónicos son paralelos y van dirigidos perpendicularmente a la superficie del reactor, una situación que ocurre, por ejemplo, cuando el sistema funciona a mediodía. De esta forma, es posible calcular el perfil de radiación con una ecuación unidimensional puesto que este solo cambia con la profundidad (paso óptico) y este patrón se repite a lo largo del resto de direcciones. Por tanto, el campo de radiación puede calcularse mediante la ley de Lambert-Beer (Ec. 4.38):

$$I = I_0 \cdot 10^{-C \cdot k \cdot x} \quad (\text{Ec. 4.38})$$

Donde I es la irradiancia en una posición concreta (W m^{-2}), x es la posición en el reactor (profundidad, m), I_0 es la irradiancia en $x=0$ (W m^{-2}), k es el coeficiente de absorción ($\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$) y C es la concentración de catalizador (kg m^{-3}).

El cálculo del coeficiente de absorción del Fe(III) se puede llevar a cabo mediante la Ec. 4.39:

$$K = \frac{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} k_{\lambda} I_{\lambda} d\lambda}{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I_{\lambda} d\lambda} \cong \frac{\sum_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} k_{\lambda} I_{\lambda}}{\sum_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I_{\lambda}} \quad (\text{Ec. 4.39})$$

Donde I_λ es la irradiancia emitida por la lámpara a la longitud de onda correspondiente (W m^{-2}) y k_λ es la absorptividad a la longitud de onda correspondiente ($\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$).

En general, durante un ensayo foto-Fenton, los principales componentes presentes son el peróxido de hidrógeno, hierro (Fe(II) y Fe(III)) y los contaminantes. Se sabe que el peróxido de hidrógeno y el ion ferroso no absorben radiación a partir de los 300 nm (Farias y col., 2009), sin embargo, previo al cálculo del LVRPA y VRPA, es necesario comprobar si el contaminante modelo o el resto de intermedios de reacción generados durante el tratamiento, absorben parte de los fotones disponibles, modificando el perfil de radiación y, por tanto, los valores de LVRPA y VRPA. Para ello, se llevó a cabo un ensayo foto-Fenton (8.33 mM de COD, 0.35 mM de Fe(II), 35.29 mM de peróxido de hidrógeno y 46 W m^{-2} de irradiancia) midiendo el espectro de absorbancia en el UV de cada muestra y comparándolo con el de una disolución de Fe(III) de 20 mg L^{-1} a pH ácido. Tal y como puede verse en la Figura 4.47, no se apreciaron diferencias importantes entre ellos excepto cuando el tratamiento ha sido completado, hecho que puede ser justificado teniendo en cuenta que la mayor parte del Fe en disolución permanece en forma de Fe(II), que no puede absorber radiación UV. Si se considera el ciclo ideal del Fe en el tratamiento foto-Fenton, cuando el Fe se encuentra en forma de Fe(III) puede ser reducido a Fe(II) por la radiación UV, que está siempre disponible incluso cuando el tratamiento ha finalizado. Por el contrario, el Fe(II) necesita reaccionar con el peróxido de hidrógeno para volver a ser oxidado a Fe(III), por tanto, cuando no hay peróxido de hidrógeno en disolución, esta etapa no es viable. En todo caso, teniendo en cuenta que el cambio en el espectro se da cuando el tratamiento ha finalizado, este hecho no tiene ningún efecto sobre el cálculo del VRPA. Por otra parte, también se observa que los espectros de las muestras del ensayo siempre presentan absorbancias más bajas que la disolución de Fe(III), un hecho nuevamente relacionado con el ciclo del Fe. Durante el proceso, el Fe cambia continuamente de Fe(II) a Fe(III), es decir, no todo el hierro en disolución es capaz de absorber luz y, consecuentemente, las muestras del experimento deben presentar valores menores de absorbancia siempre y cuando no haya presentes compuestos, aparte del catalizador, que puedan absorber fotones. Véase que la concentración de Fe utilizada tanto en el ensayo como en la disolución fue la misma, 0.35 mM. Así, se asumió que la única especie que influye en el perfil de radiación es el Fe(III). Similares conclusiones fueron obtenidas tras un ensayo por foto-Fenton para el contaminante pirimetanil.

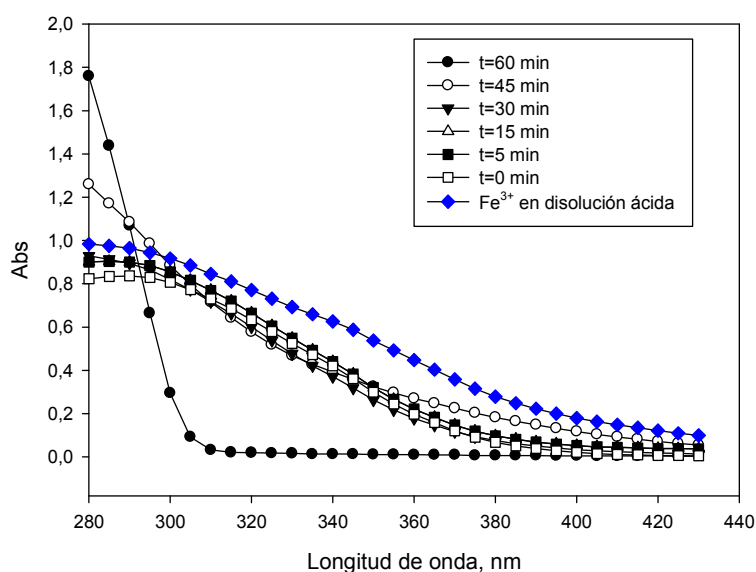


Figura 4.47. Comparación de los espectros de absorción de una disolución ácida de Fe(III) y las muestras de un ensayo foto-Fenton a distintas intensidades de tratamiento.

Una vez analizados los distintos aspectos relacionados con el cálculo del LVRPA y VRPA, es posible proceder a su cálculo. El LVRPA puede obtenerse a partir de la Ec. 4.40, siendo esta la multiplicación del coeficiente de absorción por la luz disponible en un determinado punto del reactor. El VRPA se calcula mediante la Ec. 4.41, integrando el LVRPA a lo largo del paso óptico del reactor y multiplicándolo por la anchura y largo del fotorreactor.

$$LVRPA = k \cdot C \cdot I_0 \cdot 10^{-k \cdot C \cdot x} \quad (\text{Ec. 4.40})$$

$$VRPA = \text{ancho} \cdot \text{largo} \int_0^{\text{paso óptico (5 cm)}} k \cdot C \cdot I_0 \cdot 10^{-k \cdot C \cdot x} dx \quad (\text{Ec. 4.41})$$

IV.3.3. Modificaciones del modelo foto-Fenton.

Las especies consideradas por el modelo se mantienen respecto a las secciones anteriores, Fe(II) y Fe(III), H₂O₂, R (todos los radicales siguen agrupándose un único tipo), oxígeno disuelto (O₂) y tres tipos diferentes de materia orgánica, M, MX y MX₂, respectivamente el compuesto original y dos grupos de intermedios.

El esquema de reacción también se mantiene, representándose nuevamente mediante tres grupos de reacciones (Tabla 4.13): el ciclo del hierro característico del tratamiento foto-Fenton (responsable de la generación de radicales), las reacciones de oxidación/mineralización (responsables del consumo eficiente de radicales) y las reacciones de generación de oxígeno (responsables del consumo ineficiente de radicales).

En relación a las expresiones cinéticas, se modifica el cálculo de la reducción del Fe(II) a Fe(III) para introducir el parámetro VRPA (Ec. 4.42). En un modelo basado en primeros principios, dicha velocidad de reacción se calcula como la multiplicación del VRPA por el rendimiento cuántico de la reacción. Sin embargo, no parece apropiado introducir directamente dicha expresión en el modelo puesto que, en esta ocasión, se trabaja con un modelo semiempírico. Es decir, si el resto de reacciones representan grupos de reacciones es de esperar que la aplicación directa de una reacción elemental en el modelo no de los resultados esperados. Así, se decidió utilizar una expresión tipo VRPA para el cálculo de la reacción de interacción catalizador-radiación UV tipo, sustituyendo el rendimiento cuántico por una constante cinética que permita dar mayor libertad en el ajuste (Tabla 4.13).

Puesto que las características principales del modelo no han sido modificadas, este sigue siendo un modelo dinámico basado en los balances de materia y preparado para la operación por lotes. Para introducir el efecto de la relación volumen iluminado-volumen total sobre el tratamiento, en los balances de materia donde se encuentra implicada la Reac. 2, dicha velocidad de reacción es multiplicada por la fracción de volumen iluminado, permitiendo así tener en cuenta el hecho de que dicha reacción solo puede darse bajo iluminación (veáse Tabla 4.13).

Por otra parte, el procedimiento de cálculo del VRPA en el modelo siguió la siguiente metodología: en primer lugar se determina la concentración de Fe(III) para cada tiempo de integración, con este valor, se calcula el LVRPA a lo largo del paso óptico del fotorreactor y, finalmente, se obtiene el VRPA a partir de los datos del LVRPA con un paso de integración equivalente a 0.17 mm.

Tabla 4.13. Reacciones, expresiones cinéticas y balances de materia del modelo tras las modificaciones propuestas.

Reacciones del modelo		Expresiones cinéticas	
$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + R$	(Reac. 4.1)	$r_1 = k_1 [Fe^{2+}] [H_2O_2]$	(Ec. 4.14)
$Fe^{3+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + R$	(Reac. 4.2)	$r_2 = k_2 VRPA$	(Ec. 4.42)
$R + H_2O_2 \rightarrow g_1 O_2$	(Reac. 4.3)	$r_3 = k_3 [R] [H_2O_2]$	(Ec. 4.16)
$R + R \rightarrow g_2 O_2$	(Reac. 4.4)	$r_4 = k_4 [R] [R]$	(Ec. 4.17)
$M + R + c O_2 \rightarrow MX$	(Reac. 4.5)	$r_5 = k_5 [M] [R] [O_2]$	(Ec. 4.18)
$M + R \rightarrow MX$	(Reac. 4.6)	$r_6 = k_6 [M] [R]$	(Ec. 4.19)
$MX + R \rightarrow CO_2$	(Reac. 4.7)	$r_7 = k_7 [MX] [R]$	(Ec. 4.20)
$MX + R \rightarrow MX_2$	(Reac. 4.8)	$r_8 = k_8 [MX] [R]$	(Ec. 4.21)
$MX_2 + R \rightarrow CO_2$	(Reac. 4.9)	$r_9 = k_9 [MX_2] [R]$	(Ec. 4.22)
Balances de materia			
$\frac{dFe^{2+}}{dt} = -r_1 + \%V_{iluminado} r_2$		(Ec. 4.43)	
$\frac{dFe^{3+}}{dt} = r_1 - \%V_{iluminado} r_2$		(Ec. 4.44)	
$\frac{dH_2O_2}{dt} = -r_1 - r_3$		(Ec. 4.26)	
$\frac{dR}{dt} = r_1 + \%V_{iluminado} r_2 - r_3 - 2r_4 - r_5 - r_6 - r_7 - r_8 - r_9$		(Ec. 4.45)	
$\frac{dM}{dt} = -r_5 - r_6$		(Ec. 4.28)	
$\frac{dMX}{dt} = r_5 + r_6 - r_7 - r_8$		(Ec. 4.29)	
$\frac{dMX_2}{dt} = r_7 + r_8 - r_9$		(Ec. 4.30)	
$\frac{dO_2}{dt} = g_1 r_3 + g_2 r_4 - c r_5 + k_L a (O_2^* - O_2)$		(Ec. 4.31)	

IV.3.4. Modelado de la serie experimental con distintas relaciones volumen iluminado-volumen total.

Una vez modificado el modelo, los parámetros del mismo fueron identificados y optimizados obteniéndose una buena concordancia entre los resultados experimentales y los perfiles predichos, tal y como muestra la Figura 4.48. Es posible seguir perfectamente el consumo de peróxido de hidrógeno ocurriendo lo mismo con la mineralización de COD para los distintos ensayos. En general, las predicciones de las

curvas de oxígeno disuelto son aceptables a pesar de su rápida dinámica, si bien pueden observarse ciertas desviaciones (Figura 4.49). Es importante que las curvas predichas presenten las mismas tendencias que los datos experimentales puesto que, de alguna forma, indican que el modelo es capaz de representar el comportamiento del proceso foto-Fenton. Por el contrario, no es necesaria una predicción exacta, puesto que el oxígeno disuelto es un indicador de la eficiencia del proceso pero no tiene ningún efecto sobre el diseño y escalado de plantas. Si se quiere utilizar el modelo para el control del proceso (dosificación de peróxido de hidrógeno basada en la respuesta del oxígeno disuelto) no tiene sentido calibrar el modelo para distintas relaciones volumen iluminado-volumen total, ya que la descontaminación será llevada a cabo en una planta concreta. De esta forma, el modelo estaría perdiendo precisión de forma innecesaria. Además, cuando esta relación de volúmenes es baja, la importancia del proceso Fenton aumenta, por tanto resulta lógico que el modelo, al no tener en cuenta este proceso por razones de simplificación, disminuya su capacidad de predicción. De hecho, es cuando se utiliza el porcentaje de volumen iluminado más bajo y la concentración de peróxido de hidrógeno más baja cuando se obtiene el peor ajuste del oxígeno disuelto, precisamente cuando mayor es la importancia del Fenton respecto al foto-Fenton (Figura 4.50). Los parámetros del modelo se muestran en la Tabla 4.14.

Tabla 4.14. Parámetros obtenidos tras el ajuste para los experimentos con distintos volúmenes iluminados.

Constantes cinéticas, mM⁻¹h⁻¹								
k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9
9.3	21.1	73874	7630879	524	56282	101215	252274	7790
Coefficientes estequiométricos				Transf. materia				
β_1		β_2		c		$K_L a$		
0.08		0.42		0.13		7.83		

k_2 : mM h⁻¹ W⁻¹

k_5 : mM⁻² h⁻¹

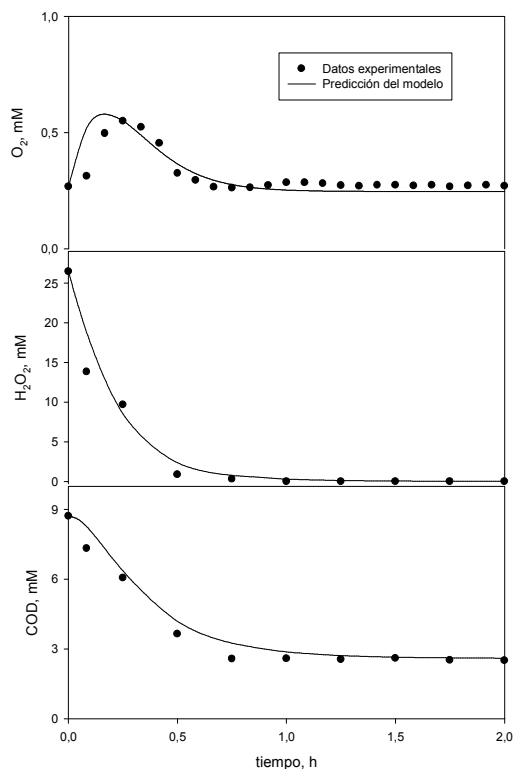


Figura 4.48. Comparación entre los resultados experimentales y las predicciones del modelo para el ensayo con un 65% de volumen iluminado y 26.47 mM de H_2O_2 .

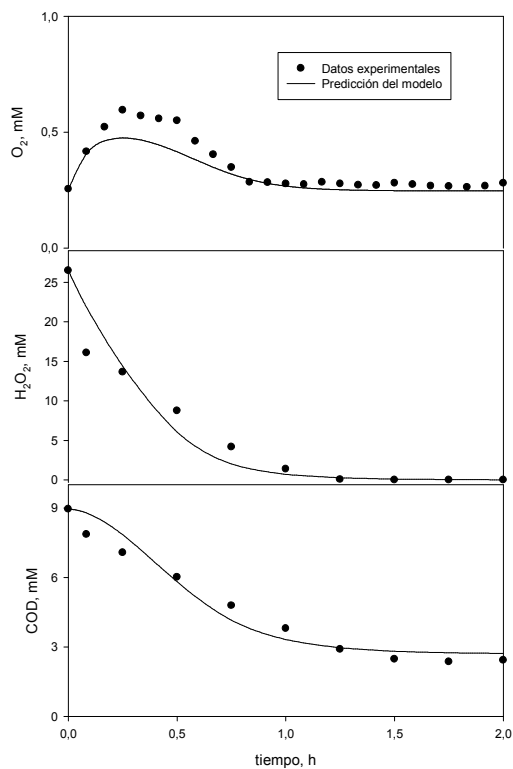


Figura 4.49. Comparación entre los resultados experimentales y las predicciones del modelo para el ensayo con un 30% de volumen iluminado y 26.47 mM de H_2O_2 .

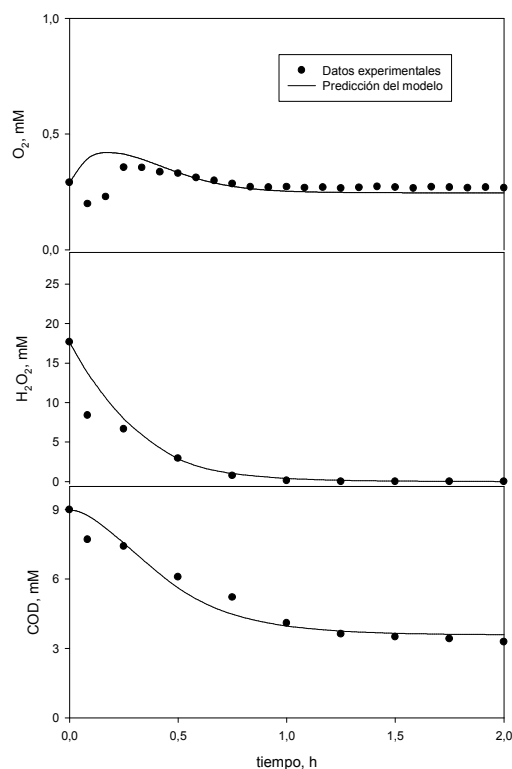


Figura 4.50. Comparación entre los resultados experimentales y las predicciones del modelo para el ensayo con un 30% de volumen iluminado y 17.65 mM de H₂O₂.

IV.3.5. Modelado de la serie experimental con pirimetanil.

Una vez modelada la serie experimental referente al paracetamol, se procedió al ajuste de los parámetros de los ensayos relacionados con pirimetanil, donde para unas condiciones iniciales fijas, se varió la intensidad de irradiancia. En general, como se puede ver en la Figuras 4.51, 4.52 y 4.53 los ajustes son aceptables, si bien la precisión del modelo no llega a ser la esperada para las irradiancias más extremas. En todo caso, la pérdida de precisión parece estar relacionada con los valores de irradiancia seleccionados más que con el cambio de contaminante. El proceso foto-Fenton sufre una cierta inercia al comienzo del tratamiento. Se observa claramente en los datos experimentales (Figura 4.45) que el proceso necesita acumular cierta energía para que la concentración de peróxido de hidrógeno comience a descender de forma apreciable, tal y como muestra la curva para el experimento con 4 W m^{-2} de irradiancia. Este hecho hace que, en cierta forma, el experimento con la irradiancia más baja se comporte de forma muy distinta a los otros dos ensayos y el modelo presenta ciertos problemas para ajustar la serie experimental completa. De hecho, ya se vio cuando se llevaron a cabo ensayos en exterior (serie experimental del efecto de las variables medioambientales), como las predicciones son buenas. En esta ocasión, si se observa la predicción obtenida para el ensayo con 4 W m^{-2} de irradiancia, se ve como la forma de la curva no concuerda con los datos experimentales. No ocurre lo

mismo con el ensayo llevado a cabo bajo 32 W m^{-2} de radiación UV, donde la forma de la curva sí se ajusta a los datos pero se predice una menor degradación del COD. En cierto modo es de esperar que, si no se utilizan irradiancias tan bajas a la hora de calibrar el modelo, la curva a 32 W m^{-2} ajuste perfectamente los datos experimentales, tal y como ha ocurrido en el resto de series experimentales. Una vez más, se pone de manifiesto que el rango de condiciones bajo las que se puede calibrar el modelo es limitado, al menos en lo referente al comportamiento de los ensayos. No se pueden esperar predicciones exactas si se busca modelar condiciones 'opuestas'. Bajo la experiencia acumulada con este trabajo, el modelo parece ser capaz de captar una bajada de irradiancia momentánea si esta ocurre durante el tratamiento, si bien, no será capaz de funcionar correctamente si se opera durante un día nublado, puesto que el comportamiento global del proceso sufre modificaciones importantes y la importancia del Fenton coge fuerza. En este sentido, una posible solución sería el calibrar el modelo de forma independiente para irradiancias bajas y medias-altas aplicando unos parámetros u otros en función de las condiciones ambientales. Los valores de los parámetros del modelo pueden consultarse en la Tabla 4.15.

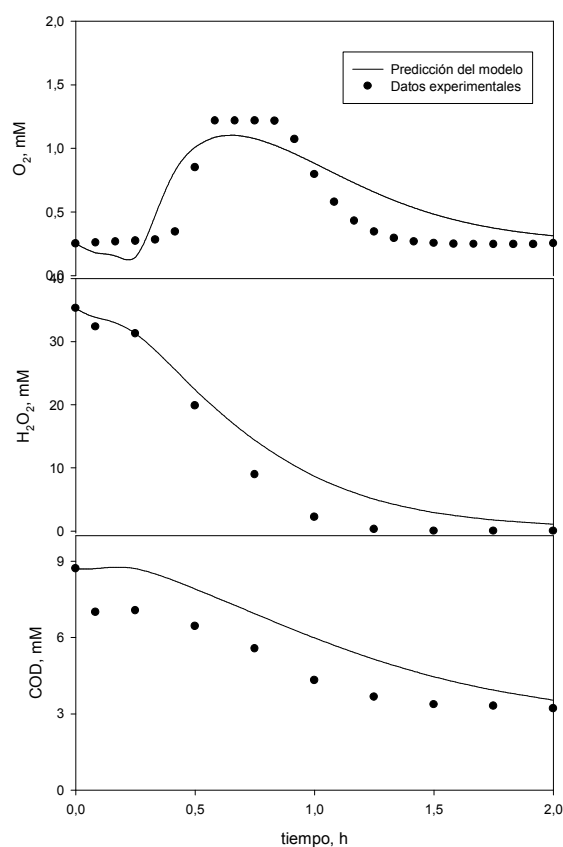


Figura 4.51. Comparación entre los resultados experimentales y las predicciones del modelo para el ensayo bajo una irradiancia de 32 W m^{-2} .

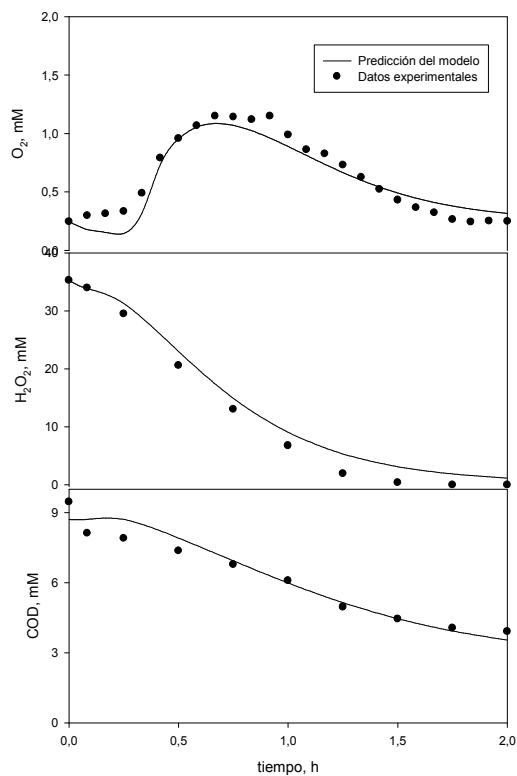


Figura 4.52. Comparación entre los resultados experimentales y las predicciones del modelo para el ensayo bajo una irradiancia de 18 W m^{-2} .

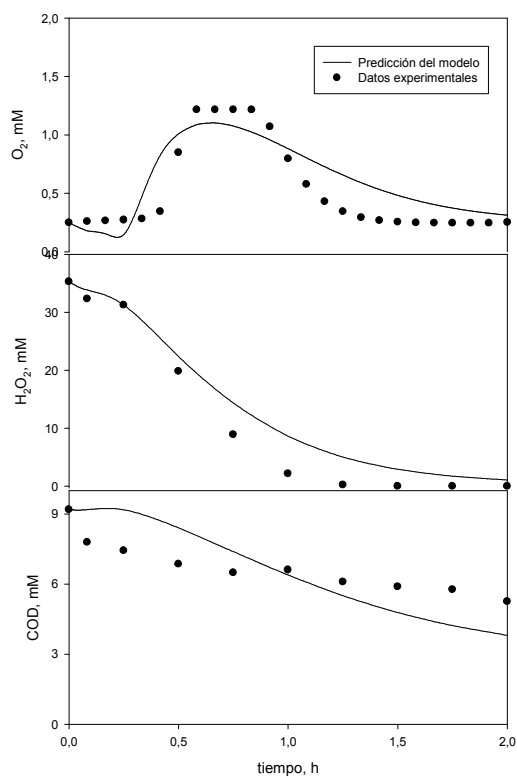


Figura 4.53. Comparación entre los resultados experimentales y las predicciones del modelo para el ensayo bajo una irradiancia de 4 W m^{-2} .

Tabla 4.15. Parámetros obtenidos tras el ajuste para los experimentos con pirimetanil a distintas irradiancias.

Constantes cinéticas, mM⁻¹h⁻¹								
k ₁	k ₂ [*]	k ₃	k ₄	k ₅ [*]	k ₆	k ₇	k ₈	k ₉
8.31	3.38	441497	209426	529056	563268	71161	944180	88248
Coefficientes estequiométricos				Transf. materia				
g ₁		g ₂		c		K _L a		
0.15		0.58		0.35		5.18		

k₂: m² mM⁻¹ h⁻¹ W⁻¹; k₅: mM⁻² h⁻¹

En lo referente a la aplicación del modelo al diseño de fotorreactores, los resultados obtenidos no parecen problemáticos. Puesto que no se puede esperar diseñar una planta de tratamiento para operar bajo radiaciones de 4 W m⁻² por lo que, una vez más, no tiene sentido utilizar dichos valores para su calibración. Sin embargo, es importante conocer las limitaciones del modelo, es por ello que se incluyó este valor en la serie experimental. Tal y como ya se explicaba en la introducción de esta tesis, es fundamental plantearse la finalidad de uso del modelo, puesto que su calibración debe hacerse dentro de un rango de condiciones razonable y lo más próximas a las condiciones bajo las cuales va a ser utilizado. De lo contrario, se pueden cometer errores considerables.

Así, según todo lo estudiado durante el desarrollo de esta tesis, este tipo de modelo semiempírico es una herramienta potente, capaz de ser utilizada tanto para control como para el diseño y escalado de plantas. Además, es aplicable a cualquier tipo de contaminante o mezcla de contaminantes, para distintos tipos de fotorreactores, teniendo en cuenta la absorción de radiación UV durante el tratamiento por parte de compuestos distintos al catalizador, teniendo en cuenta las variaciones en la relación de volúmenes iluminado-total y, como se acaba de explicar, bajo cierto rango de condiciones iniciales. Esta última parece la principal limitación del modelo. Si se busca aplicar el mismo bajo comportamientos del proceso muy distintos, se recomienda calibrar el modelo para cada una de las situaciones y utilizar unos parámetros u otros.

CAPÍTULO V: CONCLUSIONES



Capítulo V: Conclusiones

Los resultados del trabajo experimental desarrollado durante esta tesis doctoral permiten extraer las siguientes conclusiones:

- (1) Los resultados obtenidos han demostrado la viabilidad del tratamiento de un agua tóxica modelo, compuesta por una mezcla de 5 plaguicidas con un COD inicial de 200 mg L^{-1} , mediante el acoplamiento de un pretratamiento por foto-Fenton solar y una oxidación biológica en un biorreactor de membranas. La eficiencia de eliminación de materia orgánica del sistema supera las alcanzadas por sistemas combinados incluyendo otros biorreactores de uso más extendido como el SBR y permite la obtención de un efluente de alta calidad.
- (2) La utilización de un MBR en el proceso integrado foto-Fenton/oxidación biológica para la descontaminación y depuración de un agua residual industrial modelo compuesta por una mezcla de 5 plaguicidas con un COD inicial de 500 mg L^{-1} , permite reducir la intensidad del pretratamiento fotocatalítico desde el 57% mineralización (punto óptimo de acoplamiento con un reactor tipo SBR) hasta el 40% (punto en el que tiene lugar la eliminación completa de los principios activos para la mezcla empleada), sin que se vea afectada la capacidad máxima de tratamiento del MBR, ni el tiempo de residencia hidráulico mínimo aplicable al sistema, ni las velocidades específicas de consumo de C y N.
- (3) La determinación del tiempo de residencia hidráulico adecuado en la etapa de tratamiento biológico en MBR puede llevarse a cabo satisfactoriamente aplicando la metodología propuesta en el presente trabajo basada en la medida manométrica (Oxítóp®) de la cinética de consumo de oxígeno (DBO) y en la obtención de los parámetros alfa y beta, relacionados con la capacidad de tratamiento del sistema y con la calidad del efluente, respectivamente.
- (4) La evaluación económica del proceso integrado reveló que los costes globales dependen, en gran medida, de la carga contaminante y de la biodegradabilidad del agua residual, así como de la escala del sistema de tratamiento y que, el uso de un MBR, permite la reducción de los costes del pretratamiento en un 20% y los costes globales en un 12%, aproximadamente, bajo las condiciones estudiadas. El desglose de dichos costes demostró que el consumo de reactivos durante la etapa fotocatalítica (60-75% del gasto de dicho proceso) y los costes de amortización consecuencia de la construcción del fotorreactor (13-18% del

gasto de dicho proceso) son los puntos clave a optimizar para aumentar la competitividad económica del proceso integrado.

- (5) Es posible representar satisfactoriamente el comportamiento del proceso foto-Fenton en un amplio rango de condiciones mediante el uso de un modelo semiempírico basado en reacciones generales globales, estados agrupados y un número asumible de parámetros permitiendo obtener buenas predicciones de la mineralización del COD, del consumo de H_2O_2 y de la evolución del oxígeno disuelto del sistema. Las buenas predicciones de la evolución del oxígeno disuelto podrían permitir su utilización como herramienta de control del proceso para la optimización de la dosificación de peróxido de hidrógeno.
- (6) El modelo permite modelar el efecto de las variables ambientales, temperatura y radiación UV, sobre el proceso foto-Fenton y, por tanto, escalar y evaluar la capacidad de tratamiento de plantas teniendo en cuenta las condiciones ambientales propias de la localización geográfica, lo que supone una mejora del método clásico de escalado de plantas de tratamiento utilizado hasta la fecha.
- (7) El modelo desarrollado ha demostrado su validez con distintos contaminantes e incluso con mezclas, permite tener en cuenta el efecto de la fracción de volumen iluminado sobre la cinética del proceso y, mediante la incorporación del parámetro VRPA (velocidad volumétrica de absorción de fotones), permite considerar la geometría del fotorreactor. Por tanto, es posible su aplicación a la optimización y diseño de fotorreactores.

Chapter V: Conclusions

The results of the experimental work carried out for this thesis takes to the next conclusions:

- (1) The results obtained have demonstrated the treatment feasibility of a toxic model wastewater, consisting in a five pesticide mixture with an initial DOC of 200 mg L^{-1} , by coupling a solar photo-Fenton pretreatment and a biological oxidation in MBR. The system organic matter removal efficiency overcomes the ones obtained by other combined systems including other common bioreactors as the SBR and allows obtaining a high quality effluent.
- (2) The use of a MBR for the integrated process photo-Fenton/biological oxidation for the decontamination of a model industrial wastewater, containing a five pesticide mixture with an initial COD of 500 mg L^{-1} , allows diminishing the photocatalytic pretreatment intensity from 57% mineralization (optimal coupling point with an SBR) to 40% (complete active ingredients removal), without affecting the MBR maximum treatment capability, the minimum hydraulic retention time applicable to the system and neither C and N specific consumption rates.
- (3) The selection of an adequate hydraulic retention time for the MBR can be satisfactorily carried out by applying the proposed methodology explained during this thesis which is based on the manometric measurement (Oxitop®) of oxygen consumption kinetics (BOD) and the calculation of the parameters beta and alpha, related to effluent quality and system treatment capability, respectively.
- (4) Economic evaluation of the integrated process disclosed the global costs are greatly dependent on wastewater organic load and biodegradability as well on treatment volume. Besides, the use of an MBR for the biological stage of the combined system resulted in a 20% reduction of photocatalytic treatment cost and 12% of global costs, approximately, under the conditions studied. Costs breakdown demonstrated that reagents consumption during pretreatment (60-75% of this process costs) and acquisition cost caused by photoreactor construction (13-18% of this process costs) are the key optimizables points for increasing integrated treatment economic competitiveness.

- (5) The use of a semi-empirical model with an acceptable number of parameters based on general global reactions and lump species, allows representing photo-Fenton process behaviour and obtaining good predictions of DOC mineralization, H_2O_2 consumption and dissolved oxygen evolution. These good dissolved oxygen predictions could allow the model use as a process control tool for hydrogen peroxide dosage optimization.
- (6) The model allows modelling the effect of ambient conditions, temperature and UV radiation, over photo-Fenton process and, therefore, scaling-up and evaluating treatment plants taking into account the ambient conditions of the plant location, which means an improvement of treatment plants scaling-up classic method.
- (7) The proposed model has been validated for different pollutants, allows taking into account the illuminated volume percentage effect over process kinetics and, by means of VRPA parameter (volumetric rate of photons absorption), allows considering reactor geometry. Therefore, its application to photoreactors optimization and design is possible.

GLOSARIO



Glosario

ARS: Agua residual urbana sintética

AF: Agua fototratada

CIT: Carbono inorgánico total

COD: Carbono orgánico disuelto

CPC: Colector parabólico compuesto

CT: Carbono total

DBO: Demanda biológica de oxígeno

DQO: Demanda química de oxígeno

EDAR: Estación depuradora de aguas residuales

FM ratio: Relación influente-microorganismos

IBR: Biorreactor con biomasa inmovilizada

LVRPA: Velocidad volumétrica local de absorción de fotones

MBR: Biorreactor de membranas

NT: Nitrógeno total

OI: Ósmosis inversa

PAO: Proceso avanzado de oxidación

RD: Real Decreto

SBR: Reactor biológico secuencial

SPE: Sustancias poliméricas extracelulares

STS: Sólidos totales en suspensión

SVS: Sólidos volátiles en suspensión

TRH: Tiempo de residencia hidráulico

TRS: Tiempo de retención de sólidos

VRPA: velocidad volumétrica de absorción de fotones

- A_{base}**: Área de captadores de la planta piloto para el tratamiento foto-Fenton
- A_r**: Superficie de colector
- c₁, c₂, g₁**: coeficientes estequiométricos del modelo
- CA_f**: Costes de amortización del proceso foto-Fenton
- CA_{MBR}**: Costes de amortización para el MBR
- C_{base}**: Coste de la planta piloto para el tratamiento foto-Fenton
- C_E**: Coste energético
- Co_f**: Costes de operación del proceso foto-Fenton
- C_{per}**: Costes de personal
- C_{reactivos}**: Coste de los reactivos consumidos durante el proceso foto-Fenton
- C_S**: Costes de eliminación de sólidos para el tratamiento en MBR
- D**: días de operación anuales
- H_S**: número de horas de sol anuales disponibles
- I_{MBR}**: Costes de inversión para el MBR
- I_t**: Coste de inversión total
- k**: constante cinética
- K_{La}**: coeficiente volumétrico de transferencia de materia
- L**: vida útil de la planta
- p₁, p₂ y p₃**: Constantes para compensar los pesos de los distintos errores en los trabajos de modelado
- P_{base}**: Costes de instalación para el MBR
- P_E**: Coste de la potencia
- Q**: Caudal
- q_{COD}**: Velocidad específica de eliminación de carbono para un TRH determinado
- q_{O₂}**: Velocidad específica de consumo de oxígeno
- Q_{UV}**: Energía acumulada para alcanzar un nivel de mineralización por foto-Fenton concentrado
- t_{30W}**: Tiempo de iluminación normalizado
- t_r**: tiempo de residencia hidráulico

UV_G: Radiación UV media

V_{base}: volumen de la planta piloto MBR

V_i: Volumen iluminado

V_r: Volumen del MBR

V_t: volumen total

V_y: Volumen anual de tratamiento

W: Potencia requerida de bombeo

x: profundidad

X: Valor de las distintas variables de respuesta en el modelado (COD, H₂O₂ y oxígeno disuelto)

α: Fracción de velocidad máxima de consumo de carbono en el MBR

α': Fracción de velocidad máxima de consumo de oxígeno

β: Fracción aproximada de la mínima concentración de COD en el efluente

β': Fracción aproximada de DBO máxima

Δ_{DBO}: Diferencia entre los valores de DQO y DBO

REFERENCIAS



Referencias

- Acharya, C., Nakhla, G., Bassi, A. A novel two-stage MBR denitrification process for the treatment of high strength pet food wastewater (2006) *Journal of Hazardous Materials*, 129 (1-3), pp. 194-203.
- Affam, A.C., Chaudhuri, M. Optimization of Fenton treatment of amoxicillin and cloxacillin antibiotic aqueous solution (2013) *Desalination and Water Treatment*. Article in Press.
- Aguinaco, A., Beltrán, F.J., Sagasti, J.J.P., Gimeno, O. In situ generation of hydrogen peroxide from pharmaceuticals single ozonation: A comparative study of its application on Fenton like systems (2014) *Chemical Engineering Journal*, 235, pp. 46-51.
- Ahmadi, M., Vahabzadeh, F., Bonakdarpour, B., Mofarrah, E., Mehranian, M. Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation (2005) *Journal of Hazardous Materials*, 123 (1-3), pp. 187-195.
- Ahmed, F.N., Lan, C.Q. Treatment of landfill leachate using membrane bioreactors: A review (2012) *Desalination*, 287, pp. 41-54.
- Al Momani, F.A., Shawaqfeh, A.T., Shawaqfeh, M.S. Solar wastewater treatment plant for aqueous solution of pesticide (2007) *Solar Energy*, 81 (10), pp. 1213-1218.
- Alfano, O. M., Romero, Roberto L., Cassano, Alberto E. Modelling of radiation transport and energy absorption in photoreactors. (1986) *Advances in Transport Processes*, 4, pp. 201-273.
- Alfano, O.M., Bahnemann, D., Cassano, A.E., Dillert, R., Goslich, R. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light (2000) *Catalysis Today*, 58 (2), pp. 199-230.
- Alfano, O.M., Irazoqui, H.A., Cassano, A.E. The local and observed photochemical reaction rates revisited (2009) *Photochemical and Photobiological Sciences*, 8 (7), pp. 1047-1058.
- Ali, M.E.M., Gad-Allah, T.A., Elmolla, E.S., Badawy, M.I. Heterogeneous Fenton process using iron-containing waste (ICW) for methyl orange degradation: Process performance and modeling (2013) *Desalination and Water Treatment*, . Article in Press.
- Alvarez, J.D., Gernjak, W., Malato, S., Berenguel, M., Fuerhacker, M., Yebra, L.J. Dynamic models for hydrogen peroxide control in solar photo-Fenton systems (2007) *Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME*, 129 (1), pp. 37-44.
- Amat, A.M., Arques, A., García-Ripoll, A., Santos-Juanes, L., Vicente, R., Oller, I., Maldonado, M.I., Malato, S. A reliable monitoring of the biocompatibility of an effluent along an oxidative pre-treatment by sequential bioassays and chemical analyses (2009) *Water Research*, 43 (3), pp. 784-792.
- Amor, C., Lucas, M.S., Pirra, A.J., Peres, J.A. Treatment of concentrated fruit juice wastewater by the combination of biological and chemical processes (2012) *Journal of Environmental*

Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 47 (12), pp. 1809-1817.

Ananzeh, N.A., Bergendahl, J.A., Thompson, R.W. Kinetic model for the degradation of MTBE by Fenton's oxidation (2006) Environmental Chemistry, 3 (1), pp. 40-47.

APHA, AWWA, WEF. (1988) Standard Methods for the examination of Water and Waste Water. 20th Edition. United Book Press Inc., Maryland.

APHA-AWWA-WEF. (1992). Standard methods for the examination of water and wastewater. 18th Ed., Washington DC, USA.

Arslan-Alaton Idil, I., Yalabik, A.B., Olmez-Hanci, T. Development of experimental design models to predict Photo-Fenton oxidation of a commercially important naphthalene sulfonate and its organic carbon content (2010c) Chemical Engineering Journal, 165 (2), pp. 597-606.

Arslan-Alaton, I., Akin, A., Olmez-Hanci, T. An optimization and modeling approach for H₂O₂/UV-C oxidation of a commercial non-ionic textile surfactant using central composite design (2010a) Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 85 (4), pp. 493-501.

Arslan-Alaton, I., Ayten, N., Olmez-Hanci, T. Photo-Fenton-like treatment of the commercially important H-acid: Process optimization by factorial design and effects of photocatalytic treatment on activated sludge inhibition (2010b) Applied Catalysis B: Environmental, 96 (1-2), pp. 208-217.

Artiga, P., Carballa, M., Garrido, J.M., Méndez, R. Treatment of winery wastewaters in a membrane submerged bioreactor (2007) Water Science and Technology, 56 (2), pp. 63-69.

Artiga, P., Ficara, E., Malpei, F., Garrido, J.M., Méndez, R. Treatment of two industrial wastewaters in a submerged membrane bioreactor (2005) Desalination, 179 (1-3 SPEC. ISS.), pp. 161-169.

Assalin MR, Alameida ES, Durán N. Combined system of activated sludge and ozonation for the treatment of Kraft E1 effluent (2010) Int. J. Environ. Res. Public Health 64, pp. 1145–54.

Ayodele, O.B., Auta, H.S., Md Nor, N. Artificial neural networks, optimization and kinetic modeling of amoxicillin degradation in photo-Fenton process using aluminum pillared montmorillonite-supported ferrioxalate catalyst (2012) Industrial and Engineering Chemistry Research, 51 (50), pp. 16311-16319.

Bacardit, J., Stötzner, J., Chamarro, E., Esplugas, S. Effect of salinity on the photo-fenton process (2007) Industrial and Engineering Chemistry Research, 46 (23), pp. 7615-7619.

Ballesteros Martín, M.M., Sánchez Pérez, J.A., García Sánchez, J.L., Casas López, J.L., Malato Rodríguez, S. Effect of pesticide concentration on the degradation process by combined solar photo-Fenton and biological treatment (2009) Water Research, 43 (15), pp. 3838-3848

Ballesteros-Martín, M.M., Eliminación de plaguicidas no biodegradables en aguas mediante acoplamiento de fotocatalisis solar y oxidación biológica (2008). Memoria de tesis doctoral. Universidad de Almería.

Barb, W.G., Baxendale, J.H., George, P., and Hargrave, K.R. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide, *Nature* 163, 692–694, 1949.

Barb, W.G., Baxendale, J.H., George, P., and Hargrave, K.R. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I.—The ferrous ion reaction (1951a). *Trans. Faraday Soc.* 47, 462–500.

Barb, W.G., Baxendale, J.H., George, P., and Hargrave, K.R. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part II.—The ferric ion reaction (1951b). *Trans. Faraday Soc.* 47, 591–616.

Barbusiński, K., Fajkis, S. Optimization of the Fenton oxidation of wastewater generated by rape oil soapstock splitting (2011) *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 30 (4), pp. 620-631.

Barceló D, Petrovic M. Emerging contaminants in wastewaters (2007) *Trends Anal. Chem.* 26, pp.1019.

Belkacemi, K., Larachi, F., Sayari, A., 2000. Lumped kinetics for solid-catalyzed wet oxidation: a versatile model. *J. Catal.* 193, 224–237.

Benzaquén, T.B., Isla, M.A., Alfano, O.M. Quantum efficiencies of the photo-Fenton degradation of atrazine in water (2012) *Water Science and Technology*, 66 (10), pp. 2209-2216.

Bianco, B., De Michelis, I., Vegliò, F. Fenton treatment of complex industrial wastewater: Optimization of process conditions by surface response method (2011) *Journal of Hazardous Materials*, 186 (2-3), pp. 1733-1738.

Bianco, B., Macolino, P., Vegliò, F. Optimization of Fenton's reagents by means of surface response model (2009) *Chemical Engineering Transactions*, 17, pp. 439-444.

Blanco J. (2002). Desarrollo de colectores solares sin concentración para aplicaciones fotoquímicas de degradación de contaminantes persistentes en agua. Tesis Doctoral. Universidad de Almería.

Blanco J., Malato S., Fernández P., Vidal A., Morales A., Trincado P., Oliveira J.C., Minero C., Musci M., Casalle C., Brunotte M., Tratzky S., Dischinger N., Funken K-H., Sattler C., Vincent M., Collares-Pereira M., Mendes J.F., Rangel C.M. Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications. *Solar Energy* (2000), 67, pp. 317-330.

Blanco J., S. Malato, M.I. Maldonado, M. Vincent, J.P. Vincent, M. Sánchez, E. Myro, (2004). Proceedings of REWAS 04. Madrid, September 26–29, 2004. Volume II, 1425–1436. Oral presentation. Inasmet, San Sebastián, Spain.

Blöcher, C., Britz, T., Janke, H.D., Chmiel, H. Biological treatment of wastewater from fruit juice production using a membrane bioreactor: Parameters limiting membrane performance (2003) *Water Science and Technology: Water Supply*, 3 (5-6), pp. 253-259.

Bohdziewicz, J., Sroka, E., Kuszniak, W. Aerobic membrane bioreactor in the treatment of wastewater from the meat industry (2003) *Environment Protection Engineering*, 29 (3-4), pp. 143-155.

Bolzonella, D., Fatone, F., Pavan, P., Cecchi, F. Application of a membrane bioreactor for winery wastewater treatment (2010) *Water Science and Technology*, 62 (12), pp. 2754-2759.

Bouaifi, M., Hebrard, G., Bastoul, D., Roustan, M. A comparative study of gas hold-up, bubble size, interfacial area and mass transfer coefficients in stirred gas-liquid reactors and bubble columns (2001) *Chemical Engineering and Processing*, 40 (2), pp. 97-111.

Braslavsky, S.E., Braun, A.M., Cassano, A.E., Emeline, A.V., Litter, M.I., Palmisano, L., Parmon, V.N., Serpone, N. Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC recommendations 2011) (2011) *Pure and Applied Chemistry*, 83 (4), pp. 931-1014.

Brik, M., Chamam, B., Schöberl, P., Braun, R., Fuchs, W. Effect of ozone, chlorine and hydrogen peroxide on the elimination of colour in treated textile wastewater by MBR (2004) *Water Science and Technology*, 49 (4), pp. 299-303.

Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., and Ross, A. B.: Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem.* 17, 513-886, 1988.

Calza, P., Sakkas, V.A., Medana, C., Vlachou, A.D., Dal Bello, F., Albanis, T.A. Chemometric assessment and investigation of mechanism involved in photo-Fenton and TiO₂ photocatalytic degradation of the artificial sweetener sucralose in aqueous media (2013) *Applied Catalysis B: Environmental*, 129, pp. 71-79.

Calza, P., Sakkas, V.A., Villioti, A., Massolino, C., Boti, V., Pelizzetti, E., Albanis, T. Multivariate experimental design for the photocatalytic degradation of imipramine. Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products (2008) *Applied Catalysis B: Environmental*, 84 (3-4), pp. 379-388.

Cassano, A.E., Martín, C.A., Brandi, R.J., Alfano, O.M. Photoreactor analysis and design: Fundamentals and applications (1995) *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 34 (7), pp. 2155-2201.

Catalkaya, E.C., Kargi, F. Response surface analysis of photo-Fenton oxidation of simazine (2009) *Water Environment Research*, 81 (7), pp. 735-742.

Catley, G., Jones, W. Combined MBR process recycles industrial wastewater for potable use (2004) *Water and Wastewater International*, 19 (9), pp. 16-17.

Chan, K.H., Chu, W. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine (2003) *Chemosphere*, 51 (4), pp. 305-311.

Chang, J.-S., C.-Y. Chang, A.-C. Chen, L. Erdei, S. Vigneswaran, Long-term operation of submerged membrane bioreactor for the treatment of high strength acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) wastewater: effect of hydraulic retention time, *Desalination* 191 (2006) 45-51.

Chedeville, O., Tosun-Bayraktar, A., Porte, C. Modeling of Fenton reaction for the oxidation of phenol in water (2005) *Journal of Automated Methods and Management in Chemistry*, 2005 (2), pp. 31-36.

Chen, T.K., Chen, J.N. Combined membrane bioreactor (MBR) and reverse osmosis (RO) system for thin-film transistor - Liquid crystal display TFT-LCD, industrial wastewater recycling (2004) *Water Science and Technology*, 50 (2), pp. 99-106.

Chen, T.K., Ni, C.H., Chan, Y.C., Lu, M.C. MBR/RO/ozone processes for TFT-LCD industrial wastewater treatment and recycling (2005) *Water Science and Technology*, 51 (6-7), pp. 411-419.

Chen, T.K., Ni, C.H., Chen, J.N., Lin, J. High-strength nitrogen removal of opto-electronic industrial wastewater in membrane bioreactor - A pilot study (2003) *Water Science and Technology*, 48 (1), pp. 191-198.

Chu, W., Kwan, C.Y., Chan, K.H., Kam, S.K. A study of kinetic modelling and reaction pathway of 2,4-dichlorophenol transformation by photo-Fenton-like oxidation (2005) *Journal of Hazardous Materials*, 121 (1-3), pp. 119-126.

Colina-Márquez, J., MacHuca-Martínez, F., Puma, G.L. Radiation absorption and optimization of solar photocatalytic reactors for environmental applications (2010) *Environmental Science and Technology*, 44 (13), pp. 5112-5120.

Colombo, R., Ferreira, T.C.R., Alves, S.A., Carneiro, R.L., Lanza, M.R.V. Application of the response surface and desirability design to the Lambda- yhalothrin degradation using photo-Fenton reaction (2013) *Journal of Environmental Management*, 118, pp. 32-39.

Conte, L.O., Farias, J., Albizzati, E.D., Alfano, O.M. Photo-Fenton degradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in laboratory and solar pilot-plant reactors (2012) *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51 (11), pp. 4181-4191.

Côté, P., Masini, M., Mourato, D. Comparison of membrane options for water reuse and reclamation (2004) *Desalination*, 167 (1-3), pp. 1-11.

Cui, L.-Z., Shu, X.-C., Huang, F., Chen, Y. Design and debugging of upgrading engineering for wastewater treatment of mobile phone screen's production line (2012) *Xiandai Huagong/Modern Chemical Industry*, 32 (4), pp. 98-103.

De Jager, D., Sheldon, M.S., Edwards, W. Membrane bioreactor application within the treatment of high-strength textile effluent (2012) *Water Science and Technology*, 65 (5), pp. 907-914.

De Laat, J., Le, T.G. Effects of chloride ions on the iron(III)-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on the efficiency of the Fenton-like oxidation process (2006) *Applied Catalysis B: Environmental*, 66 (1-2), pp. 137-146.

- De Laat, J., Le, T.G. Kinetics and modeling of the Fe(III)/H₂O₂ system in the presence of sulfate in acidic aqueous solutions (2005) *Environmental Science and Technology*, 39 (6), pp. 1811-1818.
- De Lima Perini, J.A., Perez-Moya, M., Nogueira, R.F.P. Photo-Fenton degradation kinetics of low ciprofloxacin concentration using different iron sources and pH (2013) *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 259, pp. 53-58.
- Devi, L.G., Rajashekhar, K.E., Raju, K.S.A., Kumar, S.G. Kinetic modeling based on the non-linear regression analysis for the degradation of Alizarin Red S by advanced photo Fenton process using zero valent metallic iron as the catalyst (2009) *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 314 (1-2), pp. 88-94.
- Dillert, R., Cassano, A.E., Goslich, R., Bahnemann, D. Large scale studies in solar catalytic wastewater treatment (1999) *Catalysis Today*, 54 (2-3), pp. 267-282.
- Diyaudddeen Basheer Hasan, A.R. Abdul Aziz, Wan Mohd Ashri Wan Daud. Oxidative mineralisation of petroleum refinery effluent using Fenton-like process (2012) *Chemical Engineering Research and Design*, 90, pp. 298-307.
- Domínguez, J.R., González, T., Palo, P., Cuerda-Correa, E.M. Fenton + Fenton-like integrated process for carbamazepine degradation: Optimizing the system (2012) *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51 (6), pp. 2531-2538.
- Dopar, M., Kusic, H., Koprivanac, N. Treatment of simulated industrial wastewater by photo-Fenton process. Part I: The optimization of process parameters using design of experiments (DOE) (2011) *Chemical Engineering Journal*, 173 (2), pp. 267-279.
- Dorfman, L.M., Taub, I.A., Bühler, R.E. Pulse radiolysis studies. I. Transient spectra and reaction-rate constants in irradiated aqueous solutions of benzene (1962) *The Journal of Chemical Physics*, 36 (11), pp. 3051-3061.
- Dos Santos, A.C.V., Masini, J.C. Designing the Mineralization of a Wastewater Sample from a Coating Industry (2011) *Clean - Soil, Air, Water*, 39 (10), pp. 972-977.
- Duesterberg, C.K., Cooper, W.J., Waite, T.D. Fenton-mediated oxidation in the presence and absence of oxygen (2005) *Environmental Science and Technology*, 39 (13), pp. 5052-5058.
- Duesterberg, C.K., Waite, T.D. Kinetic modeling of the oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent: Implications of the role of quinones in the redox cycling of iron (2007) *Environmental Science and Technology*, 41 (11), pp. 4103-4110.
- Duesterberg, C.K., Waite, T.D. Process optimization of Fenton oxidation using kinetic modelling (2006) *Environmental Science and Technology*, 40 (13), pp. 4189-4195.
- Durán, A., Monteagudo, J.M., Amores, E. Solar photo-Fenton degradation of Reactive Blue 4 in a CPC reactor (2008) *Applied Catalysis B: Environmental*, 80 (1-2), pp. 42-50.

Edison GilPavas, Izabela Dobrosz-Gómez and Miguel Ángel Gómez-García. Decolorization and mineralization of Diarylde Yellow 12 (PY12) by photo-Fenton process: the Response Surface Methodology as the optimization tool. *Water Science and Technology* (2012) 65.10.

Elmolla, E.S., Chaudhuri, M., Eltoukhy, M.M. The use of artificial neural network (ANN) for modeling of COD removal from antibiotic aqueous solution by the Fenton process (2010) *Journal of Hazardous Materials*, 179 (1-3), pp. 127-134.

Fan, Y.-B., Wang, J.-S., Jiang, Z.-C., Chen, M.-X., Xu, K., Jia, Z.-P. Treatment of a dyeing wastewater from a woolen mill using an A/O membrane bio-reactor (2000) *Journal of Environmental Sciences (China) English Ed*, 12 (3), pp. 344-348.

Farias, J., Albizzati, E.D., Alfano, O.M. Kinetic study of the photo-Fenton degradation of formic acid. Combined effects of temperature and iron concentration (2009) *Catalysis Today*, 144 (1-2), pp. 117-123.

Farias, J., Albizzati, E.D., Alfano, O.M. New pilot-plant photo-Fenton solar reactor for water decontamination (2010) *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49 (3), pp. 1265-1273.

Farias, J., Rossetti, G.H., Albizzati, E.D., Alfano, O.M. Solar degradation of formic acid: Temperature effects on the photo-Fenton reaction (2007) *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46 (23), pp. 7580-7586.

Fatone, F., Di Fabio, S., Aulenta, F., Majone, M., Tapparo, A., Cecchi, F., Vecchiato, G., Busetto, M. Removal and fate of total and free cyanide treating real low loaded petrochemical wastewater in a pilot membrane bioreactor (MBR) (2009) *Chemical Engineering Transactions*, 17, pp. 215-220.

Filiz Ay, Ebru Cokay Catalkaya, Fikret Kargi. A statistical experiment design approach for advanced oxidation of Direct Red azo-dye by photo-Fenton treatment. *Journal of hazardous materials* 162 (2009) 230-236.

Galil, N.I., Levinsky, Y. Sustainable reclamation and reuse of industrial wastewater including membrane bioreactor technologies: case studies (2007) *Desalination*, 202 (1-3), pp. 411-417.

Galil, N.I., Sheindorf, C. Biological treatment of industrial wastewater by a membrane bioreactor (2006) *Israel Journal of Chemistry*, 46 (1), pp. 89-95.

Galil, N.I., Sheindori, Ch., Stahl, N., Tenenbaum, A., Levinsky, Y. Membrane bioreactors for final treatment of wastewater (2003) *Water Science and Technology*, 48 (8), pp. 103-110.

Gallard, H., De Laat, J. Kinetic modelling of Fe(III)/H₂O₂ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound (2000) *Water Research*, 34 (12), pp. 3107-3116.

Gao, D.-W., Tao, Y., An, R. Digested sewage treatment using membrane-based process at different hydraulic retention times (2012) *Desalination*, 286, pp. 187-192.

García-Montaño J, Ruiz N, Muñoz I, Doménech X, García-Hortal JA, Torrades F, Environmental assessment of different photo-Fenton approaches for commercial reactive dye removal (2006) *J. Hazard. Mater.* 138, pp. 218–225.

Gernjak, W., Fuerhacker, M., Fernández-Ibañez, P., Blanco, J., Malato, S. Solar photo-Fenton treatment - Process parameters and process control (2006) *Applied Catalysis B: Environmental*, 64 (1-2), pp. 121-130.

Gernjak, W., Krutzler, T., Glaser, A., Malato, S., Cáceres, J., Bauer, R., Fernández-Alba, A.R. Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants (2003) *Chemosphere*, 50 (1), pp. 71-78.

Gernjak, W., Maldonado, M.I., Malato, S., Cáceres, J., Krutzler, T., Glaser, A., Bauer, R. *Sol. Energy* 77 (2004) 567.

Ghafoori, S., Mehrvar, M., Chan, P.K. Free-radical-induced degradation of aqueous polyethylene oxide by UV/H₂O₂: Experimental design, reaction mechanisms, and kinetic modelling (2012) *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51 (46), pp. 14980-14993.

Ghafoori, S., Mehrvar, M., Chan, P.K. Photoassisted Fenton-like degradation of aqueous poly(acrylic acid): From mechanistic kinetic model to CFD modelling (2013) *Chemical Engineering Research and Design*, . Article in Press.

Ghanbarzadeh Lak, M., Sabour, M.R., Amiri, A., Rabbani, O. Application of quadratic regression model for Fenton treatment of municipal landfill leachate (2012) *Waste Management*, 32 (10), pp. 1895-1902.

Giménez J., Curcó D., Queral M.A. Photocatalytic Treatment of Phenol and 2,4-dichlorophenol in a Solar Plant in the Way to Scaling-up (1999). *Catalysis Today*, 54, pp. 229-244.

Göb, S., Oliveros, E., Bossmann, S.H., Braun, A.M., Guardani, R., Nascimento, C.A.O. Modeling the kinetics of a photochemical water treatment process by means of artificial neural networks (1999) *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 38 (4-6), pp. 373-382.

Göb, S., Oliveros, E., Bossmann, S.H., Braun, A.M., Nascimento, C.A.O., Guardani, R. Optimal experimental design and artificial neural networks applied to the photochemically enhanced Fenton reaction (2001) *Water Science and Technology*, 44 (5), pp. 339-345.

Gogate, P.R., Pandit, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions (2004) *Advances in Environmental Research*, 8 (3-4), pp. 501-551.

Gong, Y.H., Zhang, H., Li, Y.L., Xiang, L.J., Royer, S., Valange, S., Barrault, J. Evaluation of heterogeneous photo-Fenton oxidation of Orange II using response surface methodology (2010) *Water Science and Technology*, 62 (6), pp. 1320-1326.

González, S., Müller, J., Petrovic, M., Barceló, D., Knepper, T.P. Biodegradation studies of selected priority acidic pesticides and diclofenac in different bioreactors (2006) *Environmental Pollution*, 144 (3), pp. 926-932.

Goswami D.Y., Sharma S.K., Mathur G.D., Jotshi C.K. Techno-Economic Analysis of Solar Detoxification Systems (1997). *Journal of Solar Energy Engineering-Transactions of the ASME*, 119, pp. 108-113.

Grcic I., Dinko Vujevic, Josip Sepcic, Natalija Koprivanac Minimization of organic content in simulated industrial wastewater by Fenton type processes: A case study. *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 954-961.

Grčić, I., Papić, S., Koprivanac, N., Kovačić, I. Kinetic modeling and synergy quantification in sono and photooxidative treatment of simulated dyehouse effluent (2012) *Water Research*, 46 (17), pp. 5683-5695.

Grčić, I., Vujević, D., Koprivanac, N. The use of D-optimal design to model the effects of process parameters on mineralization and discoloration kinetics of Fenton-type oxidation (2010) *Chemical Engineering Journal*, 157 (2-3), pp. 408-419.

Grund, N. Environmental considerations for textile printing products. *Journal of the Society of Dyers and Colourists* (1995) 111 (1/2), pp.7–10.

Guglielmi, G., Andreottola, G., Foladori, P., Ziglio, G. Membrane bioreactors for winery wastewater treatment: Case-studies at full scale (2009) *Water Science and Technology*, 60 (5), pp. 1201-1207.

Haberl R, Urban W, Gehringer P, Szinovatz W. Treatment of pulp-bleaching effluents by activated sludge, precipitation, ozonation and irradiation (1991) *Water Sci. Technol.* 24, pp. 229–239.

Hai, F.I., Yamamoto, K., Nakajima, F., Fukushi, K. Application of a GAC-coated hollow fiber module to couple enzymatic degradation of dye on membrane to whole cell biodegradation within a membrane bioreactor (2012) *Journal of Membrane Science*, 389, pp. 67-75.

Hai, F.I., Yamamoto, K., Nakajima, F., Fukushi, K. Factors governing performance of continuous fungal reactor during non-sterile operation - The case of a membrane bioreactor treating textile wastewater (2009) *Chemosphere*, 74 (6), pp. 810-817.

Hay, C.T., Sun, D.D., Khor, S.L., Leckie, J.O. Effect of 200 days' sludge retention time on performance of a pilot scale submerged membrane bioreactor for high strength industrial wastewater treatment (2006) *Water Science and Technology*, 53 (11), pp. 269-276.

Henze, Harremoës, La Cour Jansen and Arvin, third ed., Springer, 2002.

Hermosilla, D., Merayo, N., Ordóñez, R., Blanco, T. Optimization of conventional Fenton and ultraviolet-assisted oxidation processes for the treatment of reverse osmosis retentate from a paper mill (2012) *Waste Management*, 32 (6), pp. 1236-1243.

Herrera, F., Lopez, A., Kiwi, J. Photochemically activated degradation of reactive dyes: Statistical modeling of the reactor performance (2000) *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 135 (1), pp. 45-51.

Hildebrant A, Lacorte S, Barceló D. Sampling of water, soil and sediment to trace organic pollutants at a river-basin scale (2006) *Anal. Bioanal. Chem.* 386, pp. 1075–1088.

Hodgkinson, A., Fries, K., Harrison, E. The gippsland water factory -revolutionising the treatment of pulp and paper mill effluent (2008) *Appita Annual Conference*, pp. 375-382.

Hogenboom, A.C., van Leerdam, J.A., de Voogt, P. Accurate mass screening and identification of emerging contaminants in environmental samples by liquid chromatography-hybrid linear ion trap Orbitrap mass spectrometry (2009) *Journal of Chromatography A*, 1216 (3), pp. 510-519.

Hoinkis, J., Deowan, S.A., Panten, V., Figoli, A., Huang, R.R., Drioli, E. Membrane bioreactor (MBR) technology - A promising approach for industrial water reuse (2012) *Procedia Engineering*, 33, pp. 234-241.

Hoinkis, J., Panten, V. Wastewater recycling in laundries-From pilot to large-scale plant (2008) *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47 (7), pp. 1159-1164.

Huang, L.-N., De Wever, H., Diels, L. Diverse and distinct bacterial communities induced biofilm fouling in membrane bioreactors operated under different conditions (2008) *Environmental Science and Technology*, 42, pp. 8360-8366.

Huang, R.-R., Hoinkis, J., Hu, Q., Koch, F. Treatment of dyeing wastewater by hollow fiber membrane biological reactor (2009) *Desalination and Water Treatment*, 11 (1-3), pp. 288-293.

Innocenti, L., Bolzonella, D., Pavan, P., Cecchi, F. Effect of sludge age on the performance of a membrane bioreactor: Influence on nutrient and metals removal (2002) *Desalination*, 146, pp. 467-474.

Iurascu B., I. Siminiceanu, D. Vione, M.A. Vicente, A. Gil. Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated Water Research 43 (2009) 1313-1322.

Jeff A. Roberts, Paul M. Sutton, Prakash N. Mishra, Application of the membrane biological reactor system for combined sanitary and industrial wastewater treatment (2000) *International Biodeterioration & Biodegradation*, 46 (1), pp. 37-42.

Jones, N., Freeman, B., Peck, S., Sherwood, B. Optimization of an industrial wastewater treatment plant through implementation of a membrane bioreactor and reverse osmosis system for reuse (2012) *AWWA/AMTA Membrane Technology Conference and Exposition 2012*, pp. 1001-1015.

Judd S., *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment* (2010), ISBN: 978-1-85617481-7.

Judd, S.J. A review of fouling of membrane bioreactors in sewage treatment (2004) *Water Science and Technology*, 49 (2), pp. 229-235.

Kang, N., Lee, D.S., Yoon, J. Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols (2002) *Chemosphere*, 47 (9), pp. 915-924.

Kasiri, M.B., Aleboyeh, H., Aleboyeh, A. Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst (2008) *Applied Catalysis B: Environmental*, 84 (1-2), pp. 9-15.

Kearney PC, Muldoon MT, Somich CJ, Ruth JM, Voaden DJ. Biodegradation of ozonated atrazine as a wastewater disposal system (1988) *J. Agr. Food Chem.* 36, 1301–1306.

Kim J-K, Choi K, Cho I-H, Son H-S, Zoh K-D. Application of a microbial toxicity assay for monitoring treatment effectiveness of pentachlorophenol in water using UV photolysis and TiO₂ photocatalysis (2007) *J. Hazard. Mater.* 148, pp. 281–286.

Kim, B.R., Anderson, J.E., Mueller, S.A., Gaines, W.A., Szafranski, M.J., Bremmer, A.L., Yarema Jr., G.J., Guciardo, C.D., Linden, S., Doherty, T.E. Design and startup of a membrane-biological-reactor system at a ford-engine plant for treating oily wastewater (2006) *Water Environment Research*, 78 (4), pp. 362-371.

Kim, T.-H., Lee, Y., Yang, J., Lee, B., Park, C., Kim, S. Decolorization of dye solutions by a membrane bioreactor (MBR) using white-rot fungi (2004) *Desalination*, 168 (1-3), pp. 287-293.

Kimura, K., Miyoshi, T., Naruse, T., Yamato, N., Ogyu, R., Watanabe, Y. The difference in characteristics of foulants in submerged MBRs caused by the difference in the membrane flux (2008) *Desalination*, 231 (1-3), pp. 268-275.

Kiwi, J., Lopez, A., Nadtochenko, V. Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻) (2000) *Environmental Science and Technology*, 34 (11), pp. 2162-2168.

Klamerth, N., Rizzo, L., Malato, S., Maldonado, M.I., Agüera, A., Fernández-Alba, A.R. Degradation of fifteen emerging contaminants at $\mu\text{g L}^{-1}$ initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents (2010) *Water Research*, 44 (2), pp. 545-554

Knoblock, M.D., Sutton, P.M., Mishra, P.N., Gupta, K., Janson, A. Membrane biological reactor system for treatment of oily wastewater: pilot to full scale results *Water Environ. Research*, 66 (2) (1994), pp. 133–139.

Kraume, M., Wedi, D., Schaller, J., Iversen, V., Drews, A. Fouling in MBR: What use are lab investigations for full scale operation? (2009) *Desalination*, 236 (1-3), pp. 94-103.

Krutzler, T., Fallmann, H., Maletzky, P., Bauer, R., Malato, S., Blanco, J. Solar driven degradation of 4-chlorophenol (1999) *Catalysis Today*, 54 (2-3), pp. 321-327.

Krýsová, H., Jirkovský, J., Krýsa, J., Mailhot, G., Bolte, M. Comparative kinetic study of atrazine photodegradation in aqueous Fe(ClO₄)₃ solutions and TiO₂ suspensions (2003) *Applied Catalysis B: Environmental*, 40 (1), pp. 1-12.

Kumar, M., Lee, P.-Y., Fukusihma, T., Whang, L.-M., Lin, J.-G. Effect of supplementary carbon addition in the treatment of low C/N high-technology industrial wastewater by MBR (2012) *Bioresource Technology*, 113, pp. 148-153.

- Kumar, P., Nikaktari, H., Nemat, M., Hill, G.A. Kinetic modelling of phenol oxidation in a bioremediation medium using Fenton's reagent (2011) *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 9, art. no. A38, . Kusć, H. y col. 2006
- Kuo, W.S., Li, M.T. Mineralization of AV dye in water by solar Fenton-like process (2012) *Desalination and Water Treatment*, 48 (1-3), pp. 155-162.
- Kurian, R., Acharya, C., Nakhla, G., Bassi, A. Conventional and thermophilic aerobic treatability of high strength oily pet food wastewater using membrane-coupled bioreactors (2005) *Water Research*, 39 (18), pp. 4299-4308.
- Kurian, R., Nakhla, G., Bassi, A. Biodegradation kinetics of high strength oily pet food wastewater in a membrane-coupled bioreactor (MBR) (2006) *Chemosphere*, 65 (7), pp. 1204-1211.
- Kušć, H., Koprivanac, N., Božić, A.L., Selanec, I. Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study (2006) *Journal of Hazardous Materials*, 136 (3), pp. 632-644.
- Kusć, H., Koprivanac, N., Horvat, S., Bakija, S., Božić, A.L. Modeling dye degradation kinetic using dark- and photo-Fenton type processes (2009) *Chemical Engineering Journal*, 155 (1-2), pp. 144-154.
- Kwon, B.G., Lee, D.S., Kang, N., Yoon, J.Y., 1999. Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. *Water Res.* 33 (9), 210–218.
- Laera, G., Cassano, D., Lopez, A., Pinto, A., Pollice, A., Ricco, G., Mascolo, G. Removal of organics and degradation products from industrial wastewater by a membrane bioreactor integrated with ozone or UV/H₂O₂ treatment (2012) *Environmental Science and Technology*, 46 (2), pp. 1010-1018.
- Lapara, T.M., Alleman, J.E. Thermophilic aerobic biological wastewater treatment (1999) *Water Research*, 33 (4), pp. 895-908.
- LaPara, T.M., Konopka, A., Nakatsu, C.H., Alleman, J.E. Thermophilic aerobic treatment of a synthetic wastewater in a membrane-coupled bioreactor (2001) *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 26 (4), pp. 203-209.
- Lapertot, M., Ebrahimi, S., Dazio, S., Rubinelli, A., Pulgarin, C. Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of a mixture of pesticides (2007) *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 186 (1), pp. 34-40.
- Le-Clech, P., Chen, V., Fane, T.A.G. Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment (2006) *Journal of Membrane Science*, 284 (1-2), pp. 17-53.
- Le-Clech, V. Chen, T.A.G. Fane, Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment (2006) *Journal of Membrane Science* 284, pp. 17–53.

- Lee, C., Yoon, J. Determination of quantum yields for the photolysis of Fe(III)-hydroxo complexes in aqueous solution using a novel kinetic method (2004) *Chemosphere*, 57 (10), pp. 1449-1458.
- Lei Y, Shen Z, Huang R, Wang W. Treatment of landfill leachate by combined aged refuse bioreactor and electro-oxidation (2007) *Water Res.* 41, pp. 2417–26.
- Lesjean, B. and Huisjeslow, E.H.: Survey of the European MBR market: trends and perspectives (2008) *Desalination* 231, pp. 71-81.
- Li, H., Zhou, S., Sun, Y., Lv, J. Application of response surface methodology to the advanced treatment of biologically stabilized landfill leachate using Fenton's reagent (2010) *Waste Management*, 30 (11), pp. 2122-2129.
- Lin, S.H., Chang, C.C., Treatment of landfill leachate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method (2000). *Water Res.* 34, 4243–4249.
- Llop, A., Pocurull, E., Borrull, F. Evaluation of the removal of pollutants from petrochemical wastewater using a membrane bioreactor treatment plant (2009) *Water, Air, and Soil Pollution*, 197 (1-4), pp. 349-359.
- Lu, L.A., Ma, Y.S., Daverey, A., Lin, J.G. Optimization of photo-Fenton process parameters on carbofuran degradation using central composite design (2012) *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 47 (6), pp. 553-561.
- Lubello, C., Caffaz, S., Mangini, L., Santianni, D., Caretti, C. MBR pilot plant for textile wastewater treatment and reuse (2007) *Water Science and Technology*, 55 (10), pp. 115-124.
- Lubello, C., Gori, R. Membrane bio-reactor for advanced textile wastewater treatment and reuse (2004) *Water Science and Technology*, 50 (2), pp. 113-119.
- Lubello, C., Gori, R. Membrane bio-reactor for textile wastewater treatment plant upgrading (2005) *Water Science and Technology*, 52 (4), pp. 91-98.
- Lucas MS, Peres JA. Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: kinetic study (2009) *J. Hazard Mater.* 168, pp. 1253–1259.
- Lucas, M.S., Beltrán-Heredia, J., Sanchez-Martin, J., Garcia, J., Peres, J.A. Treatment of high strength olive mill wastewater by Fenton's reagent and aerobic biological process (2013) *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 48 (8), pp. 954-962.
- Lucas, M.S., Dias, A.A., Sampaio, A., Amaral, C., Peres, J. Degradation of a textile reactive Azo dye by a combined chemical-biological process: Fenton's reagent-yeast (2007) *Water Research*, 41 (5), pp. 1103-1109.
- Malato, S., Blanco, J., Maldonado, M.I., Fernández, P., Alarcon, D., Collares, M., Farinha, J., Correia, J., *Sol.Energy* 77 (2004) 513.

Malato S, Blanco J, Maldonado MI, Oller I, Gernjak W, Pérez-Estrada L. Coupling solar photo-Fenton and biotreatment at industrial scale: main results of a demonstration plant (2007a) *J. Hazard. Mater.* 146, pp. 440–446.

Malato S., Blanco J., Richter C., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I. (2000). Solar Photocatalytic Mineralization of Commercial Pesticides: Oxamyl. *Solar Materials and Solar Cells*, 64, 1-14.

Malato S., Blanco J., Vidal A., Richter C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview (2002). *Applied Catalysis B: Environmental*, 37, pp. 1-15.

Malato, S., Blanco, J., Alarcón, D.C., Maldonado, M.I., Fernández-Ibáñez, P., Gernjak, W. Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors (2007b) *Catalysis Today*, 122 (1-2), pp. 137-149.

Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends (2009) *Catalysis Today*, 147 (1), pp. 1-59.

Malpei, F., Bonomo, L., Rozzi, A. Feasibility study to upgrade a textile wastewater treatment plant by a hollow fibre membrane bioreactor for effluent reuse (2003) *Water Science and Technology*, 47 (10), pp. 33-39.

Marco, A., Esplugas, S., Saum, G. How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment (1997) *Water Science and Technology*, 35 (4), pp. 321-327.

Marugán, J., Aguado, J., Gernjak, W., Malato, S. Solar photocatalytic degradation of dichloroacetic acid with silica-supported titania at pilot-plant scale (2007) *Catalysis Today*, 129 (1-2 SPEC. ISS.), pp. 59-68.

Marugán, J., López-Muñoz, M.-J., Gernjak, W., Malato, S. Fe/TiO₂/pH interactions in solar degradation of imidacloprid with TiO₂/SiO₂ photocatalysts at pilot-plant scale (2006) *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45 (26), pp. 8900-8908.

Marugán, J., van Grieken, R., Pablos, C., Satuf, M.L., Cassano, A.E., Alfano, O.M. Modeling of a bench-scale photocatalytic reactor for water disinfection from laboratory-scale kinetic data (2013) *Chemical Engineering Journal*, 224 (1), pp. 39-45.

Marugán, J., van Grieken, R., Pablos, C., Satuf, M.L., Cassano, A.E., Alfano, O.M. Rigorous kinetic modelling with explicit radiation absorption effects of the photocatalytic inactivation of bacteria in water using suspended titanium dioxide (2011) *Applied Catalysis B: Environmental*, 102 (3-4), pp. 404-416.

Mehdi, A., Alireza, M., Kazem, N., Ramin, N., Simin, N., Hosein, M.A., Forough, V. Modeling of 2,4-dinitrophenol degradation by modified-Fenton process via multivariate approach (2009) *Research Journal of Chemistry and Environment*, 13 (3), p. 1923.

Méndez-Arriaga F, Esplugas S, Giménez J. Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton (2010) *Water Res.* 44, pp. 589–595.

Metcalf and Eddy. Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery. 5th Ed., AECOM.

Meyer, T., Wania, F. What environmental fate processes have the strongest influence on a completely persistent organic chemical's accumulation in the Arctic? (2007) *Atmospheric Environment*, 41 (13), pp. 2757-2767.

Miralles-Cuevas, S., Arqués, A., Maldonado, M.I., Sánchez-Pérez, J.A., Malato Rodríguez, S. Combined nanofiltration and photo-Fenton treatment of water containing micropollutants (2013) *Chemical Engineering Journal*, 224 (1), pp. 89-95.

Mitsika, E.E., Christophoridis, C., Fytianos, K. Fenton and Fenton-like oxidation of pesticide acetamiprid in water samples: Kinetic study of the degradation and optimization using response surface methodology (2013) *Chemosphere*, 93 (9), pp. 1818-1825.

Mohajeri, S., Aziz, H.A., Zahed, M.A., Mohajeri, L., Bashir, M.J.K., Aziz, S.Q., Adlan, M.N., Hasnain Isa, M. Multiple responses analysis and modeling of Fenton process for treatment of high strength landfill leachate. *Water Science & Technology* (2011) 64.8.

Monteagudo, J.M., Durán, A., Aguirre, M., Martín, I.S. Photodegradation of Reactive Blue 4 solutions under ferrioxalate-assisted UV/solar photo-Fenton system with continuous addition of H₂O₂ and air injection (2010a) *Chemical Engineering Journal*, 162 (2), pp. 702-709.

Monteagudo, J.M., Durán, A., López-Almodóvar, C. Homogeneous ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II aqueous solutions (2008) *Applied Catalysis B: Environmental*, 83 (1-2), pp. 46-55.

Monteagudo, J.M., Durán, A., Martín, I.S., Aguirre, M. Catalytic degradation of Orange II in a ferrioxalate-assisted photo-Fenton process using a combined UV-A/C-solar pilot-plant system (2010b) *Applied Catalysis B: Environmental*, 95 (1-2), pp. 120-129.

Moraes, J.E.F., Silva, D.N., Quina, F.H., Chiavone-Filho, O., Nascimento, C.A.O. utilization of solar energy in the photodegradation of gasoline in water and of oil-field-produced water (2004) *Environmental Science and Technology*, 38 (13), pp. 3746-3751.

Moreira, F.C., Vilar, V.J.P., Ferreira, A.C.C., dos Santos, F.R.A., Dezotti, M., Sousa, M.A., Gonçalves, C., Boaventura, R.A.R., Alpendurada, M.F. Treatment of a pesticide-containing wastewater using combined biological and solar-driven AOPs at pilot scale (2012) *Chemical Engineering Journal*, 209, pp. 429-441.

Moreno-Benito, M., Yamal-Turbay, E., Espuña, A., Pérez-Moya, M., Graells, M. Optimal recipe design for Paracetamol degradation by advanced oxidation processes (AOPs) in a pilot plant (2013) *Computer Aided Chemical Engineering*, 32, pp. 943-948.

Muñoz, I. Malato, S., Rodriguez, A. Domenech, X. (2008). *J. Adv. Oxid. Technol.* 11: 270–275.

Muñoz I, Rieradevall J, Torrades F, Peral J, Doménech X. Environmental assessment of different solar driven advanced oxidation processes (2005) *Sol. Energy* 79, pp. 369–375.

Muñoz, I., Peral, J., Antonio Ayllón, J., Malato, S., Passarinho, P., Domènech, X. Life cycle assessment of a coupled solar photocatalytic-biological process for wastewater treatment (2006) *Water Research*, 40 (19), pp. 3533-3540.

Munz, G., De Angelis, D., Gori, R., Mori, G., Casarci, M., Lubello, C. The role of tannins in conventional and membrane treatment of tannery wastewater (2009) *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2-3), pp. 733-739.

Munz, G., Gualtieri, M., Salvadori, L., Claudia, B., Lubello, C. Process efficiency and microbial monitoring in MBR (membrane bioreactor) and CASP (conventional activated sludge process) treatment of tannery wastewater (2008) *Bioresource Technology*, 99 (18), pp. 8559-8564.

Mutamim, N.S.A., Noor, Z.Z., Hassan, M.A.A., Olsson, G. Application of membrane bioreactor technology in treating high strength industrial wastewater: A performance review (2012) *Desalination*, 305, pp. 1-11.

Namkung, K.C., Aris, A., Sharratt, P.N. Characterization of effects of selected organic substances on decomposition of hydrogen peroxide during Fenton reaction (2004) *Water Science and Technology*, 49 (4), pp. 129-134.

Natpinit, P., Kawasaki, M., Araki, S. Food industrial wastewater reuse by membrane bio-reactor (2007) *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, 29 (6), pp. 1685-1692.

Nogueira R.F.P., Cuimaraes J.R. (2000). Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by Ferrisolate/H₂O₂ system. *Water Research*, 34, 895-901.

Nogueira, K.R.B., Nascimento, C.A.O., Guardani, R., Teixeira, A.C.S.C. Feasibility Study of a Solar Reactor for Phenol Treatment by the Photo-Fenton process in Aqueous Solution (2012) *Chemical Engineering and Technology*, 35 (12), pp. 2125-2132.

Nogueira, K.R.B., Teixeira, A.C.S.C., Nascimento, C.A.O., Guardani, R. Use of solar energy in the treatment of water contaminated with phenol by photochemical processes (2008) *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 25 (4), pp. 671-682.

Olivé, J.E., Parellada, P.V. Water regeneration and water reuse pilot experience in paper industry (2008) *Tecnologia del Agua*, 28 (296), pp. 64-72.

Oliveros, E., Legrini, O., Hohl, M., Müller, T., Braun, A.M. Industrial waste water treatment: Large scale development of a light-enhanced Fenton reaction. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 36 (5), pp. 397-405.

Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J.A., Maldonado, M.I., Gassó, R. Detoxification of wastewater containing five common pesticides by solar AOPs-biological coupled system (2007) *Catalysis Today*, 129 (1-2 SPEC. ISS.), pp. 69-78

Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J.A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review (2011) *Science of the total Environment* 409, pp. 4141-4166.

OMS, Un-water global annual assessment of sanitation and drinking water, 2008.

Ortiz De La Plata, G.B., Alfano, O.M., Cassano, A.E. 2-Chlorophenol degradation via photo Fenton reaction employing zero valent iron nanoparticles (2012) *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 233, pp. 53-59.

Ortiz de la Plata, G.B., Alfano, O.M., Cassano, A.E. Decomposition of 2-chlorophenol employing goethite as Fenton catalyst. I. Proposal of a feasible, combined reaction scheme of heterogeneous and homogeneous reactions (2010a) *Applied Catalysis B: Environmental*, 95 (1-2), pp. 1-13.

Ortiz De La Plata, G.B., Alfano, O.M., Cassano, A.E. The heterogeneous photo-Fenton reaction using goethite as catalyst (2010b) *Water Science and Technology*, 61 (12), pp. 3109-3116.

Ou, X., Wang, C., Zhang, F., Sun, H., Wuyunna Degradation of methyl violet by Fenton's reagent: Kinetic modeling and effects of parameters (2013) *Desalination and Water Treatment*, 51 (13-15), pp. 2536-2542.

Pang, S.-Y., Jiang, J., Ma, J. Oxidation of sulfoxides and arsenic(III) in corrosion of nanoscale zero valent iron by oxygen: Evidence against ferryl ions (Fe(IV)) as active intermediates in Fenton reaction (2011) *Environmental Science and Technology*, 45 (1), pp. 307-312.

Pera-Titus, M., García-Molina, V., Baños, M.A., Giménez, J., Esplugas, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review (2004) *Applied Catalysis B: Environmental*, 47 (4), pp. 219-256.

Pérez-Estrada, L.A., Malato, S., Agüera A, Fernández-Alba, A.R. Degradation of Dipyron and its main intermediates by solar AOPs. Identification of intermediate products and toxicity assessment (2007) *Catal. Today* 129, pp. 207–214.

Pérez-Moya, M., Graells, M., Buenestado, P., Mansilla, H.D., A Comparative study on the empirical modelling of photo-Fenton treatment process performance. *Applied Catalysis B: Environmental* (2008) 313-323.

Pérez-Moya, M., Mansilla, H.D., Graells, M. A practical parametrical characterization of the Fenton and the photo-Fenton sulfamethazine treatment using semi-empirical modelling. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 86 (2011) 826–831.

Petrovic, M., Barceló, D. Application of liquid chromatography/quadrupole time-of-flight mass spectrometry (LC-QqTOF-MS) in the environmental analysis (2006) *Journal of Mass Spectrometry*, 41 (10), pp. 1259-1267.

Petrović, M., Gonzalez, S., Barceló, D. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water (2003) *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 22 (10), pp. 685-696.

Pietrogrande, M.C., Basaglia, G. GC-MS analytical methods for the determination of personal-care products in water matrices (2007) *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 26 (11), pp. 1086-1094.

Pignatello, J.J. Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide (1992) *Environmental Science and Technology*, 26 (5), pp. 944-951.

Pignatello, J.J., Oliveros, E., MacKay, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry (2006) *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36 (1), pp. 1-84.

Pontes, R.F.F., Moraes, J.E.F., Machulek Jr., A., Pinto, J.M. A mechanistic kinetic model for phenol degradation by the Fenton process (2010) *Journal of Hazardous Materials*, 176 (1-3), pp. 402-413.

Prado, N., Ochoa, J., Amrane, A. Zero Nuisance Piggeries: Long-term performance of MBR (membrane bioreactor) for dilute swine wastewater treatment using submerged membrane bioreactor in semi-industrial scale (2009) *Water Research*, 43 (6), pp. 1549-1558.

Prado, N., Ochoa, J., Audic, J.-L., Amrane, A., Meinhold, J. Semi-industrial-scale process for dilute swine wastewater treatment using a submerged membrane bioreactor (MBR) with direct reuse of treated water (2007) *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 5, art. no. A68.

Prieto-Rodríguez, L., Oller, I., Zapata, A., Agüera, A., Malato, S. Hydrogen peroxide automatic dosing based on dissolved oxygen concentration during solar photo-Fenton (2011) *Catalysis Today*, 161 (1), pp. 247-254.

Prieto-Rodríguez, L., Spasiano, D., Oller, I., Fernández-Calderero, I., Agüera, A., Malato, S. Solar photo-Fenton optimization for the treatment of MWTP effluents containing emerging contaminants (2013) *Catalysis Today*, 209, pp. 188-194.

Qu, Y.-Y., Yang, Q., Zhou, J.-T., Gou, M., Xing, L.-L., Ma, F. Combined MBR with photocatalysis/ozonation for bromoamine acid removal (2009) *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 159 (3), pp. 664-672.

Radjenović, J., Jelić, A., Petrović, M., Barceló, D. Determination of pharmaceuticals in sewage sludge by pressurized liquid extraction (PLE) coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). (2009) *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 393 (6-7), pp. 1685-1695.

Ramirez, J.H., Duarte, F.M., Martins, F.G., Costa, C.A., Madeira, L.M. Modelling of the synthetic dye Orange II degradation using Fenton's reagent: From batch to continuous reactor operation (2009) *Chemical Engineering Journal*, 148 (2-3), pp. 394-404.

Randall TL, Knopp V. Detoxification of Specific Organic Substances by Wet Oxidation (1980) *J. Water Pollut. Control Fed* 52, 2117-2130.

RD, 2001. Boletín oficial del Estado, Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas. Nº176 de 24-07-2001, 2001, pp. 26791-26817.

Reuschenbach, P., Pagga, U., Strotmann, U. A critical comparison of respirometric biodegradation tests based on OECD 301 and related test methods (2003) *Water Research*, 37 (7), pp. 1571-1582.

Rivas, F.J., Beltrán, F.J., Gimeno, O., Alvarez, P. Optimisation of Fenton's reagent usage as a pre-treatment for fermentation brines (2003a) *Journal of Hazardous Materials*, 96 (2-3), pp. 277-290.

Rivas, F.J., Beltrán, F.J., Gimeno, O., Alvarez, P. Treatment of brines by combined Fenton's reagent-aerobic biodegradation II. Process modeling (2003b) *Journal of Hazardous Materials*, 96 (2-3), pp. 259-276.

Robles-Molina, J., Gilbert-López, B., García-Reyes, J.F., Molina-Díaz, A. Determination of organic priority pollutants in sewage treatment plant effluents by gas chromatography high-resolution mass spectrometry (2010) *Talanta*, 82 (4), pp. 1318-1324.

Rodríguez, E.M., Márquez, G., León, E.A., Álvarez, P.M., Amat, A.M., Beltrán, F.J. Mechanism considerations for photocatalytic oxidation, ozonation and photocatalytic ozonation of some pharmaceutical compounds in water (2013) *Journal of Environmental Management*, 127, pp. 114-124.

Rodríguez, M., Malato, S., Pulgarin, C., Contreras, S., Curcó, D., Giménez, J., Esplugas, S. Optimizing the solar photo-Fenton process in the treatment of contaminated water. Determination of intrinsic kinetic constants for scale-up (2005) *Solar Energy*, 79 (4), pp. 360-368.

Rodríguez, S.M., Gálvez, J.B., Rubio, M.I.M., Ibáñez, P.F., Padilla, D.A., Pereira, M.C., Mendes, J.F., De Oliveira, J.C. Engineering of solar photocatalytic collectors (2004) *Solar Energy*, 77 (5), pp. 513-524.

Rodríguez-Chueca J., R. Mosteo, M.P. Ormad, J.L. Ovelleiro. Factorial experimental design applied to *Escherichia coli* disinfection by Fenton and photo-Fenton processes. *Solar Energy* 86 (2012) 3260-3267.

Rojas, M.R., Pérez, F., Whitley, D., Arnold, R.G., Sáez, A.E. Modeling of advanced oxidation of trace organic contaminants by hydrogen peroxide photolysis and Fenton reaction (2010) *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49 (22), pp. 11331-11343.

Romero M., Blanco J., Sánchez B., Vidal A., Malato S., Cardona A., García E. Solar photocatalytic degradation of water and air pollutants: challenges and perspectives. *Solar Energy*, 66 (1999) 169-182.

Rossetti, G.H., Albizzati, E.D., Alfano, O.M. Decomposition of formic acid in a water solution employing the photo-Fenton reaction (2002) *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41 (6), pp. 1436-1444.

Rossetti, G.H., Albizzati, E.D., Alfano, O.M. Modeling of a flat-plate solar reactor. Degradation of formic acid by the photo-Fenton reaction (2004) *Solar Energy*, 77 (5), pp. 461-470.

Rozas, O., Contreras, D., Mondaca, M.A., Pérez-Moya, M., Mansilla, H.D., Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of ampicillin solutions. *Journal of Hazardous Materials* (2010) 1025-1030.

Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J.R., Cater, S.R. Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water (1996) *Solar Energy*, 56 (5), pp. 439-443.

Saien, J., Soleymani, A.R., Bayat, H. Modeling Fenton advanced oxidation process decolorization of Direct Red 16 using artificial neural network technique (2012) *Desalination and Water Treatment*, 40 (1-6), pp. 174-182.

Saiki, Y., Imabayashi, S., Iwabuchi, C., Kitagawa, Y., Okumura, Y., Kawamura, H. Solubilization of excess activated sludge by self-digestion (1999) *Water Research*, 33 (8), pp. 1864-1870.

Saldaña-Robles, A., Guerra-Sánchez, R., Maldonado-Rubio, M.I., Peralta-Hernández, J.M. Optimization of the operating parameters using RSM for the Fenton oxidation process and adsorption on vegetal carbon of MO solutions (2013) *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, . Article in Press.

Sannino, D., Vaiano, V., Ciambelli, P., Isupova, L.A. Mathematical modelling of the heterogeneous photo-Fenton oxidation Of acetic acid on structured catalysts (2013) *Chemical Engineering Journal*, 224 (1), pp. 53-58.

Santos, A., Yustos, P., Rodríguez, S., Vicente, F., Romero, A. Kinetic modeling of toxicity evolution during phenol oxidation (2009) *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48 (6), pp. 2844-2850.

Santos-Juanes L., Martín, M.M.B., Gómez, E.O., Reina, A.C., Sánchez, I.M.R., López, J.L.C., Pérez, J.A.S. Economic evaluation of the photo-Fenton process. Mineralization level and reaction time: The keys for increasing plant efficiency (2011) *Journal of Hazardous Materials*, 186 (2-3), pp. 1924-1929.

Santos-Juanes, L., Sánchez, J.L.G., López, J.L.C., Oller, I., Malato, S., Sánchez Pérez, J.A. Dissolved oxygen concentration: A key parameter in monitoring the photo-Fenton process (2011b) *Applied Catalysis B: Environmental*, 104 (3-4), pp. 316-323.

Sari, H., Yetilmezsoy, K., Ilhan, F., Yazici, S., Kurt, U., Apaydin, O. Fuzzy-logic modeling of Fenton's strong chemical oxidation process treating three types of landfill leachates (2013) *Environmental Science and Pollution Research*, 20 (6), pp. 4235-4253.

Satyawali, Y., Balakrishnan, M. Treatment of distillery effluent in a membrane bioreactor (MBR) equipped with mesh filter (2008) *Separation and Purification Technology*, 63 (2), pp. 278-286.

Schindler, D.W., Smol, J.P. Cumulative effects of climate warming and other human activities on freshwaters of Arctic and subarctic North America (2006) *Ambio*, 35 (4), pp. 160-168.

Scholz, W., Fuchs, W. Treatment of oil contaminated wastewater in a membrane bioreactor (2000) *Water Research*, 34 (14), pp. 3621-3629.

Scholz, W.G., Rougé, P., Bódalo, A., Leitz, U. Desalination of mixed tannery effluent with membrane bioreactor and reverse osmosis treatment (2005) *Environmental Science and Technology*, 39 (21), pp. 8505-8511.

Seider, W.D., Seader, J.D., Lewin, D.R. *Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Evaluation*, 2nd Ed, Wiley, 2004

Sheldon, M.S., Zeelie, P.J., Edwards, W. Treatment of paper mill effluent using an anaerobic/aerobic hybrid side-stream Membrane Bioreactor (2012) *Water Science and Technology*, 65 (7), pp. 1265-1272.

Shen, J., He, R., Han, W., Sun, X., Li, J., Wang, L. Biological denitrification of high-nitrate wastewater in a modified anoxic/oxic-membrane bioreactor (A/O-MBR) (2009) *Journal of Hazardous Materials*, 172 (2-3), pp. 595-600.

Shim H., Shin E., Yang S. T. (2002). A continuous fibrous-bed bioreactor for BTEX biodegradation by a co-culture of *Pseudomonas putida* and *Pseudomonas fluorescens*. *Adv. Environ. Res.*, 7, 203-216.

Stahl, N., Tenenbaum, A., Galil, N.I. Advanced treatment by anaerobic process followed by aerobic membrane bioreactor for effluent reuse in paper mill industry (2004) *Water Science and Technology*, 50 (3), pp. 245-252.

Sun, S.-P., Lemley, A.T. P-Nitrophenol degradation by a heterogeneous Fenton-like reaction on nano-magnetite: Process optimization, kinetics, and degradation pathways (2011) *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 349 (1-2), pp. 71-79.

Sun, S.-P., Zeng, X., Lemley, A.T. Kinetics and mechanism of carbamazepine degradation by a modified Fenton-like reaction with ferric-nitritotriacetate complexes (2013) *Journal of Hazardous Materials*, 252-253, pp. 155-165.

Sun, Y., Pignatello, J.J. Chemical treatment of pesticide wastes. Evaluation of Fe(III) chelates for catalytic hydrogen peroxide oxidation of 2,4-D at circumneutral pH (1992) *Journal of Agricultural and Food Chemistry*[®], 40 (2), pp. 322-327.

Sutton, P.M. Membrane bioreactor for industrial wastewater treatment: the state of the art based on full scale commercial application (2003) *Water Environment Federation*.

Sutton, P.M. Membrane bioreactors for industrial wastewater treatment: applicability and selection of optimal system configuration (2006) *Water Environment Foundation* 14, pp. 3233–3248.

Sutton, P.M., Mishra, P.N. Application of biotechnology for environmental control at General Motors facilities, *Proceedings WEF Industrial Wastes Technical Conference*, New Orleans, LA, March (1997), pp. 8.23–8.34.

Sutton, P.M., Mishra, P.N. Fluidized bed biological wastewater treatment: effects of scale-up on system performance *Water Sci. Tech.*, 22 (1/2) (1990), pp. 419–426.

Tamagaki, S., Sasaki, M., Tagaki, W., 1989b. Fe(III)-catalyzed aromatic hydroxylation with H₂O₂ in the presence of a variety of electron-transfer agents. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 62,153–158.

Tay, J.-H., Luhai Zeng, J., Sun, D.D. Effects of hydraulic retention time on system performance of a submerged membrane bioreactor (2003) *Separation Science and Technology*, 38, pp. 851-868.

Teixeira, A.C.S.C., Guardani, R., Nascimento, C.A.O. Solar Photochemical Degradation of Aminosilicones Contained in Liquid Effluents. Process Studies and Neural Network Modeling (2003) *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42 (23), pp. 5751-5761.

Thanh, B.X., Dan, N.P., Visvanathan, C. Low flux submerged membrane bioreactor treating high strength leachate from a solid waste transfer station (2013) *Bioresource Technology*, 141, pp. 25-28.

Torrades, F., Pérez, M., Mansilla, H.D., Peral, J. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents (2003) *Chemosphere*, 53 (10), pp. 1211-1220.

Torres, A.P.R., Santiago, V.M.J., Borges, C.P. Performance evaluation of submerged membrane bioreactor pilot units for refinery wastewater treatment (2008) *Environmental Progress*, 27 (2), pp. 189-194.

Trovó, A.G., Silva, T.F.S., Gomes, O., Machado, A.E.H., Neto, W.B., Muller, P.S., Daniel, D. Degradation of caffeine by photo-Fenton process: Optimization of treatment conditions using experimental design (2013) *Chemosphere*, 90 (2), pp. 170-175.

Turban, G.D., Kartal, O.E. Photo-Fenton treatment of C.I. Reactive Black 5 by use of response surface methodology (2010) *Fresenius Environmental Bulletin*, 19 (11 A), pp. 2736-2743.

United Nations world water development report 4, volume 1, 2009.

Vare, L. Who is polluting the Arctic? (2006) *Planet Earth*, (WINTER 2006), pp. 14-15.

Vasconcelos, J.M.T., Rodrigues, J.M.L., Orvalho, S.C.P., Alves, S.S., Mendes, R.L., Reis, A. Effect of contaminants on mass transfer coefficients in bubble column and airlift contactors (2003) *Chemical Engineering Science*, 58 (8), pp. 1431-1440.

Vedrenne, M., Vasquez-Medrano, R., Prato-Garcia, D., Frontana-Urbe, B.A., Hernandez-Esparza, M., de Andrés, J.M. A ferrous oxalate mediated photo-Fenton system: Toward an increased biodegradability of indigo dyed wastewaters (2012) *Journal of Hazardous Materials*, 243, pp. 292-301.

Viero, A.F., Sant'Anna Jr., G.L. Is hydraulic retention time an essential parameter for MBR performance? (2008) *Journal of Hazardous Materials*, 150 (1), pp. 185-186.

Villota, N., Mijangost, F., Varona, F., Andrés, J. Kinetic modelling of toxic compounds generated during phenol elimination in wastewaters (2007) *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 5, art. no. A63, .

Von Sonntag, C., Dowideit, P., Fang, X., Mertens, R., Pan, X., Schuchmann, M.N., Schuchmann, H.-P. The fate of peroxy radicals in aqueous solution (1997) *Water Science and Technology*, 35 (4), pp. 9-15.

Well M., Dillert R.H.G., Bahnemann D.W., Benz V.W., Mueller, M.A. A novel nonconcentrating reactor for solar water detoxification. *Journal of Solar Energy Engineering-Transactions of the ASME*, 119 (1997) 114-119.

Whang, L.M., Yang, Y.F., Huang, S.J., Cheng, S.S. Microbial ecology and performance of nitrifying bacteria in an aerobic membrane bioreactor treating thin-film transistor liquid crystal display wastewater (2008) *Water Science and Technology*, 58, pp. 2365-2371.

Wu, Y., Zhou, S., Qin, F., Ye, X., Zheng, K. Modeling physical and oxidative removal properties of Fenton process for treatment of landfill leachate using response surface methodology (RSM) (2010) *Journal of Hazardous Materials*, 180 (1-3), pp. 456-465.

Wyness P., Klausner J.F., Goswami D.Y. Performance of Nonconcentrating Solar Photocatalytic Oxidation Reactors, Part I: Flat-Plate Configuration (1994). *Journal of Solar Energy-Transactions of the ASME*, 116, pp. 2-7.

Yang, W., Cicek, N. Treatment of swine wastewater by submerged membrane bioreactors with consideration of estrogenic activity removal (2008) *Desalination*, 231 (1-3), pp. 200-208.

Yigit, N.O., Uzal, N., Koseoglu, H., Harman, I., Yukseler, H., Yetis, U., Civelekoglu, G., Kitis, M. Treatment of a denim producing textile industry wastewater using pilot-scale membrane bioreactor (2009) *Desalination*, 240 (1-3), pp. 143-150.

You, S.-J., Teng, J.-Y. Anaerobic decolorization bacteria for the treatment of azo dye in a sequential anaerobic and aerobic membrane bioreactor (2009) *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 40 (5), pp. 500-504.

Yu, R.-F., Chen, H.-W., Liu, K.-Y., Cheng, W.-P., Hsieh, P.-H. Control of the Fenton process for textile wastewater treatment using artificial neural networks (2010) *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85 (2), pp. 267-278.

Zalazar, C.S., Labas, M.D., Martín, C.A., Brandi, R.J., Alfano, O.M., Cassano, A.E. The extended use of actinometry in the interpretation of photochemical reaction engineering data (2005) *Chemical Engineering Journal*, 109 (1), pp. 67-81.

Zapata, A., Descontaminación de aguas biorrecalcitrantes mediante foto-Fenton solar y oxidación biológica a escala industrial. Efecto de las variables del proceso fotocatalítico sobre la eficiencia del tratamiento combinado (2011). Memoria de tesis doctoral. Universidad de Almería.

Zapata, A., Malato, S., Sánchez-Pérez, J.A., Oller, I., Maldonado, M.I. Scale-up strategy for a combined solar photo-Fenton/biological system for remediation of pesticide-contaminated water (2010a) *Catalysis Today*, 151 (1-2), pp. 100-106.

Zapata, A., Oller, I., Bizani, E., Sánchez-Pérez, J.A., Maldonado, M.I., Malato, S. Evaluation of operational parameters involved in solar photo-Fenton degradation of a commercial pesticide mixture (2009a) *Catalysis Today*, 144 (1-2), pp. 94-99.

Zapata, A., Oller, I., Rizzo, L., Hilgert, S., Maldonado, M.I., Sánchez-Pérez, J.A., Malato, S. Evaluation of operating parameters involved in solar photo-Fenton treatment of wastewater: Interdependence of initial pollutant concentration, temperature and iron concentration (2010b) *Applied Catalysis B: Environmental*, 97 (1-2), pp. 292-298.

Zapata, A., Oller, I., Sirtori, C., Rodríguez, A., Sánchez-Pérez, J.A., López, A., Mezcua, M., Malato, S. Decontamination of industrial wastewater containing pesticides by combining large-scale homogeneous solar photocatalysis and biological treatment (2010c) *Chemical Engineering Journal*, 160 (2), pp. 447-456.

Zapata, A., Velegraki, T., Sánchez-Pérez, J.A., Mantzavinos, D., Maldonado, M.I., Malato, S. Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability (2009b) *Applied Catalysis B: Environmental*, 88 (3-4), pp. 448-454.

Zaror, C., Segura, C., Mansilla, H., Mondaca, M.A., Gonzalez, P. Kinetic study of Imidacloprid removal by advanced oxidation based on photo-Fenton process (2010) *Environmental Technology*, 31 (13), pp. 1411-1416.

Zaror, C., Segura, C., Mansilla, H., Mondaca, M.A., González, P. Effect of temperature on Imidacloprid oxidation by homogeneous photo-Fenton processes (2008) *Water Science and Technology*, 58 (1), pp. 259-265.

Zhang, B., Sun, B., Ji, M., Zhao, Z. Analysis and succession of microbial community structure in a membrane bioreactor (2008) *Huanjing Kexue Xuebao Acta Scientiae Circumstantiae*, 28, pp. 2192-2199.

Zhang, J., Chua, H.C., Zhou, J., Fane, A.G. Effect of sludge retention time on membrane biofouling intensity in a submerged membrane bioreactor (2006) *Separation Science and Technology*, 41 (7), pp. 1313-1329.

Zhang, K., Choi, H., Dionysiou, D.D., Oerther, D.B. Application of membrane bioreactors in the preliminary treatment of early planetary base wastewater for long-duration space missions (2008) *Water Environment Research*, 80 (12), pp. 2209-2218.

Zhang, K., Choi, H., Wu, M., Sorial, G.A., Dionysiou, D., Oerther, D.B. An ecology-based analysis of irreversible biofouling in membrane bioreactors (2007) *Water Science and Technology*, 55 (8-9), pp. 395-402.

Zhang, S.-Y., Van Houten, R., Eikelboom, D.H., Jiang, Z.-C., Fan, Y.-B., Wang, J.-S. Determination and discussion hydraulic retention time in membrane bioreactor system (2002) *Journal of Environmental Sciences*, 14, pp. 501-507.

Zhang, Y., Ma, C., Ye, F., Kong, Y., Li, H. The treatment of wastewater of paper mill with integrated membrane process (2009) *Desalination*, 236 (1-3), pp. 349-356.

Zhao, W.-t., Huang, X., Lee, D.-j. Enhanced treatment of coke plant wastewater using an anaerobic-anoxic-oxic membrane bioreactor system (2009) *Separation and Purification Technology*, 66 (2), pp. 279-286.

Zheng, X., Fan, Y.-B., Wei, Y.-S. A pilot scale anoxic/oxic membrane bioreactor (A/O MBR) for woollen mill dyeing wastewater treatment (2003) *Journal of Environmental Sciences*, 15 (4), pp. 449-455.

Zheng, X., Liu, J. Dyeing and printing wastewater treatment using a membrane bioreactor with a gravity drain (2006) *Desalination*, 190 (1-3), pp. 277-286.

Zheng, X., Zhou, Y., Chen, S., Zheng, H., Zhou, C. Survey of MBR market: Trends and perspectives in China (2010) *Desalination*, 250 (2), pp. 609-612.

Zheng, X., Zhu, X., Fan, Y. Treatment of dyeing wastewater from a woollen mill with a pilot-scale anaerobic/oxic membrane bioreactor (A/O MBR) (2001) *Huanjing Kexue/Environmental Science*, 22 (4), pp. 91-94.

PUBLICACIONES



Publicaciones

El desarrollo de esta tesis doctoral ha dado lugar a las siguientes publicaciones:

1) José Antonio Sánchez Pérez, Isabel María Román Sánchez, Irene Carra, Alejandro Cabrera Reina, José Luis Casas López, Sixto Malato, *Economic evaluation of a combined photo-Fenton/MBR process using pesticides as model pollutant. Factors affecting costs*, Journal of Hazardous Materials, Volumes 244–245, 15 January 2013, Pages 195-203, ISSN 0304-3894.

<http://dx.doi.org/almirez.ual.es/10.1016/j.jhazmat.2012.11.015>.

<http://www.sciencedirect.com/almirez.ual.es/science/article/pii/S0304389412011065>

2) A. Cabrera Reina, J.L. Casas López, M.I. Maldonado Rubio, L. Santos-Juanes Jordá, J.L. García Sánchez, J.A. Sánchez Pérez, *Effects of environmental variables on the photo-Fenton plant design*, Chemical Engineering Journal, Volume 237, 1 February 2014, Pages 469-477, ISSN 1385-8947.

<http://dx.doi.org/almirez.ual.es/10.1016/j.cej.2013.10.046>.

<http://www.sciencedirect.com/almirez.ual.es/science/article/pii/S1385894713013648>

3) A. Cabrera Reina, L. Santos-Juanes Jordá, J.L. García Sánchez, J.L. Casas López, J.A. Sánchez Pérez, *Modelling photo-Fenton process for organic matter mineralization, hydrogen peroxide consumption and dissolved oxygen evolution*, Applied Catalysis B: Environmental, Volumes 119–120, 30 May 2012, Pages 132-138, ISSN 0926-3373.

<http://dx.doi.org/almirez.ual.es/10.1016/j.apcatb.2012.02.021>.

<http://www.sciencedirect.com/almirez.ual.es/science/article/pii/S0926337312000781>

4) J.L. Casas López, A. Cabrera Reina, E. Ortega Gómez, M.M. Ballesteros Martín, S. Malato Rodríguez, and J. A. Sánchez Pérez, *Integration of Solar Photocatalysis and Membrane Bioreactor for Pesticides Degradation*, Separation Science and Technology, Volume 45, 2010, Pages 1-8, ISSN: 0149-6395.

DOI: 10.1080/01496395.2010.487465.

5) Cabrera Reina A., Santos-Juanes Jordá L., Casas López J.L., Maldonado Rubio M.I., García Sánchez J.L., Sánchez Pérez J.A. *Biological oxygen demand as a tool to predict membrane biorreactor best operating conditions for a photo-Fenton pretreated toxic wastewater*, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, Article in Press.

