



**UNIVERSIDAD DE ALMERÍA**  
**Departamento de Ingeniería Química**

***DEPURACIÓN DE AGUAS CONTAMINADAS CON  
TÓXICOS PERSISTENTES MEDIANTE  
COMBINACIÓN DE FOTOCATÁLISIS SOLAR Y  
OXIDACIÓN BIOLÓGICA***

Isabel Oller Alberola

**TESIS DOCTORAL**

**Febrero 2008**



**Ciemat** Centro de Investigaciones  
Energéticas, Medioambientales  
y Tecnológicas



## AGRADECIMIENTOS

---



## **AGRADECIMIENTOS**

El trabajo que se presenta en esta Memoria de Tesis Doctoral se ha logrado gracias al esfuerzo y apoyo que me han brindado numerosas personas a lo largo de estos cuatro años y medio de investigación. Me gustaría por tanto, expresar de algún modo mi gratitud no sólo a aquellos con los que he trabajado directamente, sino también a los que me dieron aliento y consuelo en los momentos más difíciles.

En primer lugar quiero dar mi más sincero agradecimiento a mis directores de Tesis, el Dr. Sixto Malato Rodríguez y el Dr. José Antonio Sánchez Pérez, por transmitirme sus conocimientos y por guiarme de forma inteligente a través de este período de formación. Gracias por confiar en todo momento en mí.

En segundo lugar agradecer al Ministerio de Ciencia y Tecnología la concesión de una beca FPI asociada a un proyecto del Plan Nacional de I+D+i (convocatoria 2003, PPQ 2003-07596-C03-01), titulado “Aumento de la biodegradabilidad y eliminación de contaminantes persistentes en efluentes acuosos mediante métodos de Oxidación Avanzada”, dentro del cual se encuadra parte del trabajo recogido en esta Memoria.

Quiero dar las gracias a la Plataforma Solar de Almería, a su Director D. Diego Martínez Plaza y al CIEMAT por poner a mi disposición las instalaciones necesarias para la satisfactoria consecución de la gran mayoría de experimentos que se presentan en esta Tesis Doctoral.

Al Dr. Julián Blanco, con el que he tenido la fortuna de colaborar, por sus consejos tanto profesionales como personales.

A mis compañeros los doctores Manuel Ignacio Maldonado y Pilar Fernández por el constante empeño que han mostrado en enseñarme y respaldarme siempre con la mayor prioridad por encima de su propia rutina estresante.

El hecho de que estos años de investigación hayan sido tan fructíferos se deben en una parte importante a la orientación y aprendizaje que recibí en la Ecole Polytechnique Fédérale d’Lausanne en Suiza de la mano de los doctores César Pulgarín,

Víctor Sarria y Milena Lapertot. Muchas gracias a todos, y en especial al Dr. César Pulgarín por depositar su confianza en mí y por darme la oportunidad de aprender tanto de un maestro como él.

Por otro lado todos los experimentos de respirometría que se presentan en esta memoria han sido desarrollados íntegramente en el Departamento de Ingeniería Textil y Papelera de la Universidad de Valencia, por lo que me gustaría agradecer a la Dra. Ana María Amat su invitación y la cesión de las instalaciones del departamento para dichos ensayos. A Ana García Ripoll por enseñarme esta técnica, ayudarme a desarrollarla en un tiempo record y apoyarme incondicionalmente. Gracias también a toda la gente del laboratorio y de la propia universidad que me acogieron durante ese tiempo como una alcoyana más: Antonio Arqués, Lucas, Ana, Rosa, Bea, Rafa, Santi y Paco.

Quiero dar también las gracias a todos mis compañeros del departamento de Aplicaciones Medioambientales de la Energía Solar y Caracterización de la Radiación Solar de la Plataforma Solar de Almería (CIEMAT), por su inestimable asistencia en la realización de los ensayos que en esta Tesis se presentan. Gracias a Leo, Cosima, Elisa, Ana, Carla, Elena, Christian, Eunice, Nick, Diego, Wolfgang, etc. Y a todos aquellos que aunque no forman parte del grupo han contribuido con sus conocimientos, su colaboración y respaldo a esta investigación en diversos períodos de la misma, Rocío Gassó, Cristina Adán, Jordi Bacardit, etc.

En particular, quisiera agradecer muy especialmente a Agustín Carrión, sin el cual, sencillamente, hubiera sido imposible llevar a buen puerto todos los experimentos llevados a cabo en esta Tesis Doctoral. Agustín muchísimas gracias por estar a mi lado de sol a sol y por hacerme ser mejor persona.

A todo el personal de la PSA por las innumerables veces que me han ayudado, por mostrarme siempre su cariño y por hacer posible que levantarme todas las mañanas para trabajar en la PSA llegara a ser todo un placer.

Quiero también agradecer al Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Almería por permitirme presentar esta Tesis Doctoral y cederme sus instalaciones para mi instrucción en diferentes procedimientos experimentales.

A mis compañeros de la Universidad de Almería, José Luis, Elisa, Menta, José Antonio Garrido, Mari Carmen Cerón, Mari Carmen García Malea, Asterio, Celeste, Juan Francisco, por la ayuda y amistad que me brindaron en los meses que pasé con ellos.

A mis amigas y compañeras Arantxa y Pilar, gracias por velar siempre por mi bienestar y por los miles de consejos que a lo largo de estos años me habéis dado. Sin vuestro apoyo no hubiera podido afrontar tantos sacrificios.

A José Liria por haberme ayudado y animado tanto, principalmente durante el período de escritura de esta memoria de Tesis.

También me gustaría agradecer a mis padres, a mi hermana y a Pedro, la enorme paciencia que han demostrado tener durante estos años de investigación y el apoyo incondicional que me han brindado siempre.

Por último, aunque no menos importante, quiero dar las gracias a mi abuela Encarna por enseñarme a ser valiente y a afrontar la vida con optimismo y alegría.





## ÍNDICE

---



---

<b>RESUMEN</b>	<b>5</b>
<b>1 INTRODUCCIÓN</b>	<b>9</b>
1.1 Problemática ambiental derivada de la contaminación de aguas con tóxicos persistentes	10
1.2 Agricultura intensiva en la provincia de Almería	19
1.3 Fotocatálisis solar. Procesos de Oxidación Avanzada desarrollados mediante radiación solar	23
1.4 Combinación de procesos de oxidación avanzada y tratamiento biológico para la descontaminación de aguas residuales	33
<b>2 OBJETIVOS Y PLAN EXPERIMENTAL</b>	<b>43</b>
2.1 Objetivos	43
2.2 Plan Experimental	46
<b>3 MATERIALES Y MÉTODOS</b>	<b>51</b>
3.1 Contaminantes y Reactivos	51
3.1.1 Contaminantes	51
3.1.2 Reactivos	59
3.2 Técnicas analíticas	61
3.2.1 Análisis del Carbono Orgánico Disuelto (COD)	61
3.2.2 Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC-UV)	63
3.2.3 Cromatografía iónica (CI). Determinación de aniones y cationes inorgánicos y ácidos carboxílicos	65
3.2.4 Medida de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)	69
3.2.5 Determinación del amonio en agua de mar "Phenate Method" (American Standard Methods)	71

---

3.2.6	Determinación del peróxido de hidrógeno mediante volumetría yodométrica	73
3.2.7	Método de adición de Catalasa para la eliminación del peróxido de hidrógeno	74
3.2.8	Determinación del hierro en disolución mediante método espectrofotométrico (ISO 6332)	75
3.2.9	Medida de la radiación UV	78
3.2.10	Medida de los sólidos totales en suspensión (STS) (American Standard Methods)	81
<b>3.3</b>	<b>Ensayos de toxicidad aguda</b>	<b>82</b>
3.3.1	Ensayo basado en la bioluminiscencia de la bacteria marina <i>Vibrio fischeri</i> (Biofix®Lumi) (UNE_EN_ISO-11348_1998)	84
3.3.2	Ensayos de respirometría. Inhibición en fangos activos procedentes de una Estación Depuradora de Aguas Residuales	91
<b>3.4</b>	<b>Análisis de la biodegradabilidad</b>	<b>96</b>
3.4.1	Métodos de estimación de la biodegradabilidad	96
3.4.2	Medida de la Demanda Biológica de Oxígeno (DBO <sub>5</sub> , Oxitop®)	102
3.4.3	Análisis de la Biodegradabilidad Inherente. Ensayo de ZahnWellens/EMPA (OCDE TG 302. Dir. 88/302/EEC)	106
<b>3.5</b>	<b>Reactores solares a escala planta piloto</b>	<b>112</b>
3.5.1	Captadores Parabólicos Compuestos (CPC)	112
3.5.2	Planta piloto solar para fotocátalisis heterogénea (TiO <sub>2</sub> /radiación solar)	113
3.5.3	Planta piloto solar para fotocátalisis homogénea (Foto-Fenton)	116
3.5.4	Cálculo de velocidades de reacción	120
<b>3.6</b>	<b>Reactores biológicos de lecho fijo a escala planta piloto</b>	<b>122</b>
3.6.1	Biorreactor de Lecho Fijo I (RLF-I)	124
3.6.2	Biorreactor de Lecho Fijo II (RLF-II)	126
3.6.3	Determinación del coeficiente volumétrico de transferencia de materia (K <sub>L</sub> a)	129

---

---

<b>3.7</b>	<b>Procedimiento Experimental</b>	<b>131</b>
3.7.1	Ensayos de descontaminación de aguas mediante fotocátalisis heterogénea (TiO <sub>2</sub> /UV)	131
3.7.2	Ensayos de descontaminación de aguas mediante fotocátalisis heterogénea (foto-Fenton)	132
3.7.3	Puesta en marcha y acondicionamiento de los reactores biológicos	134
3.7.4	Combinación de fotocátalisis homogénea y tratamiento biológico aerobio (modo discontinuo o continuo), para la depuración de aguas residuales	137
<b>4</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>141</b>
<b>4.1</b>	<b>Caracterización de los plaguicidas seleccionados</b>	<b>141</b>
4.1.1	Determinación de la EC <sub>50</sub> mediante ensayos con <i>Vibrio fischeri</i>	141
4.1.2	Evaluación de la toxicidad de cada plaguicida por inhibición en fangos activos procedentes de una EDAR	143
4.1.3	Estimación y determinación de la biodegradabilidad de cada uno de los plaguicidas seleccionados	145
<b>4.2</b>	<b>Tratamiento de los plaguicidas seleccionados mediante fotocátalisis solar</b>	<b>155</b>
4.2.1	Cinética de degradación de plaguicidas individuales mediante fotocátalisis heterogénea: TiO <sub>2</sub> /UV	155
4.2.2	Cinética de degradación de plaguicidas individuales mediante fotocátalisis homogénea: foto-Fenton (Fe <sup>2+</sup> /UV)	169
4.2.3	Tratamiento de la mezcla de plaguicidas mediante fotocátalisis heterogénea (TiO <sub>2</sub> /UV)	185
4.2.4	Tratamiento de la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton (Fe <sup>2+</sup> /UV)	189
4.2.5	Evolución de la toxicidad aguda ( <i>Vibrio fischeri</i> y respirometría en fangos activos) de cada plaguicida tratado mediante foto-Fenton	198
4.2.6	Evaluación de la toxicidad aguda ( <i>Vibrio fischeri</i> ) de la mezcla de plaguicidas tratada mediante foto-Fenton	208
4.2.7	Determinación de la biodegradabilidad en diferentes etapas del proceso fotocatalítico para la mezcla de plaguicidas (foto-Fenton)	210

---

<b>4.3</b>	<b>Combinación de fotocátalisis solar (foto-Fenton) y tratamiento biológico aerobio para la depuración de aguas contaminadas con mezcla de plaguicidas</b>	<b>215</b>
4.3.1	Combinación de foto-Fenton y oxidación biológica aerobia en modo discontinuo	218
4.3.2	Combinación foto-Fenton y oxidación biológica aerobia en modo continuo. Determinación de la velocidad máxima de dilución y la capacidad máxima de tratamiento	225
<b>4.4</b>	<b>Combinación foto-Fenton y tratamiento biológico aerobio para la depuración de aguas reales industriales contaminadas con un compuesto no biodegradable (<math>\alpha</math>-metilfenilglicina)</b>	<b>230</b>
4.4.1	Etapas de fotocátalisis homogénea. Estudio cinético en aguas modelo, agua salina y aguas reales industriales	230
4.4.2	Determinación de la biodegradabilidad en diferentes etapas del proceso fotocatalítico en aguas reales industriales	241
4.4.3	Combinación foto-Fenton y oxidación biológica aerobia en modo discontinuo	245
4.4.4	Combinación foto-Fenton y oxidación biológica aerobia en modo continuo. Determinación de la velocidad máxima de dilución y la capacidad máxima de tratamiento para aguas reales industriales	255
4.4.5	Aplicación práctica de la tecnología desarrollada a escala planta de demostración	262
<b>5</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>269</b>
<b>6</b>	<b>NOMENCLATURA</b>	<b>273</b>
<b>7</b>	<b>PUBLICACIONES EN REVISTAS CIENTÍFICAS INTERNACIONALES</b>	<b>277</b>
<b>8</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>279</b>

---

## RESUMEN

---





## RESUMEN

En los últimos años, la capacidad auto-depuradora del medio ambiente ha dejado de ser suficiente y los residuos han sobrepasado con creces los niveles permitidos, provocando la contaminación del medio ambiente. El principal problema lo constituyen los vertidos procedentes de la industria y la agricultura: plaguicidas, fertilizantes, detergentes, fenoles y otros productos químicos tóxicos o no biodegradables que no son eficientemente tratados mediante las operaciones actualmente implantadas en las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR). En este sentido, el elevado potencial de los Procesos de Oxidación Avanzada (PPOA) para la descontaminación de aguas conteniendo estas sustancias es ampliamente reconocido. En la investigación presentada en esta memoria se ha estudiado el tratamiento de seis plaguicidas comúnmente empleados en la agricultura intensiva de la provincia de Almería (oxamilo, cimoxanilo, metomilo, dimetoato, pirimetanil y telone), mediante dos PPOA: fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  y fotocátalisis homogénea (conocida como foto-Fenton).

Sin embargo, la mayor desventaja que presenta la aplicación de los PPOA estriba en sus elevados costes de operación al compararlos con los tratamientos biológicos convencionales. De esta forma se plantea la oxidación parcial de los contaminantes

---

mediante un POA, con objeto de reducir su toxicidad y aumentar su biodegradabilidad lo suficiente como para permitir su posterior vertido a un tratamiento biológico convencional (EDAR). Para ello, en esta tesis doctoral se lleva a cabo el tratamiento de cada uno de los plaguicidas seleccionados y de la mezcla de los mismos mediante fotocátalisis heterogénea y homogénea, con el fin de escoger el POA óptimo desde el punto de vista de tiempo de tratamiento necesario para alcanzar un grado de mineralización del 80%. En todos los casos estudiados se cumple una mayor eficiencia del proceso de foto-Fenton frente al de fotocátalisis con  $\text{TiO}_2$ . Una vez elegido el foto-Fenton como POA idóneo para llevar a cabo el pre-tratamiento de los plaguicidas, se estudia también la oxidación parcial de la mezcla de los mismos a dos posibles concentraciones de catalizador: 20 mg/L y 55 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ . Se observa una eficiencia similar en ambos casos, aunque el consumo de reactivos es mayor para la mayor concentración de hierro. A este efecto se le une el hecho de que una concentración tan alta de  $\text{Fe}^{2+}$  podría dañar el metabolismo de la población bacteriana que conforma el biorreactor, obligando, en consecuencia, a realizar una etapa de separación del catalizador previa al vertido de la mezcla parcialmente tratada a un proceso biológico. Por estas razones se selecciona la fotocátalisis mediante foto-Fenton con 20 mg/L  $\text{Fe}^{2+}$  para el pre-tratamiento de la mezcla de plaguicidas.

A continuación, se lleva a cabo la selección del momento durante la oxidación fotocatalítica de la mezcla de plaguicidas, en el que se puede verter el efluente a un tratamiento biológico aerobio para proseguir su mineralización. Este punto del pre-tratamiento se alcanza cuando se logra reducir la toxicidad y aumentar la biodegradabilidad de los contaminantes originales, hasta que sea compatible con las especies bacterianas que conforman un fango activo de EDAR. Para ello se llevan a cabo ensayos de toxicidad a partir de la inhibición detectada en la bioluminiscencia emitida por la bacteria marina *Vibrio fischeri* y en la tasa de respiración de los fangos de EDAR, además de ensayos de biodegradabilidad (Zahn-Wellens) en aquellos puntos del proceso de foto-Fenton en los que la toxicidad haya descendido. Estos resultados unidos a los proporcionados por un parámetro obtenido mediante análisis químicos (carbono orgánico disuelto y demanda química de oxígeno) como es el estado de oxidación media (EOM), permiten considerar el momento más apropiado para verter el efluente a un proceso biológico una vez que el porcentaje de mineralización sea superior o igual al 20%. El reactor biológico empleado en esta investigación es un reactor de lecho fijo colonizado con fangos activos procedentes de EDAR y fijados sobre soportes de polipropileno

---

Pall®Ring. La combinación del proceso de foto-Fenton y reactor biológico aerobio para el tratamiento de la mezcla de plaguicidas se lleva a cabo de forma exitosa, tanto en modo discontinuo como continuo, lográndose una capacidad máxima de tratamiento de 16 mg COD/h·L Pall®Ring (eficiencia global superior al 90%) y una velocidad máxima de dilución de  $0.037\text{h}^{-1}$ . Además de la mineralización del COD inicial de la mezcla hasta valores mínimos (10-30 mg/L de COD), se comprueba el correcto funcionamiento del proceso de nitrificación en el reactor biológico, al alcanzarse valores mínimos de nitrógeno en forma de amonio a la salida del mismo (1.5-7 mg/L).

En un estadio posterior de la investigación se ha aplicado satisfactoriamente esta metodología de combinación entre el proceso de foto-Fenton y la degradación biológica aerobia, al tratamiento de aguas residuales industriales salinas procedentes de una empresa farmacéutica. En primer lugar, se han realizado estudios de degradación de un compuesto no biodegradable (MFG) mediante foto-Fenton en agua destilada con 2 y 20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ , con objeto de observar la variación en la eficiencia del proceso al reducir sustancialmente la concentración de catalizador, además de en agua salina simulada (con 35 g/L de NaCl) y formando parte del agua residual industrial. Estos dos últimos ensayos se han llevado a cabo con 20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$  tras demostrar la mayor eficiencia del mismo frente a 2 mg/L en términos de tiempo de tratamiento necesario para alcanzar el 50% de mineralización en agua destilada. Al emplear una matriz salina la velocidad de eliminación del COD se ve reducida en un 35%, y cuando el contaminante MFG se encuentra formando parte del agua residual industrial, la eficiencia del proceso de foto-Fenton desciende hasta ocho veces. Independientemente de la matriz, siempre se logra alcanzar la completa degradación de la MFG, así como un porcentaje importante de mineralización, incrementando el tiempo de tratamiento necesario y la concentración de peróxido de hidrógeno adicionada.

Posteriormente, se efectúan los análisis de biodegradabilidad teniendo en cuenta la evolución que presenta el EOM observado a lo largo del tratamiento de las aguas residuales conteniendo MFG mediante foto-Fenton (20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ ). Estos análisis señalan el momento idóneo para verter las aguas parcialmente oxidadas al reactor biológico de lecho fijo, lo cual corresponde con un porcentaje de mineralización superior o igual al 50%. En este caso particular el reactor biológico de lecho fijo es colonizado con fangos activos procedentes de una EDAR que trata aguas residuales en una matriz de agua de mar, con lo que los fangos se encuentran previamente adaptados a las

condiciones extremas de operación que suponen las características de un agua salina. Seguidamente se lleva a cabo la combinación del tratamiento mediante foto-Fenton y el proceso biológico aerobio para la descontaminación de estas aguas residuales industriales conteniendo MFG con una eficiencia global del 90% de eliminación del COD. El tratamiento biológico se lleva a cabo satisfactoriamente tanto en forma discontinua como continua, alcanzando una capacidad máxima de tratamiento de 8.5 mg COD/h·L Pall® Ring y una velocidad máxima de dilución de 0.017 h<sup>-1</sup>.

## INTRODUCCIÓN

---



## 1 INTRODUCCIÓN

El trabajo de investigación que se presenta en esta Tesis Doctoral se ha desarrollado fundamentalmente en la Plataforma Solar de Almería y se encuadra en el ámbito de dos proyectos de investigación titulados: “Aumento de la biodegradabilidad y eliminación de contaminantes persistentes en efluentes acuosos mediante métodos de oxidación avanzada” financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia (PPQ 2003-07596-C03-01) y “A Coupled Advanced Oxidation-Biological Process for Recycling of Industrial Wastewater Containing Persistent Organic Contaminants” financiado por la Unión Europea dentro del 5º Programa Marco (contrato nº: EVK1-CT-2002-00122).

Anteriormente se llevó a cabo un trabajo de investigación tutelada dentro del segundo período del programa de doctorado del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Almería, “Ingeniería de Bioprocesos, Fármacos, Medio Ambiente y Alimentación” durante el curso 2004-2005 titulado “Degradación y detoxificación mediante fotocátalisis solar de sustancias consideradas contaminantes prioritarios por la Unión Europea” presentado en julio de 2005 para obtener la suficiencia investigadora, y posteriormente, el Diploma de Estudios Avanzados en diciembre del mismo año, con la calificación de Sobresaliente.

---

El trabajo de investigación tutelada previo al que se presenta en la memoria de esta tesis doctoral, tenía como objetivo la degradación de seis plaguicidas clasificados como contaminantes prioritarios por la Directiva marco del agua 2000/60/EC de la Unión Europea (alaclor, atrazina, clorofenvinfos, diuron, isoproturon y pentaclorofenol). Para ello se emplearon dos procesos de oxidación avanzada (POA) que aprovechan la radiación solar a longitudes de onda mayores de 300 nm, que son la fotocatalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  y la fotocatalisis homogénea (foto-Fenton). La eficiencia de ambos procesos fue analizada no sólo en términos de eliminación y mineralización del plaguicida correspondiente, sino también teniendo en cuenta la toxicidad del contaminante en diferentes etapas del tratamiento fotocatalítico. Este trabajo supuso una primera aproximación a la oxidación parcial de plaguicidas persistentes con la intención de reducir su toxicidad y mejorar su biodegradabilidad lo suficiente como para continuar su tratamiento mediante un proceso biológico convencional.

### **1.1 Problemática ambiental derivada de la contaminación de aguas con tóxicos persistentes**

El agua constituye un factor clave para el desarrollo de Europa, su principal importancia radica en el suministro de agua potable y agua para uso doméstico, industrial y para los cultivos agrícolas. Sin embargo, el creciente desarrollo económico de Europa no sólo ha provocado un aumento en la dependencia de los recursos hídricos, sino que también, en muchas zonas se ha puesto en peligro la calidad del agua. Una de las principales amenazas para la calidad del agua es la contaminación procedente de sustancias químicas tales como metales pesados, disolventes, colorantes, plaguicidas, etc. Existen más de 30000 productos químicos producidos y comercializados en la Unión Europea, por lo que el primer desafío consiste en identificar estas sustancias químicas que pueden ser perjudiciales tanto para las aguas dulces como las marinas y que requieren un control dificultado por la cantidad limitada de información disponible. Las sustancias químicas alcanzan el medio acuático de diversas formas, pueden ser directamente vertidas como efluentes de una industria o procedentes de estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) que no cumplen adecuadamente con su cometido. O también pueden llegar indirectamente al agua a través del uso de productos para la protección de plantas, como biocidas y fertilizantes en la agricultura. Por tanto, con objeto de desarrollar medidas para la eliminación de estas sustancias, es esencial analizar sistemáticamente las fuentes de emisión y los caminos que llevan a la contaminación de las aguas superficiales.



La política del agua comunitaria está basada en los objetivos de una serie de Directivas principales contenidas en el Marco de las Directivas del Agua, entre las que se encuentran las que normalizan el tratamiento de aguas residuales urbanas e industriales: la Directiva de Tratamiento de Aguas Residuales Urbanas 91/271/EEC controlando la contaminación, en particular eutrofización de aguas superficiales con nutrientes (particularmente nitrógeno y fósforo), procedente de aguas residuales urbanas; la Directiva de Nitratos 91/676/EEC controlando la contaminación procedente de la agricultura y ganadería, complementando la Directiva de Tratamiento de Aguas Residuales Urbanas; la Directiva de Sustancias Peligrosas 76/464/EEC y sus Directivas filiales, controlando la contaminación de aguas superficiales con sustancias peligrosas procedentes de la industria; la Directiva de Control y Prevención Integrada de la Contaminación 96/61/EEC (IPPC, siglas en inglés), controlando la contaminación con sustancias peligrosas procedentes de industrias y obligando a la reutilización de esas aguas mediante el desarrollo de tecnologías y prácticas de gestión para sectores industriales específicos. Y recientemente la Directiva Marco del Agua (WFD) 2000/60/EC que pone de acuerdo a todos los países miembros en una solución a medio plazo para todos los problemas relacionados con la contaminación de aguas.

La Directiva Marco del Agua (WFD siglas en inglés, 2000/60/EC) adoptada en octubre del año 2000 contiene, en su Artículo 16, el marco legal y las bases metodológicas para priorizar las sustancias contaminantes. En ella se incluye una lista de 33 “Sustancias Contaminantes Prioritarias” (PS), entre las que se encuentran plaguicidas, metales pesados, hidrocarburos, hidrocarburos clorados, etc., cuya procedencia es generalmente aguas residuales industriales, que contienen PS a baja-media concentración (< 500 mg/L). Como paso siguiente, se pidió a la Comisión que estableciera estándares de calidad ambiental (EQS, siglas en inglés) y controles a las emisiones de dichos contaminantes. Además, esta directiva va dirigida también a la identificación de nuevas sustancias prioritarias.

Este problema medioambiental no es nuevo, a comienzos de los años 70, se documentaron altos niveles de contaminación química en el río Rin y las cuencas de otros ríos europeos, que causaron la muerte de grandes cantidades de peces. En respuesta, el Consejo adoptó la primera Directiva relativa a los vertidos de sustancias peligrosas en el medio acuático de la Comunidad Europea [Directiva 76/464/EEC, 1976]. Esta directiva ha fomentado claramente la reducción de la contaminación procedente de

---

determinadas sustancias peligrosas. Desde entonces, se han adoptado un número considerable de disposiciones de la legislación de la Unión Europea (UE). Estos esfuerzos de regulación están comenzando a mostrar efectos crecientemente positivos con respecto a la calidad del agua. La prohibición de ciertos plaguicidas bajo la Directiva 91/414/EEC está consiguiendo una reducción lenta de los niveles de la mayoría de los productos peligrosos empleados en la protección de plantas (como por ejemplo el lindano, la atrazina y la simazina). Se esperan, también, tendencias similares en respuesta a decisiones ya tomadas con respecto a la restricción de la comercialización y uso de determinadas sustancias peligrosas (como por ejemplo el nonifenol).

A pesar del demostrado éxito logrado en la reducción de la contaminación procedente de la industria y del tratamiento de aguas residuales municipales, se han producido un número significativo de problemas de ejecución de las mencionadas Directivas. Varios informes de la comisión [<http://Europa.eu.int>] que evalúan las experiencias de los Estados Miembros de la UE, mencionan los obstáculos encontrados en la implementación de esta legislación. A partir de estos informes se puede concluir que la contaminación química de las aguas superficiales es todavía un problema, cada vez más complejo y más diverso. En el año 2003, la Dirección General de Medio Ambiente de la UE publica un estudio acerca de los logros y obstáculos en la implementación de la Directiva 76/464/EEC para el control de la contaminación acuática producida por sustancias peligrosas en el período de 1976 a 2002. Este estudio muestra las reducciones logradas en el vertido de algunas de las sustancias peligrosas, especialmente metales pesados, determinados plaguicidas (como por ejemplo el DDT y el lindano), hidrocarburos clorados (como por ejemplo el TCM y el HCB), fósforo y amonio. Consecuentemente, esto ha resultado en una mejora de la calidad del agua a través de una reducción significativa de las concentraciones de estas sustancias en los ríos de Europa y en algunos ecosistemas marinos. La mejora en la calidad del agua dio lugar a una mejora también en la calidad biológica, tal y como se documenta en casos como el del río Rin [SEC (2006) 947].

En el pasado, los esfuerzos se focalizaron en la detección, en un período de tiempo corto, no sólo de los efectos agudos y directos de los contaminantes individuales, sino también de los impactos negativos sobre los ecosistemas. Pero a medida que la comprensión científica ha avanzado, y ahora que se han reducido las emisiones más concentradas, la evaluación ambiental revela un número considerable de efectos crónicos

---

que normalmente sólo se pueden detectar pasado un largo período de tiempo. Además, se están encontrando cantidades cada vez mayores de sustancias persistentes a grandes distancias de sus fuentes de vertido. Por otro lado, las evaluaciones en el pasado se han centrado básicamente en el efecto de las sustancias individuales, mientras que es justo ahora cuando se está comenzando a entender y estudiar las interacciones entre las mezclas de dichas sustancias [Hildebrant y cols., 2006; Barceló y Petrovic, 2007].

De cualquier modo, cada uno de los Estados Miembros de la UE, están comenzando justo ahora a implementar la gran mayoría de la normativa en reducción de contaminantes de la UE. Mientras que ya se ha llevado a cabo un progreso particular con respecto a las fuentes de emisión directas y fácilmente identificables, mucho queda aún por hacer en lo que concierne a las fuentes difusas (como son los plaguicidas y fertilizantes procedentes de la agricultura y los contaminantes domésticos). Además, existen varias razones para pensar que puede producirse en el futuro un deterioro de la calidad del agua basado en condiciones de contorno diferentes a las consideradas como fundamentales hasta ahora. En primer lugar, a pesar de que el uso de plaguicidas ha descendido considerablemente en los Estados Miembros, existen indicaciones que apuntan a que la productividad agrícola y el uso de plaguicidas volverá a incrementarse de nuevo [Danube Basin Análisis, 2004]. En segundo lugar, el número de sustancias que pueden potencialmente contaminar el medio ambiente es considerable. Una vez que se haya logrado manejar satisfactoriamente los riesgos derivados de unas pocas sustancias peligrosas, es probable que sean detectadas nuevas sustancias. En tercer lugar, muchas de las sustancias cuya contaminación más preocupa persisten en el medio ambiente durante un largo tiempo. Incluso después de que su uso y vertido hayan sido prohibidos, altas concentraciones de estas sustancias continúan encontrándose en el medio tras 10, 20 o más años, viajando, algunas de ellas, hasta áreas remotas. De hecho, se han encontrado recientemente contaminantes en los hielos árticos cuyo origen debe ser forzosamente las áreas industriales de los países desarrollados del hemisferio Norte [Vare, 2006; Schindler y Smol, 2006; Meyer y Wania, 2007]. Finalmente, la existencia de normativas que regulen el vertido de estas sustancias peligrosas no significa necesariamente que el producto químico no se libere al medio acuático. La falta de esfuerzo en la implementación de las normas, el uso ilegal y la aplicación no apropiada de estas sustancias pueden dar lugar a importantes vertidos. Esto hace que la coordinación internacional efectiva de las estrategias contra la contaminación del agua sea esencial, y en particular, en la UE juegue un papel crucial.

---

La gestión de la calidad del agua es una política de competencias compartidas, por lo que es necesario definir qué partes van a ser reguladas en el ámbito de la UE y cuales se dejarán a los Estados Miembros de acuerdo con el principio de subsidiariedad. La WFD presenta un mecanismo efectivo para clarificar este punto: primero identifica las sustancias químicas prioritarias de la comunidad que despiertan una mayor preocupación y a continuación, introduce un mecanismo para identificar las medidas más rentables, tanto a nivel de la UE como de los Estados Miembros.

La Directiva WFD establece un marco para la gestión sostenible de las aguas europeas. Como parte de la Directiva, el artículo 4 propone los objetivos ambientales y los plazos en los que deben alcanzarse. El objetivo principal de la Directiva es alcanzar un buen estado de todas las aguas alrededor del año 2015, por lo que los Estados Miembros tienen la obligación de reducir progresivamente la contaminación de sustancias prioritarias y el cese de las emisiones, vertidos y pérdidas de dichas sustancias peligrosas. Los objetivos y disposiciones propuestas en esta Directiva son completamente consistentes con las Estrategias de Lisboa (2000) y Gothenburg (2001) [[http://europa.eu/scadplus/glossary/lisbon\\_strategy\\_en.htm](http://europa.eu/scadplus/glossary/lisbon_strategy_en.htm)]. Con la intención de hacer de la UE la economía más competitiva del Mundo, uno de los tres pilares fundamentales debe ser desligar el crecimiento económico del uso de los recursos naturales. Esta es una de las acciones que deben tomarse bajo el 6º Programa de Acción Ambiental (artículo 7 de la Decisión 1600/2002/EC).

A comienzos del año 1976, la Directiva 76/464/EEC relativa a la contaminación causada por sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad, abordó el problema de la contaminación química de las aguas superficiales estableciendo una norma para atender los problemas ambientales resultantes de los vertidos y pérdidas de sustancias peligrosas. En la actualidad esta Directiva está integrada en la WFD y será revocada una vez que las disposiciones de la presente propuesta tomen fuerza.

Dentro de las actividades de la UE en cuestión de protección y gestión de las aguas se encuentra la propuesta de Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo, de 17 de julio de 2006, relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE. En ella la Comisión propone que se establezcan normas de calidad ambiental para limitar la cantidad de determinadas sustancias químicas que presentan un riesgo significativo para el medio ambiente o para

la salud en las aguas superficiales de la UE. Las normas irían acompañadas de un inventario de vertidos, emisiones y pérdidas de dichas sustancias para controlar si cumplen o no los objetivos de reducción o interrupción. Las normas de calidad ambiental consideradas están basadas en límites de concentración. Dos son los tipos de normas propuestas:

- Concentración media anual: el objetivo de esta norma es garantizar la calidad del medio acuático a largo plazo;
- Concentración máxima admisible de la sustancia, medida de forma puntual: el objetivo de esta segunda norma es limitar los picos de contaminación.

Para cada cuenca hidrográfica, los estados Miembros deben elaborar un inventario de emisiones, vertidos y pérdidas de las sustancias identificadas por la presente propuesta de Directiva. Partiendo de dicho inventario, la Comisión ha de comprobar si se cumplen los objetivos de reducción gradual de la contaminación debida a las sustancias prioritarias y de interrupción o supresión gradual de emisiones, vertidos y pérdidas de dichas sustancias. La fecha límite propuesta para el cumplimiento del objetivo de interrupción es el año 2025.

En este sentido, otra de las actividades llevada a cabo por la UE es la Decisión 2006/507/CE del Consejo, de 14 de octubre de 2006, relativa a la aceptación, en nombre de la Comunidad Europea, del Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes (POPs, siglas en inglés). El Convenio proporciona un marco, basado en el principio de cautela, que persigue garantizar la eliminación segura y la disminución de la producción y el uso de estas sustancias nocivas para la salud humana y el medio ambiente. Este Convenio afecta a doce COP prioritarios, pero el objetivo a largo plazo es que abarque otras sustancias, además, persigue la limitación de la contaminación por contaminantes orgánicos persistentes (COP). Define las sustancias afectadas, dejando la posibilidad de añadir nuevas, así como las reglas de producción, importación y exportación de estas sustancias. Los COP son productos químicos tóxicos y que, contrariamente a otros contaminantes, son resistentes a la degradación, lo que los hace especialmente perjudiciales para la salud humana y el medio ambiente. Los COP se bioacumulan, son transportados por el aire, el agua y las especies migratorias, y se acumulan en los ecosistemas terrestres y acuáticos. Así pues, dado que el problema es transfronterizo, resulta indispensable tomar medidas a escala internacional. El Convenio

---

fue adoptado por 150 Estados, incluidos los Estados Miembros de la UE, así como por el Consejo, en nombre de la Unión Europea, en una conferencia que tuvo lugar en Estocolmo el 22 y 23 de mayo de 2001. Entró en vigor el 17 de mayo de 2004.

Por otro lado, y en materia de control de productos químicos, la Propuesta de Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo, de 12 de julio de 2006, establece un marco de actuación comunitaria para lograr una utilización sostenible de los plaguicidas (muchos de ellos clasificados como COP). En este caso la UE aplica un conjunto de medidas encaminadas a reducir los riesgos para el medio ambiente y la salud humana vinculados a la utilización de los plaguicidas y, de manera más general, a lograr un empleo más sostenible de los plaguicidas y una reducción global sensible de los riesgos y la utilización, sin pérdida de rendimiento para los usuarios profesionales. Las medidas propuestas tienen por objeto la intensificación de la vigilancia y la investigación sobre los plaguicidas, la formación y la información de los usuarios, y medidas específicas de utilización de estas sustancias. En este estadio, la estrategia persigue los siguientes objetivos:

- Reducir al mínimo los peligros y los riesgos que presentan los plaguicidas para la salud y el medio ambiente;
- Intensificar los controles sobre la utilización y distribución de los plaguicidas;
- Reducir los niveles de sustancias activas nocivas, en particular sustituyendo las más peligrosas por otras alternativas;
- Fomentar la conversión a una agricultura en la que no se utilicen plaguicidas o sólo en cantidades limitadas;
- Implantar un sistema transparente de notificación y seguimiento de los avances logrados.

Dentro de las medidas que pueden integrarse en el marco legislativo vigente se encuentra la determinación de las concentraciones de plaguicidas en el medio ambiente con el fin de comprobar el cumplimiento por parte de los usuarios de las restricciones e instrucciones que figuran en las etiquetas así como la validez de las previsiones efectuadas al evaluar los riesgos.

Por último, y en este mismo contexto, la UE moderniza la legislación europea en materia de sustancias químicas y crea el sistema REACH (acrónimo en inglés de

---

---

Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical Substances), un sistema integrado único de registro, evaluación y autorización de sustancias químicas [[http://ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/reach\\_intro.htm](http://ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/reach_intro.htm)]. Pretende mejorar la protección de la salud humana y del medio ambiente manteniendo al mismo tiempo la competitividad y reforzando el espíritu de innovación de la industria química europea. También se crea la Agencia Europea de Sustancias y Preparados Químicos, con la misión de gestionar diariamente las exigencias relativas a REACH. En el Reglamento (CE) nº 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 18 de diciembre de 2006, relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH), por el que se crea la Agencia Europea de Sustancias y Preparados Químicos, se modifica la Directiva 1999/45/CE y se derogan el Reglamento (CEE) nº 793/93 del Consejo y el Reglamento (CE) nº 1488/94 de la Comisión así como la Directiva 76/769/CEE del Consejo y las Directivas 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE y 2000/21/CE de la Comisión. REACH obliga a las empresas que fabrican e importan sustancias y preparados químicos a evaluar los riesgos derivados de su utilización y a adoptar las medidas necesarias para gestionar cualquier riesgo identificado. El Reglamento pretende garantizar un nivel elevado de protección de la salud humana y el medio ambiente, así como fomentar la competitividad y la innovación en el sector de las sustancias y preparados químicos. El ámbito de aplicación de este Reglamento abarca todas las sustancias fabricadas, importadas, comercializadas o utilizadas, como tales o en forma de preparados. Quedan excluidas del ámbito, las sustancias radiactivas (cubiertas por la Directiva 96/29/EURATOM), las sustancias sometidas a la supervisión aduanera y que están en depósito temporal, las sustancias intermedias no aisladas, el transporte de sustancias peligrosas y los residuos.

Las sustancias químicas fabricadas o importadas en cantidades superiores a una tonelada anual deben registrarse obligatoriamente en una base de datos central gestionada por la Agencia Europea de Sustancias y Preparados Químicos [<http://echa.europa.eu/>]. La obligación de registro se aplicará a partir del 1 de junio de 2008. No obstante, algunos grupos de sustancias están exentos de la obligación de registro, como por ejemplo: los polímeros, algunas sustancias gestionadas al amparo de otra normativa de la UE (medicamentos o alimentos), sustancias cuyo riesgo estimado es mínimo (agua, oxígeno, etc.), sustancias que existen en la naturaleza y cuya composición química no se ha modificado y las sustancias utilizadas en el ámbito de la investigación y el desarrollo. La Agencia gestionará el proceso de registro y desempeñará una función

clave en el proceso de evaluación. Además, recibirá las solicitudes de autorización y emitirá dictámenes y recomendaciones en el ámbito de los procedimientos de autorización y restricción.

El sistema anterior relativo a las sustancias químicas se mostraba a menudo incapaz de identificar los riesgos presentados por numerosas sustancias químicas y era lento a la hora de actuar cuando se detectaban ciertos riesgos. El sistema REACH sustituye más de 40 directivas y reglamentos y crea un sistema único aplicable a todos los productos químicos.

Muchas son las propiedades físico-químicas que juegan un papel importante en la determinación del comportamiento de los productos químicos en su vertido al agua. El punto de ebullición y la presión de vapor determinarán si parte del contaminante se evapora en contacto con el agua. La densidad específica de la sustancia líquida o sólida determinará si existe una tendencia inicial a flotar o a hundirse en el agua. En cuanto a su solubilidad, ésta determinará si el contaminante se disolverá en el agua y el porcentaje en que esto ocurra. En general, las sustancias que son muy solubles en agua pueden ser transportadas con más facilidad y distribuidas en el ciclo hidrológico.

Las principales rutas de destrucción de los compuestos tóxicos en aguas naturales son la biodegradación y la fotodegradación. En general los compuestos orgánicos se oxidan en aguas naturales con alto contenido en oxígeno, o se reducen en aguas con bajo contenido en oxígeno. La fotodegradación es un mecanismo importante de degradación para los hidrocarburos aromáticos, los hidrocarburos aromáticos clorados, los fenoles clorados, y para muchos plaguicidas. Este proceso puede tener lugar a través de fotólisis directa o indirecta. En esta última, un fotosensibilizador absorbe la luz y transfiere la energía a aquellos contaminantes que de otro modo no podrían reaccionar fotoquímicamente puesto que no absorben luz en el intervalo de longitudes de onda de los fotones emitidos por el Sol y que alcanzan la superficie terrestre. El fotosensibilizador más importante en aguas naturales es una clase de compuestos conocidos de manera genérica como ácidos húmicos. La degradación biológica de un producto químico se refiere a la eliminación del contaminante debido a la actividad metabólica de organismos vivos, normalmente microorganismos y en particular bacterias y hongos que viven en las aguas naturales o en suelos.



En cuanto a las aguas residuales industriales, éstas presentan características muy diferentes, dependiendo no sólo de las diversas clases de industrias que las generan, sino que varían incluso dentro de la misma industria. También son muy diversas las características de estas aguas residuales comparadas con las de las aguas residuales domésticas, las cuales suelen ser semejantes en su composición, tanto cualitativa como cuantitativamente. Existe, por tanto, el peligro de que se tienda a simplificar el problema, y se aplique al tratamiento de las aguas residuales industriales las técnicas convencionales ampliamente conocidas para las aguas residuales domésticas. El tratamiento de las aguas residuales industriales es, pues, un problema complejo, debido a la gran variedad de compuestos contenidos en ellas y las diferentes concentraciones que presentan [Vicente, 2007].

En esta memoria de Tesis Doctoral se desarrolla una tecnología que permite el tratamiento de diferentes aguas residuales industriales con técnicas no convencionales, como son la combinación entre un Proceso de Oxidación Avanzada (POA) y un tratamiento biológico en reactor de lecho fijo.

## **1.2 Agricultura intensiva en la provincia de Almería**

La agricultura es un consumidor muy importante de los recursos hídricos en Europa y representa alrededor del 30% del uso global del agua. En el sur de Europa el riego de cultivos agrícolas representa alrededor del 60% del uso del agua, mientras que en los Estados Miembros del norte, este valor oscila alrededor del 30%. La cantidad de agua empleada para riego depende de factores tales como el clima, el tipo de cultivo, las características del suelo, la calidad del agua y los métodos de riego. Varios son los aspectos de la legislación ambiental general que resultan relevantes para la actividad agrícola. La Directiva de evaluación ambiental estratégica [Directiva 2001/42/CE] y la Directiva de evaluación del impacto ambiental [Directiva del Consejo 85/337/CEE] requieren la realización de una evaluación ambiental para ciertos programas y proyectos privados y públicos, incluyendo el impacto probable en suelos.

Entre las sustancias prioritarias que contaminan las aguas se encuentran los plaguicidas solubles que son de especial interés debido a que se propagan con extrema facilidad por el medio ambiente, gracias a su elevada solubilidad en agua, y a que constituyen una amenaza seria tanto para las aguas superficiales como para las subterráneas. Como se ha comentado anteriormente, la UE busca asegurar el correcto

---

uso de los plaguicidas, de forma que regula su utilización e informa al público, con objeto de minimizar el impacto perjudicial sobre el medio ambiente. También existen normas de la UE que cubren la distribución de los productos protectores de las plantas [Directiva del Consejo 91/414/CEE] y los biocidas en el mercado [Directiva 98/8/CE], y que fijan los niveles máximos residuales admisibles en los alimentos [Directiva 76/895/CEE]. Además, la UE regula, también, la protección de la calidad del agua con respecto a los plaguicidas mediante la Directiva Marco del Agua (WFD).

La revolución técnica, la mecanización y el uso de los productos químicos, tanto fertilizantes como plaguicidas, permitieron que la agricultura estuviera dominada por fuertes reglas de mercado. La agricultura intensiva (comúnmente conocida como invernaderos) desarrollada de forma especialmente importante en algunas áreas geográficas del sur de Europa es un buen ejemplo de esta situación. Los sistemas de producción, el consumo de energía, agua y fitosanitarios y el rendimiento en la producción parecen corresponder a actividades industriales más que agrícolas, por lo que en más de una ocasión se ha recurrido al término de agricultura industrial para designar este tipo de actividad. Así, zonas que se caracterizaban por suelos de mala calidad, escasez e irregularidad de lluvias, pocos recursos hídricos de superficie y fuertes vientos (factores que hacían que la producción agraria fuera de secano, escasa y con poco valor) han pasado a ser, gracias a las innovaciones tecnológicas, zonas de gran riqueza y con una gran productividad agrícola y un elevado incremento en su valor económico [Fenández-Soriano, 1995]. Los plaguicidas más usados en las zonas de agricultura intensiva fueron en un principio los organofosforados, aunque últimamente se ha incrementado el uso de fungicidas y diversas mezclas de productos, algunas de ellas preparadas comercialmente aunque muchas las elaboran los propios agricultores. En este tipo de cultivos de invernadero, el consumo en agroquímicos representa una media del 27.5% de los costes totales de cultivo. En el año 2006 el sector hortofrutícola en España representó el 65% de la producción vegetal final (13681 millones de Euros), lo que supone un fuerte incremento en relación con los años anteriores.

La costa mediterránea por sus características físicas se ha convertido en un buen asiento de las prácticas intensivas agrícolas. El florecimiento de los cultivos bajo plástico en las provincias de Almería y Murcia es un buen ejemplo de ello. Este tipo de cultivos exige unos tratamientos especiales tanto de laboreo como de uso de fertilizantes y plaguicidas que los sitúa entre las actividades agrícolas de mayor consumo de

fitosanitarios. Andalucía es una región eminentemente agrícola caracterizada por su diversidad en la que frutas y hortalizas representan el 35% de la producción agrícola a pesar de que la superficie dedicada a estos cultivos es tan sólo del 7.7% de la superficie cultivada. Más del 40% de la producción de hortalizas se lleva a cabo en las provincias del Este andaluz en la proximidad del Mediterráneo donde se desarrolló a partir de la década de los 50 el cultivo bajo plástico. La producción hortofrutícola andaluza comercializada durante la campaña 2006-2007 ha alcanzado un récord histórico al superar por primera vez los 2 millones de euros. Con 48730 hectáreas cultivadas la producción se ha incrementado en un 2.68% con respecto a la anterior campaña. En cuanto a la provincia de Almería, la producción de hortalizas durante el año 2006 ha sido de  $2.75 \times 10^6$  Tm según datos de la Consejería de Agricultura. Además, en el poniente almeriense el incremento en el uso de productos fitosanitarios ha sido muy importante en los últimos 5 años, con aumentos del 127% en insecticidas, 61% en fungicidas y 34% en nematocidas, debido a la problemática originada por las numerosas plagas de los últimos años. No obstante, en la última campaña se observa una ralentización del crecimiento hasta el 1,6%. Por otro lado, en la provincia de Almería se exporta el 66% de las frutas y hortalizas producidas (según datos de 2006).

La ineficiencia en el uso de fertilizantes sintéticos y plaguicidas se pone de manifiesto al observar un incremento en el consumo de plaguicidas en España de un 30% en el año 2004 con respecto a 1997. A pesar de esto, entre el año 2001 y 2002 se logra frenar este incremento, y se llega a registrar incluso un ligero descenso. El consumo de plaguicidas ha pasado de 115.5 kg/ha en 1995 a 142.9 kg/ha en 2004, lo que supone una tasa de crecimiento del 28.2%. La evolución de estos consumos aparece vinculada a los procesos de intensificación agraria, más acusados en las regiones mediterráneas. La pérdida de eficiencia observada continúa señalando prácticas inadecuadas.

Debido a sus características químicas los plaguicidas son en la mayoría de los casos contaminantes persistentes que resisten en grado variable la degradación fotoquímica, química y bioquímica, por lo que su vida media en el ambiente puede ser elevada. El uso indiscriminado que en el pasado se ha dado a estos compuestos, ha provocado que en la actualidad se detecten residuos de éstos en el ambiente y se asocien con riesgos potenciales a la salud pública. Los principales factores que influyen en el comportamiento medioambiental de los plaguicidas son las propiedades físico-químicas de dichos compuestos (coeficiente de adsorción, solubilidad en agua,

---

coeficiente de reparto en octanol-agua, constante de ionización, estabilidad, volatilidad), el tipo de aplicación (formulación, método de aplicación, dosis, frecuencia), las características del suelo (textura, composición química, propiedades físico-químicas, actividad biológica, orografía), las prácticas culturales y las condiciones medioambientales (laboreo, riego, drenaje, cubierta vegetal, lluvia, temperatura y viento). Además de por su aplicación en cultivos, los plaguicidas pueden llegar al agua, procedentes de otras prácticas: aguas de desecho de industrias agroalimentarias, aguas de desecho de plantas productoras de plaguicidas, aguas de lavado procedente de contenedores y equipos de pulverización.

En el sureste de España y principalmente en la provincia de Almería se ha observado un crecimiento de la superficie destinada a invernaderos de alrededor de un 15% en los últimos cinco años, esto va unido a un significativo aumento del uso de plaguicidas (alrededor del 12% en los últimos dos años). Dentro de los plaguicidas más utilizados en la agricultura intensiva de la provincia de Almería, se han escogido seis para la investigación realizada en esta Tesis Doctoral, (oxamilo, cimoxanilo, metomilo, dimetoato, pirimetanil y telone), de los cuales dos son considerados como altamente peligrosos, uno como moderadamente peligroso, otro ligeramente peligroso y el resto como plaguicidas poco peligrosos, según la clasificación recomendada por la Organización Mundial de la Salud [WHO, 2004]. Entre las diferentes posibilidades disponibles para la eliminación de estos plaguicidas se encuentran los procesos de oxidación avanzada (PPOA), reconocidos como tecnologías especialmente eficientes en comparación con las tradicionales, principalmente las que están basadas en separación de fases (procesos de adsorción, técnicas de arrastre con aire), y otros métodos que destruyen los contaminantes (oxidación/reducción química) [Devipriyas y Yesodharan, 2005; Gogate y Pandit, 2004; Herrmann, 2005; Pera-Titus y cols., 2004]. Los PPOA se caracterizan por la producción de radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), que son capaces de oxidar y mineralizar prácticamente cualquier molécula orgánica, dando lugar a  $\text{CO}_2$  e iones inorgánicos. Debido a la elevada reactividad de los radicales hidroxilo, su ataque no es selectivo, lo cual resulta muy útil en el tratamiento de aguas residuales conteniendo diferentes contaminantes, como pueden ser los plaguicidas [Andreozzi y cols., 1999; Fallmann y cols., 1999].

---

### 1.3 Fotocatálisis solar. Procesos de Oxidación Avanzada desarrollados mediante radiación solar

De entre todos los PPOA, aquellos que son capaces de aprovechar la radiación solar son de especial interés en esta tesis doctoral. Estos procesos son la fotocatálisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  y la fotocatálisis homogénea mediante foto-Fenton.

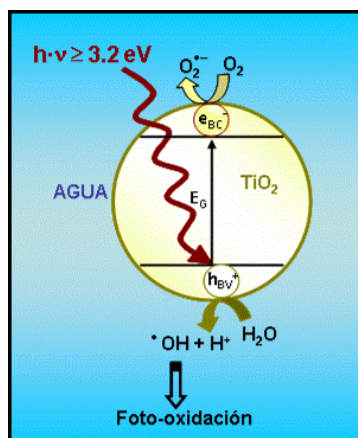
#### ***Fotocatálisis heterogénea ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ )***

El término fotocatálisis define un proceso basado en la absorción de radiación por parte de una especie fotosensible, que, en el caso de la fotocatálisis, es el catalizador. El concepto de fotocatálisis heterogénea se basa en el uso de un sólido semiconductor ( $\text{TiO}_2$ , ZnO, CdS, óxidos de hierro, ZnS, etc.) en suspensión bajo irradiación para generar una reacción en la interfase sólido/líquido o sólido/gas. Por definición, el catalizador debe de poder ser reutilizado después de actuar en el sistema de oxidación-reducción sin sufrir cambios significativos [Herrmann, 2005]. Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores y, particularmente, el  $\text{TiO}_2$ , que presenta una elevada estabilidad química y es apto para trabajar en un amplio rango de pH. Las aplicaciones de procesos fotocatalíticos con rendimientos cuánticos máximos se han registrado siempre con  $\text{TiO}_2$ . Además, el catalizador Degusta P-25 es la forma más activa (mezcla híbrida de aproximadamente 70% rutilo y anatasa) de entre todas las disponibles y generalmente proporciona mejores eficiencias de degradación [Sakthivel y cols., 2000; Yamazaki y cols., 2001].

El proceso de fotocatálisis mediante  $\text{TiO}_2$  se muestra en la **figura 1.1**. La luz de longitud de onda cuya energía sea superior al ancho de banda del catalizador semiconductor  $\text{TiO}_2$  ( $\lambda < 387 \text{ nm}$ ;  $E > E_G = 3.2 \text{ eV}$ ), provoca el paso de un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción para generar, en presencia de agua, radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ).

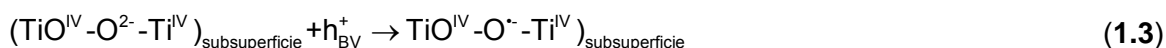
La formación de los distintos radicales, así como otros procesos que pueden tener lugar durante la fotocatálisis mediante el uso de  $\text{TiO}_2$ , se pueden explicar mediante las **reacciones 1.1 a 1.8** [Serpone y cols., 1993]. La primera consecuencia, tras la absorción de radiación (UV cercano), es la generación de pares  $e^-/h^+$  (electrón/hueco) que se separan entre la banda de valencia y la de conducción (**reacción 1.1**). Ambos migran rápidamente hacia la superficie [Bahnemann y cols., 1993], donde el hueco es atrapado

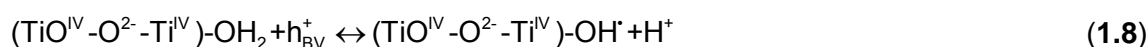
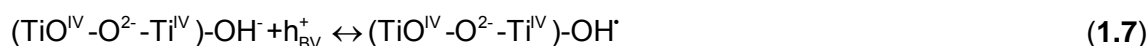
por trampas de energía sub-superficial ( $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-O}^{2-}\text{-Ti}^{\text{IV}}$ ) y el electrón por trampas superficiales ( $-\text{Ti}^{\text{IV}}-$ , **reacciones 1.3 y 1.4**), o bien por trampas externas mediante donantes de electrones ( $\text{Red}_{2,\text{ads}}$ ) y captadores de electrones ( $\text{Ox}_{1,\text{ads}}$ ) respectivamente (**reacciones 1.5 y 1.6**).



**Figura 1.1.** Representación del proceso fotocatalítico heterogéneo en una partícula de catalizador de  $\text{TiO}_2$  suspendida en agua.

Antes de que se produzca la fotoexcitación del catalizador, es necesario que las especies  $\text{Red}_2$  y  $\text{Ox}_1$  se encuentren previamente adsorbidas en la superficie para, de este modo, evitar la posible recombinación de los pares  $e^-/h^+$  generados (**reacción 1.2**). Si el disolvente tiene capacidad oxidorreductora (como por ejemplo el agua), éste también actúa como donante y aceptor de electrones, de manera que para una superficie de  $\text{TiO}_2$  hidratada e hidroxilada, los huecos retenidos sobre las “trampas” superficiales del  $\text{TiO}_2$  (**reacción 1.3**) generan radicales  $\text{OH}^\bullet$  enlazados a la superficie (**reacciones 1.7 y 1.8**). El electrón generado puede ser capturado por el oxígeno preabsorbido para formar el radical superóxido  $\text{O}_2^{\bullet-}$  (**Reacción 1.9**), evitándose, en gran medida, la recombinación  $e^-/h^+$  (**reacción 1.2**), que detendría el proceso.

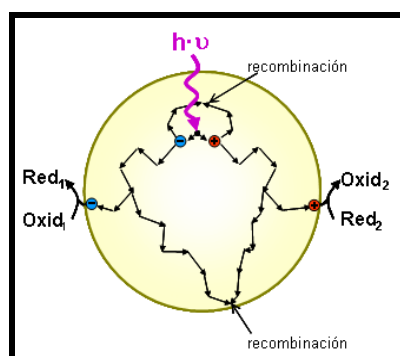




Como consecuencia, el agua y el oxígeno resultan elementos esenciales en el proceso, no existiendo degradación alguna en su ausencia.



El principio que gobierna la eficiencia de la degradación fotocatalítica oxidativa es la minimización de la recombinación  $e^-/h^+$  y la potenciación, en la interfase semiconductor/electrolito, de la transferencia electrónica para “capturar” los electrones y/o huecos foto-generados y hacerlos reaccionar con las especies en disolución (**figura 1.2**).



**Figura 1.2.** Representación del proceso de generación y recombinación de un par  $e^-/h^+$  sobre una partícula de  $\text{TiO}_2$  [Fernández, 2003].

En los últimos años los procesos de degradación fotocatalítica o fotoquímica han ganado importancia en el área del tratamiento de las aguas residuales, puesto que permiten la mineralización completa de las mismas bajo unas condiciones de operación suaves con respecto a la temperatura y la presión [Gogate y Pandit, 2004a]. Existen varios trabajos que han demostrado la ventaja que supone la aplicación de procesos de oxidación fotocatalítica que permiten el uso efectivo de la luz solar para la irradiación, lo cual debe dar lugar a un ahorro considerable desde el punto de vista económico especialmente para aquellas operaciones que se realizan a gran escala [Bauer, 1994; Peill y Hoffmann, 1997; Bauer, 1999; Guillar y cols., 1999; Dillert y cols., 1999; Hermann y cols., 1999; Vidal y cols., 1999; Yawalkar y cols., 2001].

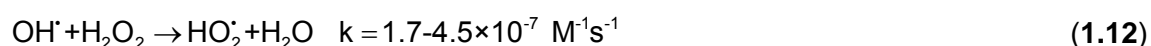
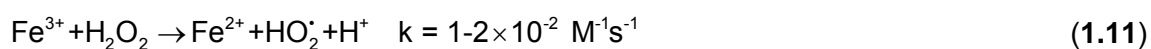
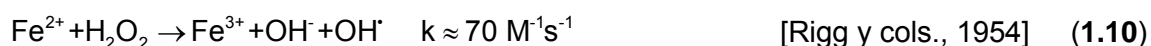
### ***Fotocatálisis homogénea (foto-Fenton)***

#### Fenton

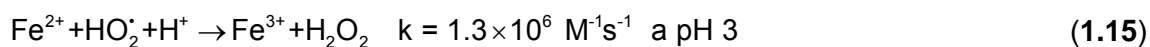
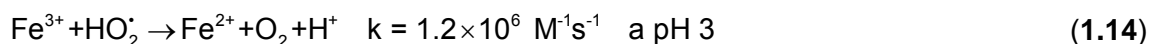
El proceso Fenton data de 1894 cuando Henry J. Fenton demostró que el peróxido de hidrógeno podía ser activado por las sales de  $\text{Fe}^{2+}$  para oxidar ácido tartárico [Fenton, 1894]. En 1934 Haber y Weiss propusieron que el oxidante activo generado mediante la reacción de Fenton es el radical hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ). Más tarde, Barb y cols., [1949, 1951a, 1951b], revisaron el mecanismo original propuesto por Haber y Weiss [1934] para dar lugar a lo que actualmente se conoce como la reacción en cadena “clásica” o “vía radicales libres” de Fenton, en la que se considera como etapa clave del proceso la producción de radicales ( $\text{OH}^\bullet$ ). La aplicación de la reacción de Fenton como proceso oxidante para la destrucción de sustancias orgánicas tóxicas comenzó a desarrollarse a mediados de los años 60 [Brown y cols., 1964].

Comparado con otros oxidantes importantes, el peróxido de hidrógeno no es muy caro, es seguro y fácil de manejar, y no representa una amenaza para el medio ambiente ya que se descompone fácilmente a agua y oxígeno. Asimismo, el hierro es un compuesto que no es caro, es seguro, y no contamina el medio ambiente. En cuanto a la investigación de las aplicaciones del proceso Fenton para el tratamiento de aguas residuales en laboratorios académicos, ésta comenzó alrededor de 1990. Este sistema de oxidación puede usarse de manera efectiva para la destrucción de residuos tóxicos y efluentes no biodegradables. Diversos autores han escrito publicaciones muy interesantes sobre los principios básicos de la química del Fenton así como de su aplicación al tratamiento de aguas residuales [Bossmann y cols., 1998; Walling, 1998; MacFaul y cols., 1998; Pignatello y cols., 1999; Venkatadri y Peters, 1993; Bigda, 1995 y 1996; Nesheiwat y Swanson, 2000].

El mecanismo propuesto por Barb y cols., [1949, 1951a, 1951b] para la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en medio ácido, en la oscuridad y en ausencia de compuestos orgánicos, viene dado por las **reacciones 1.10 a 1.17**, las cuales representan las reacciones Fenton térmicas [Pignatello y cols., 2006].







Algunos autores incluyen también la **reacción 1.17**:



Sin embargo y debido a que esta reacción es extremadamente lenta comparada con otras reacciones en las que los radicales hidropéroxidos ( $\text{HO}_2^\bullet$ ), están involucrados, puede ser desestimada.

En ausencia de cualquier otra sustancia oxidable, la reacción que tiene lugar es la conversión de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a oxígeno molecular y agua catalizada por el hierro (**reacción 1.18**).



Esta reacción tiene lugar incluso cuando está presente en la mezcla un contaminante orgánico, constituyendo una pérdida importante de oxidante.

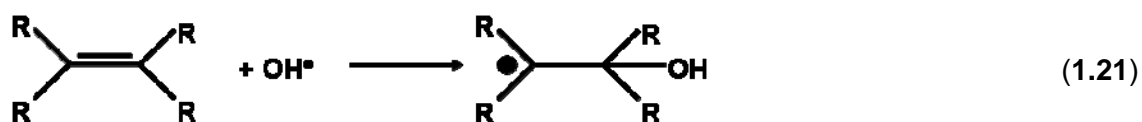
La cantidad necesaria de oxidante para la degradación de un contaminante orgánico ( $\text{OH}^\bullet$ ) se produce a partir de la **reacción 1.10**. El radical hidroxilo es, a su vez, atrapado por el ión  $\text{Fe}^{2+}$  y el  $\text{H}_2\text{O}_2$  (**reacciones 1.12 y 1.13**). La generación del radical hidroxilo produce una cantidad estequiométrica de  $\text{Fe}^{3+}$  que más tarde precipita en forma de oxihidróxidos férricos a medida que el pH aumenta de fuertemente ácido a neutro.

En cuanto a la **reacción 1.11**, ésta es varios órdenes de magnitud más lenta que la **reacción 1.10**, con lo que la primera se convierte en la etapa limitante de la velocidad de degradación de un contaminante orgánico. Sin embargo, existen otros caminos de reducción del  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  además de la **reacción 1.10** y que se detallan más adelante.

El sistema Fenton está formado por una mezcla de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e ión ferroso, el cual inicia y cataliza la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  dando lugar a la

generación de radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ). La generación de estos radicales incluye una serie de complejas reacciones en cadena [Neyens y Baeyens, 2003].

Los radicales hidroxilo reaccionan de forma conocida con los compuestos orgánicos, principalmente mediante la abstracción de hidrógeno de los enlaces C-H, N-H u O-H (**reacción 1.19**), su adición a enlaces C=C (**reacción 1.20**), la adición electrofílica (**reacción 1.21**), por transferencia de electrones (**reacción 1.22**), o adición a anillos aromáticos [Legrini y cols., 1993]:

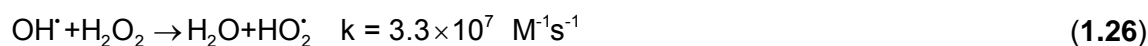


De todas estas reacciones, la abstracción de hidrógeno es considerada como el mecanismo de degradación más habitual. Los radicales orgánicos generados ( $\text{R}^\bullet$ ) pueden seguir oxidándose mediante peróxido de hidrógeno u oxígeno molecular. Como resultado, se generarán radicales hidroxilo o radicales peróxido, respectivamente.



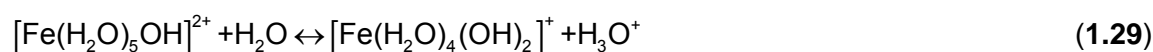
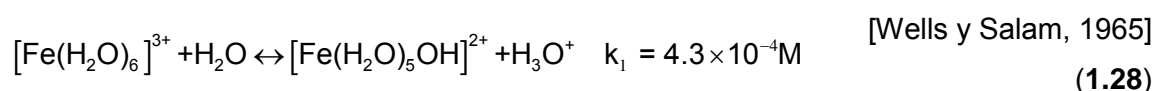
Esta serie de reacciones, da lugar a la mineralización de los compuestos orgánicos a dióxido de carbono, agua e iones inorgánicos. Al mismo tiempo, los radicales hidroxilo pueden formar de nuevo peróxido de hidrógeno (**reacción 1.25**) o reaccionar con el peróxido de hidrógeno para formar agua y radicales hidroperóxido ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) (**reacción 1.26**). También puede ocurrir que se produzca la dimerización de dos radicales orgánicos (**reacción 1.27**). Los valores de las constantes de velocidad correspondientes a las **reacciones 1.25 y 1.26** proceden de Duesterberg y colaboradores [Duesterberg y cols., 2005].



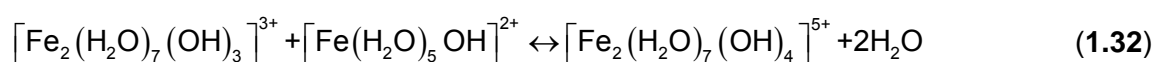
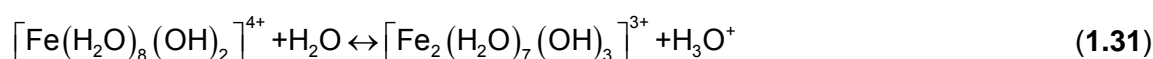
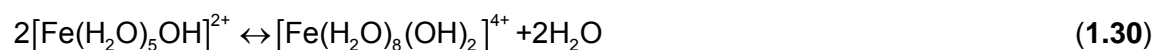


Los radicales hidroperóxido generados en la **reacción 1.27** tienen un potencial de oxidación muy bajo y prácticamente no contribuyen a la degradación oxidativa de las sustancias orgánicas [Legrini y cols., 1993]. Por lo tanto, el peróxido de hidrógeno puede actuar tanto como captador de radicales hidroxilo como iniciador de la oxidación [Neyens y Baeyens, 2003].

En cuanto a los iones  $\text{Fe}^{3+}$  generados durante el proceso de Fenton, reaccionan con los iones hidróxido para formar complejos hidroxio-férricos de acuerdo con Walling y Kato, y Lin y Lo [Walling y Kato, 1971; Lin y Lo, 1997].



A pH 3 y 7 los complejos anteriores se convierten en los siguientes:



Lo que explica la capacidad de coagulación de la reacción Fenton, en la que cuando la cantidad de  $\text{Fe}^{2+}$  empleada supera a la de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , el tratamiento tiende a presentar un efecto de coagulación química. Sin embargo, cuando ocurre al contrario (mayor cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), tiende a producirse una oxidación química.

La necesidad de controlar el pH es uno de los mayores inconvenientes del proceso clásico de Fenton, además de la generación de fangos conteniendo  $\text{Fe}^{3+}$ , al final del tratamiento. En la mayoría de los casos se ha observado que el pH óptimo es 3 [Tang y Huang, 1996; Kwon y cols., 1999; Benitez y cols., 2001a]. A un pH inferior a 2.5, la formación del complejo  $(\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O}))^{2+}$ , el cual reacciona lentamente con el peróxido de

hidrógeno, produce una menor cantidad de radicales hidroxilo, reduciéndose así la eficiencia de la degradación [Gallard y cols., 1998].

Otro parámetro que influye en el proceso Fenton es la concentración de peróxido de hidrógeno, puesto que si éste se encuentra en grandes cantidades atrapa a los radicales  $\text{OH}^\bullet$  generados. Por lo tanto, la adición de peróxido de hidrógeno debe optimizarse de forma que toda la cantidad se utilice de forma eficiente, para ello es necesario basarse en estudios realizados a escala de laboratorio.

El reactivo Fenton se ha empleado de forma eficiente en la degradación del diesel contaminante de suelos [Watts y Dilly, 1996], en la eliminación del color en efluentes procedentes de la industria de tintes [Kuo, 1992; Park y cols., 1999; Torrades y cols., 2004; García-Montaño y cols., 2006], en la destrucción de sustancias orgánicas tales como el 2,4,6-trinitrotolueno [Li y cols., 1997 a,b], 2,4-dinitrofenol [Wang y cols., 1999; Kang y cols., 1999b], clorobenceno [Watts y cols., 1997], tetracloroetileno [Yoshida y cols., 2000], clorofenoles [Barbeni y cols., 1987; Watts y cols., 1990; Potter y Roth, 1993], halometanos [Tang y Tassos, 1997].

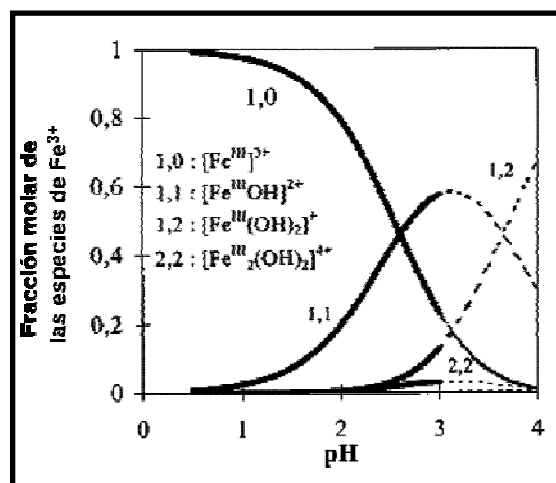
#### Foto-Fenton

La velocidad de degradación de los contaminantes orgánicos mediante el proceso de Fenton, es fuertemente acelerada gracias a la irradiación con rayos UV o UV/luz visible [Pignatello, 1992; Benitez y cols., 2000b; Oppenländer, 2003]. Este proceso se conoce como foto-Fenton, y en él los complejos de  $\text{Fe}^{3+}$  sufren una transferencia de carga ligando-metal, dando lugar a su disociación en  $\text{Fe}^{2+}$  y el ligando oxidado,  $\text{L}_{\text{ox}}$  [Pignatello y cols., 2006; Sima y Makanova, 1997].

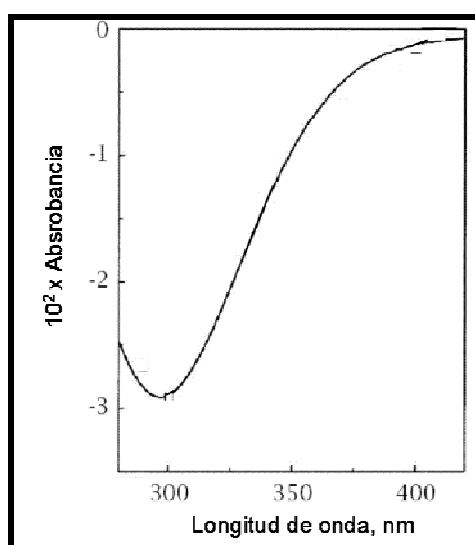


La fotoquímica del  $\text{Fe}^{3+}$  es beneficiosa para el proceso Fenton puesto que el hierro reducido puede entonces reaccionar con el peróxido de hidrógeno para producir radicales hidroxilo (**reacción 1.10**), y porque la oxidación del ligando puede dar lugar a una mayor degradación del contaminante.

Los complejos de  $\text{Fe}^{3+}$  que se suelen formar en solución ácida son el  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  y  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ , que absorben luz UV y visible (**figura 1.3 y 1.4**).

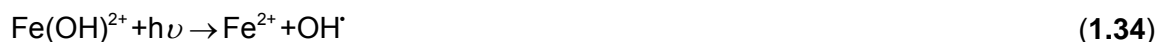


**Figura 1.3.** Diferentes especies de  $\text{Fe}^{3+}$  presentes en agua a una concentración de hierro total de  $10^{-3}$  M, una fuerza iónica de 1 M y a  $25^\circ$  C en función del pH. Las regiones con líneas de puntos están supersaturadas con respecto a los oxihidróxidos férricos [Pignatello y cols., 2006].



**Figura 1.4.** Espectro de absorción invertido correspondiente al complejo de coordinación  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  a pH 2.7 y a una concentración inicial de  $\text{Fe}^{3+}$  de  $2.1 \times 10^{-4}$  M.

Estos complejos sufren una fotoreducción para dar lugar a radicales hidroxilo y  $\text{Fe}^{2+}$  (**reacción 1.34**, que es un caso particular de la **reacción 1.33**). La especie más importante es el complejo  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  debido a la combinación entre su alto coeficiente de absorción y su alta concentración relativa con respecto a otras especies de  $\text{Fe}^{3+}$ .



Además de las lámparas de luz UV, las lámparas de Hg policromáticas, las bombillas negras o fluorescentes, se puede usar luz solar como fuente de luz para los procesos de foto-Fenton [Ikehata y El-Din, 2006; Blanco-Gálvez y cols., 2007; Malato y cols., 2007].

Puesto que el radical hidroxilo no es nada selectivo en su reactividad, se espera que en la mayoría de los casos se generen una gran variedad de productos de reacción. En general, cuando los contaminantes orgánicos contienen heteroátomos, la mineralización de los mismos da lugar a la formación de ácidos inorgánicos (HCl, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, etc.). Los compuestos que contienen nitrógeno deben formar únicamente HNO<sub>3</sub> (por ejemplo a partir de nitrofenoles [Kavitha y Planivelu, 2005]) o una mezcla de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y HNO<sub>3</sub> (por ejemplo a partir de linuron, un herbicida de fenilurea [Katsumata y cols., 2005]). En la actualidad, aun no es bien conocida la influencia de la estructura del contaminante y las condiciones de reacción sobre la relación de concentraciones entre el amonio y el nitrato. La interconversión redox entre NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> durante las reacciones iniciadas mediante radicales hidroxilo comprende un número de pasos intermedios y de especies (por ejemplo, NH<sub>2</sub>OH, NH<sub>2</sub><sup>•</sup>, NO<sup>•</sup>) cuya importancia relativa depende del pH y de la presencia de donadores o aceptores de electrones, protones o hidrógeno, y oxígeno [González y cols., 2004]. En presencia de oxígeno y ausencia de materia orgánica, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> se oxida a NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, pero esta reacción suele ser muy lenta.

Por otro lado, la oxidación de contaminantes orgánicos mediante Fenton o foto-Fenton, se inhibe por la presencia de iones inorgánicos tales como fosfato, sulfato, organosulfonato, fluoruro, bromuro y cloruro, dependiendo de la concentración de los mismos. Estos aniones suelen encontrarse en las aguas residuales y también aparecen como productos de degradación durante la oxidación de las sustancias orgánicas. La inhibición que provocan estas especies suele deberse a la precipitación del hierro (por ejemplo, el Fe<sup>3+</sup> forma complejos insolubles con el ión fosfato en medio ácido o neutro), o a la formación de complejos de coordinación con Fe<sup>3+</sup> que son menos reactivos. En el caso del ión nitrato y el perclorato, éstos no forman complejos con el Fe<sup>2+</sup> ni de Fe<sup>3+</sup>. La inhibición de las reacciones Fenton por la presencia de altas concentraciones de iones cloruro (aguas salinas) o bromuro, se debe a que estos iones reaccionan con los

radicales hidroxilo (**reacción 1.35**), ya que estas especies actúan como ligandos débiles para el  $\text{Fe}^{2+}$  [Pignatello y cols., 2006].



La inhibición de las reacciones Fenton debido a la presencia de iones cloruro es notable para concentraciones superiores a 0,01 M a pH 2.8 [Pignatello, 1992].

Esta técnica híbrida de oxidación ha sido aplicada con elevada eficiencia a la degradación de muchas sustancias químicas persistentes como son el ciclohexano, la anilina, el nitrotolueno, la atrazina, etc., [Huston y Pignatello, 1999; Balcioglu y Arslan, 1999; Arslan y cols., 1999b; Engwall y cols., 1999; Noguira y Cuimaraes, 2000; Arslan y cols., 2000a y b; Fukushima y cols., 2000; Balcioglu y cols., 2001; Fukushima y Tatsumi, 2001, Stalikas y cols, 2001]. Parece, pues, que la técnica de oxidación mediante foto-Fenton resulta mucho más apropiada y eficiente desde el punto de vista energético para la degradación de una mezcla compleja de contaminantes. Además, aquellos fotorreactores basados en el uso de luz solar deben desarrollarse para aplicaciones económicas a gran escala [Gogate y Pandit, 2004b].

#### 1.4 Combinación de procesos de oxidación avanzada y tratamiento biológico para la descontaminación de aguas residuales

Cada uno de los diferentes procesos físicos, químicos y biológicos desarrollados para el tratamiento de aguas residuales, posee distintas limitaciones inherentes en su aplicabilidad, efectividad y coste. En este contexto, los procesos biológicos convencionales no dan siempre resultados satisfactorios, especialmente cuando se aplican al tratamiento de aguas residuales industriales, ya que muchas de las sustancias orgánicas producidas por las industrias químicas son tóxicas o resistentes al tratamiento biológico [Pulgarín y Kiwi, 1996; Pulgarín y cols., 1999; Parra y cols., 2000; García y cols., 2001; Sarria y cols., 2004; Mantzavinos y Psillakis, 2004; Muñoz y Guieysee, 2006]. Por lo tanto, la única opción viable para el caso de estas aguas residuales biológicamente persistentes, debe ser el uso de tecnologías avanzadas basadas en la oxidación química.

Estas tecnologías se clasifican de manera global en:

- Procesos de oxidación avanzada (PPOA).
- Tratamiento de aguas residuales mediante ozono.
- Procesos de oxidación húmeda (WAO, siglas en inglés).

En general, un método de oxidación química enfocado a alcanzar la completa mineralización de los contaminantes resulta ser costoso ya que los productos intermedios de oxidación que se forman durante el tratamiento, tienden a ser cada vez más resistentes a su total degradación por vía química. Además, todos ellos suponen un consumo de energía (radiación, ozono,...) y de reactivos químicos (catalizadores y oxidantes) que son mayores cuanto más prologado es el tratamiento [Muñoz y cols., 2005]. Una alternativa potencialmente atractiva consistiría en la aplicación de estos procesos de oxidación química como una etapa de pre-tratamiento con objeto de convertir los compuestos orgánicos inicialmente persistentes a intermedios más biodegradables, que serían posteriormente tratados en un proceso de oxidación biológica. Muchos son los estudios que hace tiempo que mostraron un cambio en la biodegradabilidad de una corriente residual sujeta a una oxidación química previa [Mohammed y Smith, 1992; Schmitt y Hempel, 1991; Watt y cols., 1985; Gilbert, 1983; Randall y Knopp, 1980].

Idealmente, el pre-tratamiento químico debe ser altamente selectivo hacia aquellas fracciones menos biodegradables de las aguas residuales, dejando así las especies más biodegradables intactas para el posterior tratamiento biológico. Desafortunadamente, el mecanismo dominante a través del cual la mayoría de los PPOA degradan a los contaminantes orgánicos, es la formación de radicales hidroxilo que son altamente reactivos pero nada selectivos.

De cualquier modo, hay casos en los que la oxidación química previa tiene un efecto insignificante o incluso perjudicial en las propiedades del efluente original, a pesar de ser conceptualmente ventajoso. Esto se debe a una serie de razones, dentro de las cuales las más comunes son las siguientes:

- Formación de intermedios estables que son menos biodegradables que las moléculas iniciales.
- Falta de selectividad durante el pre-tratamiento químico para atacar preferentemente a las fracciones del agua residual más biorresistentes.



- Selección pobre de las condiciones de tratamiento. Por ejemplo, una oxidación previa excesiva daría lugar a la generación de un efluente con escaso valor metabólico para los microorganismos.
- No se lleva a cabo ninguna acción para eliminar el exceso de oxidante y/o catalizador usado en determinados esquemas de oxidación. Compuestos tales como el ozono y el peróxido de hidrógeno (ambos conocidos por ser desinfectantes), metales, óxidos de metal y sales metálicas (catalizadores en muchos procesos), son normalmente tóxicos para los microorganismos.

Estas limitaciones subrayan la necesidad de establecer una metodología de investigación paso a paso que tenga en cuenta dichos efectos. Se requieren, pues, estudios detallados con respecto al efecto de las condiciones de operación en las propiedades iniciales de la corriente de pre-tratamiento (tiempo de contacto, tipo, dosis y toxicidad del oxidante y/o catalizador, temperatura, etc.). Tales investigaciones necesitan el uso de herramientas analíticas, dilucidar los mecanismos de reacción, caminos de reacción y cinéticas, y la evaluación del pre-tratamiento químico en la biodegradabilidad empleando diversas técnicas de determinación de la biodegradabilidad y la toxicidad [Amat y cols., 2003, 2007].

Como se ha comentado anteriormente, el papel principal del pre-tratamiento químico consiste en la oxidación parcial de las partes biológicamente persistentes para dar lugar a intermedios de reacción biodegradables. El porcentaje de mineralización debe ser mínimo durante la etapa de pre-tratamiento con objeto de evitar un gasto innecesario de agentes químicos y de energía, logrando así reducir los costes de operación. Aunque si el tiempo fijado de pre-tratamiento es demasiado corto, los intermedios de reacción generados podrían ser aún muy similares estructuralmente hablando a los componentes iniciales no biodegradables [Augugliaro y cols., 2006]. Las variables que se emplean comúnmente para describir la oxidación química es la reducción del valor de parámetros tales como la concentración de carbono orgánico disuelto (COD) y la demanda química de oxígeno (DQO). En cuanto a la etapa biológica, el efecto que el tratamiento parcial mediante procesos químicos ha producido sobre las propiedades del efluente se evalúa normalmente mediante [Pulgarín y cols., 1999]:

- Ensayos de biodegradabilidad.
  - Ensayos de toxicidad.
-

- Estudios integrados en los que el efluente parcialmente tratado se alimenta a un post-tratamiento biológico.
- La combinación de todas las anteriores.

Los cambios en la biodegradabilidad pueden evaluarse determinando las relaciones entre  $DBO_x$  (demanda biológica de oxígeno)/DQO y  $DBO_x/COD$ , y comparando los valores de las muestras parcialmente tratadas con aquellos pertenecientes al efluente original. Estas relaciones muestran un índice aproximado sobre la proporción de las sustancias orgánicas presentes en las aguas residuales que son biodegradables bajo condiciones aerobias en un período de tiempo determinado (por ejemplo 5 días para la  $DBO_5$ ) [Mantzavinos y Psillakis, 2004]. Además del análisis de la DBO, la biodegradabilidad en saturación de aire puede también evaluarse mediante ensayos de respirometría y de Zahn-Wellens (explicados con detalle en la sección correspondiente a materiales y métodos en esta memoria). Los análisis de biodegradabilidad anaerobia son menos comunes y normalmente miden la velocidad de producción de biogas (por ejemplo el ensayo potencial de metano bioquímico).

Por otro lado, en otros estudios se ha determinado también la toxicidad aguda en microorganismos de agua dulce como son la *Daphnia magna* y *Selenastrum capricornutum*, y en microorganismos marinos como la *Vibrio fischeri* [Fernández-Alba y cols., 2002]. En algunos casos se ha encontrado que la toxicidad del efluente original sufre un crecimiento a medida que avanza el pre-tratamiento, hasta alcanzar un valor máximo en las primeras etapas del mismo, debido a la formación de productos intermedios tóxicos [Lu y Chen, 1997; Lizama y cols., 2002; Parra y cols., 2002; Shang y cols., 2002; Gozne y cols., 2003; Wang y cols., 2003; Hincapié y cols., 2005; Pérez-Estrada y cols., 2007]. Es importante, por tanto, tener en cuenta que durante la oxidación química pueden formarse intermedios de reacción más tóxicos para los sistemas biológicos que el compuesto original, y que diferentes procesos de oxidación pueden dar lugar a productos intermedios diferentes. Schröder (1996) estudió la oxidación combinada mediante ozono/UV de aguas residuales textiles tratadas biológicamente y sus efectos sobre la biotoxicidad y el consumo de oxígeno en un sistema biológico. Otro ejemplo se encuentra en el pre-tratamiento mediante foto-Fenton del 2-nitrofenol [Kiwi y cols., 1994] o el 4-nitrofenol [Pulgarín y cols., 1995], que dio lugar a mezclas con menos biodegradabilidad que los nitrofenoles originales. Por último, Adams y cols., (1996)

demonstraron que el pre-tratamiento con peróxido de hidrógeno/ozono de varias sustancias etoxiladas logró un aumento de su biodegradabilidad.

En contraposición al elevado número de estudios relacionados con la degradación biológica aerobia, muy pocos son los trabajos conocidos que usan degradación anaeróbica en la etapa de tratamiento biológico [Benitez y cols., 1997; McDermot y cols., 2001].

Es evidente que el estudio de aguas residuales reales se ve inevitablemente comprometido por la cantidad y calidad de información que se pueda obtener; la composición exacta del efluente original es difícil de conocer, la identificación de los intermedios de reacción es prácticamente inviable y las cinéticas deben basarse en medidas de COD o DQO. Por otro lado, los estudios con efluentes modelo proporcionan información útil con respecto a los estados iniciales del pre-tratamiento químico. Sin embargo, esta información no puede aplicarse directamente a aguas residuales reales dadas las grandes diferencias existentes entre efluentes reales y modelo. Se considera que la unión entre ambos extremos requiere una cadena de estudios experimentales comenzando por disoluciones modelo, previamente a abordar efluentes reales más complejos. Este laborioso estudio no se ha usado de forma extensiva anteriormente en otros trabajos.

A pesar de que los ensayos de toxicidad y biodegradabilidad proporcionan una información muy útil con respecto al efecto del pre-tratamiento químico sobre la degradación biológica de las aguas residuales, normalmente es necesario realizar experimentos que integren la degradación química y biológica para obtener un punto de vista adicional y más realista del proceso combinado. Para el diseño de este sistema combinado es necesario tener en cuenta los siguientes aspectos [Parra y cols., 2002]: la biodegradabilidad del efluente inicial, el modo de operación del reactor combinado, las características químicas y biológicas de las disoluciones tratadas fotocatalíticamente, las condiciones óptimas para ambos procesos, y la eficiencia del reactor combinado. Diferentes autores hacen hincapié en que esta estrategia no es una solución universal y cada efluente debe ser considerado y evaluado separadamente. Deben llevarse a cabo estudios químicos, biológicos y cinéticos para asegurar que el tratamiento fotocatalítico aumente la biodegradabilidad de las aguas residuales tratadas.

---

Existen cuatro tipos de aguas residuales que se han identificado como potencialmente tratables mediante los procesos de degradación combinados [Scott y Ollis, 1995]:

- *Aguas residuales conteniendo compuestos recalcitrantes.* Se trata de grandes macromoléculas tales como polímeros solubles que no son fácilmente biodegradables debido a su gran tamaño y a la falta de centros activos. La oxidación química puede romper estos compuestos dando lugar a fragmentos más pequeños y biodegradables. Con este propósito se han empleado la fotólisis con luz UV [Guillet y cols., 1974], el ozono [Langlais y cols., 1989; Suzuki y cols., 1978] la fotocatalisis [Tanaka y Ichikawa, 1993] y ozono con peróxido de hidrógeno [Suzuki y cols., 1976]. La oxidación química da lugar a cadenas cortas e incrementa la actividad biológica de los contaminantes.

Otros compuestos sintéticos son también recalcitrantes y requieren una oxidación química previa a que tenga lugar una actividad biológica significativa. Seber y Wierich (1986) encontraron que el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) no resulta biodegradable sin un pre-tratamiento con luz solar en presencia de fotosensibilizadores. Kiwi y cols., (1993) mostraron que el tratamiento de la sal sódica del ácido recalcitrante antraquinona-2-sulfónico con el reactivo Fenton daba lugar a una mejora significativa de la actividad biológica del mismo. Kearney y cols., estudiaron la degradación de plaguicidas [Somich y cols., 1990; Kerney y cols., 1988; Kerney y cols., 1986], herbicidas [Somich y cols., 1988] y municiones persistentes [Kearney y cols., 1983] mediante la combinación de procesos de oxidación químico y biológico.

- *Aguas residuales con elevada biodegradabilidad pero que requieren un posterior tratamiento químico.* Algunas aguas residuales industriales contienen una gran cantidad de sustancias orgánicas biodegradables, además de pequeñas concentraciones de compuestos recalcitrantes. El tratamiento biológico mineraliza la porción altamente biodegradable del agua, entonces se aplica un tratamiento de afinamiento químico para degradar el compuesto persistente. El tratamiento biológico primario reduce el número y concentración de compuestos que pueden competir por el oxidante químico, logrando una mayor eficiencia global y un coste de tratamiento menor.

Por ejemplo Adams y cols., (1994) estudiaron el pre-tratamiento biológico de aguas residuales industriales conteniendo 1,4-dioxano. En primer lugar llevaron a cabo un pre-tratamiento anaeróbico que resultó en la formación de productos intermedios del metabolismo tales como el formato, el acetato y el propionato. La comparación entre el

tratamiento mediante ozono y peróxido de hidrógeno del efluente anaeróbico, mostraron que la presencia de estos intermedios no retardaron significativamente la oxidación química del dioxano. Otros estudios combinaron un pretratamiento aeróbico con una elevada variedad de esquemas de oxidación química [Berge y cols., 1994; Sierka y Bryant, 1994; Haberl y cols., 1991]. En este contexto se plantea hoy en día el post-tratamiento de aguas residuales urbanas que contengan pequeñas cantidades de contaminantes biorecalcitrantes, pero cuya presencia puede impedir su reutilización en condiciones adecuadas de salubridad (régimen jurídico de la reutilización de aguas depuradas en España, Real Decreto 1620/2007 del 7 de diciembre).

- *Aguas residuales conteniendo compuestos inhibidores.* Algunas corrientes residuales industriales suelen contener compuestos biodegradables que poseen algún grado ya sea de toxicidad o actividad inhibitoria para el cultivo biológico. Estos compuestos se suelen tratar con una pre-oxidación química que tiene el potencial de degradarlos parcialmente dando lugar a intermedios menos tóxicos y más biodegradables. De esta forma estas aguas residuales se vuelven más propensas a un tratamiento biológico más robusto y eficiente.

Manilal y cols., (1992) degradaron los compuestos inhibidores metil vinil cetona (MVK), 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) y el pentaclorofenol (PCP) mediante fotocatalisis (luz UV con dióxido de titanio), lo cual resultó en un incremento del carácter inhibitor de cada uno de ellos, eliminado con la aplicación de un mayor tiempo de oxidación química. Otro investigado [Gilbert, 1987] llevó a cabo la ozonización de 23 compuestos aromáticos sustituidos, encontrando que era necesario eliminar entre el 50% y el 70% de la DQO previamente a que la mezcla pueda considerarse biodegradable.

- *Aguas residuales conteniendo productos intermedios inertes.* Los procesos combinados deben ser efectivos también en la degradación de productos metabólicos específicos que, de otro modo, se acumularían en el medio de reacción y terminarían por inhibir el crecimiento de los microorganismos. Un ejemplo se encuentra en la destrucción del insecticida coumaphos, el cual al inicio era más eficientemente eliminado mediante biotratamiento (por el microorganismos, *Flavobacterium sp.* ATCC 27551 S2) que mediante una combinación simultánea de luz UV y ozono. De cualquier modo, se formó un intermedio metabólico (cloroferon) que no podía ser más degradado [Kearney y cols., 1986]. Baxter y Sutherland (1984), utilizaron luz solar artificial para destruir a los intermedios metabólicos de la biodegradación del 2,4-diclorbifenil mediante un cultivo de

*Pseudomonas*. Por otro lado, Hapeman y cols., (1994) mostraron que la ozonización de la atrazina da lugar a la formación de 2-cloro-4,6-diamino-s-triazina (CAAT) que no puede ser degradada. Se requiere un cultivo de *Klebsiella terrigena* para destruir a este contaminante.

Dentro del tratamiento de aguas residuales mediante la combinación de los procesos químicos y biológicos, resulta muy importante tener en cuenta cómo las características de cada tratamiento individual pueden mejorar la destrucción de un contaminante persistente. Entre estas características se encuentra la selección del oxidante químico a utilizar. Muchos son los estudios que han demostrado un aumento en la destrucción del compuesto persistente y en su mineralización eventual mediante procesos de oxidación avanzada (PPOA), incluyendo las combinaciones UV/peróxido de hidrógeno, UV/ozono, peróxido de hidrógeno/ozono y fotocatalisis [Glaze, 1993, Legrini y cols., 1993; Buxton y Greenstock, 1988], comparados con tratamientos de oxidación convencionales. El resto de características a tener en cuenta son, la habilidad de oxidación del proceso químico [Jones y cols., 1985; Lee y Carberry, 1992], su potencial para formar productos intermedios tóxicos [Trgovcich y cols., 1983; Bowers y cols., 1991; Wang, 1992], cambio en el comportamiento del contaminante [Miller y cols., 1988; Eckstein, 1994], la elección del agente biológico, la comparación entre diferentes cultivos [Miller y cols., 1988; Lee y Carberry, 1992], la comparación entre cultivos aclimatados y no aclimatados [Bowers y cols., 1989; Hu y Yu, 1994], el uso de cultivos mono-específicos, cultivos anaerobios [Koyama y cols., 1994; Wang, 1992; Adams y cols., 1994]. En los últimos años diferentes autores han desarrollado también el sistema de combinación de diferentes PPOA y procesos biológicos para el tratamiento de diversos plaguicidas considerados como prioritarios por la UE [Lapertot y cols., 2007; Walid y Al-Qodah, 2006; Parra y cols., 2002, 2000].

En este contexto hay que tener en cuenta también, que las aguas residuales contienen sustancias que compiten con el contaminante objetivo por el agente oxidante, tales como otros compuestos orgánicos e inorgánicos y materia orgánica natural. Esto provoca una disminución en la eficiencia del proceso de oxidación química [Peyton, 1996]. Incluso en efluentes que contienen un contaminante objetivo predominante, la oxidación del mismo puede dar lugar, rápidamente, a la formación de múltiples productos intermedios que pueden también competir por el agente oxidante. Además, estos intermedios pueden provocar el descenso de la eficiencia global del proceso de

oxidación, ya que estas especies presentan una menor reactividad hacia los radicales hidroxilo [Buxton y cols., 1988] u otros oxidantes. El uso de PPOA comparados con otros oxidantes químicos alternativos como puede ser el cloro, hace que descienda la posibilidad de que se formen productos intermedios tóxicos, debido al empleo de oxidantes que contienen oxígeno.

La combinación entre los procesos químicos y biológicos presenta una dificultad adicional para operar de manera eficiente una planta a gran escala, como es que el oxidante químico y el cultivo biológico no entren en contacto indebidamente. Por ejemplo, altas concentraciones de peróxido de hidrógeno pueden provocar un efecto adverso sobre los microorganismos, sin embargo concentraciones relativamente bajas no representan ningún problema. Algunos investigadores han desarrollado etapas especiales para prevenir la introducción de oxidantes químicos en el posterior tratamiento biológico [Bishop y cols., 1968; Narkis y Schneider-Rotel, 1980; Carberry y Benzina, 1991; Barton y Drake, 1994]. Resulta también muy importante tener en cuenta el tiempo de reacción en el proceso de oxidación química, ya que cuando un proceso biológico recibe un efluente excesivamente degradado químicamente, los productos altamente oxidados tienen un valor metabólico mínimo para los microorganismos. En la degradación de intermedios fácilmente biodegradables pueden gastarse grandes dosis de oxidante, reduciendo la eficiencia global del sistema [Seitel y cols., 1993; Takahashi y cols., 1994].

La medida de la eficiencia del proceso combinado depende del objetivo del tratamiento. Por ejemplo, el grado de mineralización de los compuestos orgánicos puede ser una medida de eficiencia si se necesita alcanzar un agua de alta pureza o un efluente con un límite de COD específico. Otros tratamientos pueden considerar como objetivo principal la reducción total de la toxicidad o la eliminación específica de un contaminante. La determinación de un objetivo concreto es un paso esencial en los estudios combinados ya que ayuda a definir la eficiencia del proceso y proporciona una base para la comparación de diferentes condiciones de operación y optimización del proceso.

El cálculo de las eficiencias individuales de oxidación biológica y química es importante desde el punto de vista de encontrar las condiciones de operación óptimas para el proceso combinado [Scott y Ollis, 1997]. En el estudio llevado a cabo por Heinzle y cols., (1996), la determinación de la eficiencia química en función de la dosis de

---

oxidante permitió encontrar la dosis óptima, mientras que la medida únicamente de la eficiencia global no hubiera dado lugar a obtener dicho valor óptimo.

Las corrientes residuales industriales normalmente están pobremente caracterizadas en cuanto a su composición molecular, y la carga orgánica puede variar de forma importante. Tradicionalmente se han empleado de forma satisfactoria parámetros globales (como son el COD, la DQO y la DBO), para estimar la carga orgánica y la biodegradabilidad [Pitter, 1976; Metcalf y Heddy, 1991] de un agua residual, debido a las dificultades que presenta la determinación y cuantificación rápida de sus constituyentes individuales. Estos parámetros globales son la única opción práctica disponible en ciertas situaciones, y, a menudo, se prueba su suficiencia para este propósito.

A lo largo de los últimos 20-25 años se ha llevado a cabo una extensa e intensa investigación en el campo de la oxidación química como pre-tratamiento de las aguas residuales, y más concretamente, en el uso específico de los PPOA, como se observa en los artículos publicados más recientemente (a partir de 1996) [Adams y Kuzhikannil, 2000; Benitez y cols., 2001; Hess y cols., 1988; Ledakowicz y cols., 2001; Mantzavinos y cols., 1999; Pulagrín y cols., 1999; Rodríguez y cols., 2002; Reyes y cols., 1998; Sarria y cols., 2001, 2002, 2003; Yeber y cols., 2000; Lapertot y cols., 2006]. Estos estudios cubren un amplio espectro de contaminantes procedentes de la industria, considerando desde disoluciones modelo con sustancias individuales, hasta efluentes reales conteniendo una mezcla de varias sustancias persistentes. Sin embargo, un estudio sistemático como el que se recoge en esta Tesis Doctoral que incluya el uso de sustancias modelo, aguas residuales reales, determinación de parámetros relacionados con toxicidad y biodegradabilidad, pero también de parámetros químicos (globales como DQO y más precisos como la cromatografía) y operación de plantas piloto de PPOA y de biotratamiento es realmente poco habitual.

Por consiguiente, en esta esta memoria se presenta la aplicación de la tecnología de combinación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis heterogénea y homogénea) y biológicos al tratamiento de aguas residuales conteniendo mezcla de plaguicidas y a aguas residuales industriales.



## OBJETIVOS Y PLAN EXPERIMENTAL

---



## **2 OBJETIVOS Y PLAN EXPERIMENTAL**

### **2.1 Objetivos**

El trabajo de investigación que se recoge en esta Memoria ha sido desarrollado fundamentalmente en la Plataforma Solar de Almería enmarcado en el ámbito de dos proyectos de investigación titulados: “Aumento de la biodegradabilidad y eliminación de contaminantes persistentes en efluentes acuosos mediante métodos de oxidación avanzada” financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia (PPQ 2003-07596-C03-01) y llevado a cabo entre diciembre de 2003 y noviembre de 2006; y “A Coupled Advanced Oxidation-Biological Process for Recycling of Industrial Wastewater Containing Persistent Organic Contaminants” financiado por la Unión Europea dentro del 5º Programa Marco (contrato nº: EVK1-CT-2002-00122), desarrollado entre febrero de 2003 y junio de 2006.

El objetivo principal de esta tesis doctoral que se encuadra dentro de los dos proyectos anteriormente mencionados, consiste en el desarrollo de una metodología novedosa para la depuración de aguas contaminadas con sustancias orgánicas persistentes mediante la combinación de fotocatalisis solar (procesos de oxidación

---

avanzada, PPOA) y oxidación biológica. Con esta nueva tecnología se pretende reducir drásticamente los costes derivados de la aplicación única de un POA para el tratamiento de estas aguas residuales.

Las operaciones de tratamiento actualmente implantadas en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR), han demostrado no ser efectivas para la depuración de aguas contaminadas con sustancias tóxicas o no biodegradables como fenoles, plaguicidas, hidrocarburos halogenados, antibióticos, etc. Por ello, resultan necesarias otras etapas de tratamiento que logren este objetivo. En este sentido, el elevado potencial de los PPOA para la descontaminación de aguas conteniendo estos productos procedentes de industrias químicas, farmacéuticas, agroquímicas, textiles, de pinturas, etc., no tratables mediante técnicas convencionales, es ampliamente reconocido. Sin embargo, son también muy conocidos los altos costes derivados de la completa oxidación de estos contaminantes orgánicos mediante los PPOA, si se comparan con los tratamientos biológicos convencionales. En todo caso, su uso como etapa de pre-tratamiento para aumentar la biodegradabilidad de esas aguas residuales puede estar justificado si, posteriormente, el tratamiento biológico es capaz de degradar los productos intermedios biodegradables resultantes de la aplicación del POA.

Trabajos realizados recientemente ponen de manifiesto que el uso de la radiación solar para la aplicación de los PPOA (fotocatálisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$ , fotocátalisis homogénea mediante foto-Fenton) reduce considerablemente los costes de tratamiento, puesto que la generación de radiación UV mediante lámparas es altamente costosa. Consecuentemente, la descontaminación fotocatalítica solar usando Captadores Cilindro Parabólicos Compuestos (CPC) se plantea como un método atractivo de pre-tratamiento para conseguir un aumento suficiente de biodegradabilidad de las aguas contaminadas con sustancias recalcitrantes, para su posterior degradación biológica.

Convencionalmente el tratamiento biológico de aguas residuales se ha llevado a cabo en reactores tanque agitado, ya sea en operación aerobia o anaerobia dependiendo de la fase del tratamiento. Sin embargo, en este trabajo se plantea el uso de un reactor aerobio de lecho fijo colonizado por fangos activos procedentes de una EDAR. Diversos estudios manifiestan la mayor durabilidad y resistencia frente a cambios bruscos en las características de las aguas residuales, de la biomasa soportada en reactores de lecho fijo frente a aquellos en los que ésta se encuentra en suspensión.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, el uso de la fotocatalisis solar combinada con un tratamiento biológico se presenta como una opción futura más que atractiva, para la descontaminación completa de diferentes tipos de aguas residuales conteniendo sustancias no biodegradables.

Los plaguicidas seleccionados como contaminantes modelo para su estudio en esta tesis doctoral son comúnmente usados en la agricultura intensiva de la provincia de Almería, y pertenecen a familias de plaguicidas ampliamente utilizadas en este sector agrícola (organofosforados, oximas de carbamatos, pirimidinas y organoclorados). Además, todos ellos se han seleccionado teniendo en cuenta que presentan una solubilidad superior a 50 mg/L (a 20-25° C) y que existe disponibilidad en el mercado del producto técnico con alta pureza así como estándares analíticos para su detección en HPLC-UV. Las fuentes consultadas para esta selección son los listados anuales de ventas de productos fitosanitarios de distintas cooperativas agrícolas almerienses (CASI, Vicasol e Indasol), y datos de la Asociación de Cosecheros Exportadores Hortofrutícolas de Almería (COEXPAL). Además de éstos, también se han seleccionado aguas residuales industriales procedentes de una industria farmacéutica, que contienen una sustancia no biodegradable ( $\alpha$ -metilfenilglicina, MFG).

Los objetivos específicos que han marcado el trabajo experimental desarrollado en esta tesis se detallan a continuación:

1. Estudio de viabilidad y comparación de la fotocatalisis heterogénea mediante  $\text{TiO}_2$  y el proceso de foto-Fenton, para la degradación de aguas modelo contaminadas con los plaguicidas seleccionados y con mezclas de los mismos. El objetivo en esta fase de la experimentación es establecer el método fotocatalítico solar más eficiente que minimice el tiempo de iluminación requerido.

2. Evaluación de la toxicidad y biodegradabilidad de cada plaguicida y de la mezcla, durante el proceso de oxidación fotocatalítica. Determinación del momento idóneo en el que el aumento de la biodegradabilidad sea suficiente para continuar el tratamiento completo mediante un sistema biológico convencional (EDAR).

3. Combinación del proceso fotocatalítico seleccionado como el más eficiente, con un reactor biológico aerobio de lecho fijo colonizado por fangos activos procedentes

de una EDAR, para el tratamiento en modo discontinuo y continuo de aguas contaminadas con mezcla de los plaguicidas seleccionados. Determinación de la capacidad máxima de tratamiento.

4. Finalmente, validar esta tecnología mediante su aplicación a un caso real consistente en la descontaminación de un agua residual industrial salina conteniendo una sustancia no biodegradable ( $\alpha$ -metilfenilglicina) procedente de un proceso de síntesis de un producto farmacéutico.

## 2.2 Plan Experimental

El plan experimental desarrollado durante la tesis para la consecución de los objetivos anteriormente expuestos comprende las siguientes etapas:

1. Estudio de la viabilidad de la fotocatalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  y homogénea mediante foto-Fenton, para la degradación de aguas contaminadas con plaguicidas.

- a. En primer lugar, se abordó la caracterización de cada uno de los plaguicidas seleccionados para su estudio en esta Tesis doctoral, desde el punto de vista de la toxicidad que presentan sobre la bacteria marina *Vibrio fischeri* y del porcentaje de inhibición sobre fangos activados de EDAR (respirometría). Además, se evaluó la biodegradabilidad inherente que muestran estos plaguicidas puros con respecto a los tratamientos biológicos convencionales (ensayo de Zahn-Wellens) a la concentración objeto de análisis (50 mg/L).
- b. A continuación, se realizaron ensayos de fotocatalisis solar con 200 mg/L de  $\text{TiO}_2$  (Degusta P-25) para la eliminación de plaguicidas individuales disueltos en agua destilada a una concentración de 50 mg/L (oxamilo, cimoxanilo, metomilo, dimetoato, pirimetanil y telone) a escala planta piloto. En cada caso se determinaron los parámetros cinéticos tales como velocidad inicial ( $r_0$ ) y constante cinética ( $k_{ap}$ ) de degradación, así como la evolución del estado de oxidación media, (EOM, "Average Oxidation State", AOS en inglés) que permite determinar el momento a partir del cual la naturaleza química de la mayoría de los intermedios de reacción formados no variará

sustancialmente incluso a pesar de que se prolongue el proceso fotocatalítico.

- c. También se llevaron a cabo ensayos de fotocátalisis solar mediante foto-Fenton usando 20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$  como catalizador y peróxido de hidrógeno, para determinar también los parámetros cinéticos de degradación y el Estado de Oxidación Media (EOM) de los mismos plaguicidas a la concentración descrita anteriormente.
- d. Por último, y con objeto de poner de manifiesto posibles efectos sinérgicos o antagónicos entre los diversos plaguicidas durante la descontaminación mediante fotocátalisis solar, se realizaron experimentos a escala planta piloto de degradación de mezcla de plaguicidas (50 mg/L cada uno) mediante  $\text{TiO}_2$  (200 mg/L)/UV y foto-Fenton a dos concentraciones de  $\text{Fe}^{2+}$ , 20 y 55 mg/L, y exceso de peróxido de hidrógeno. En ambos casos se calculó a lo largo del tratamiento, el EOM de la mezcla y los parámetros cinéticos de degradación de cada plaguicida presente en ésta.

La comparación entre ambos PPOA evaluados en términos de velocidad de degradación de cada plaguicida así como el tiempo de iluminación necesario para alcanzar al menos el 80 % de mineralización (eliminación del carbono orgánico disuelto, COD), permite seleccionar el proceso fotocatalítico más efectivo y susceptible de combinación con un posterior tratamiento biológico.

2. Análisis de la evolución de la toxicidad y biodegradabilidad durante el tratamiento fotocatalítico solar.

Una vez seleccionado el proceso de oxidación química óptimo, se realizaron ensayos de toxicidad a lo largo de la degradación mediante foto-Fenton de cada plaguicida individual, y ensayos de toxicidad y biodegradabilidad durante la degradación fotocatalítica de la mezcla de dichos plaguicidas. En estos experimentos se utilizó una concentración de 20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$  y adiciones controladas de peróxido de hidrógeno (100 mg/L) con objeto de obtener muestras parcialmente oxidadas y con ausencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

---

- a. Estudio del efecto inhibitorio de los plaguicidas parcialmente oxidados mediante foto-Fenton sobre la emisión de bioluminiscencia por parte de la bacteria marina *Vibrio fischeri*. Porcentajes de inhibición por encima del 50% ponen de manifiesto la generación de productos intermedios de reacción que continúan presentando una elevada toxicidad.
  - b. Se completaron los estudios de toxicidad analizando también el efecto inhibitorio de las muestras parcialmente tratadas sobre fangos activos procedentes de una EDAR. Esta evaluación de la toxicidad se llevó a cabo mediante ensayos de respirometría.
  - c. Para el caso de la mezcla de plaguicidas en el que el Carbono Orgánico Disuelto (COD) inicial alcanza unos 135 mg/L, se realizaron ensayos de biodegradabilidad mediante el test de Zahn-Wellens (Directiva 88/302/EEC). Porcentajes de biodegradabilidad por encima del 70% ponen de manifiesto la idoneidad de un agua para ser tratada en un reactor biológico. De esta forma, se determina si es factible la combinación del proceso de oxidación con un tratamiento biológico aerobio en dicha fase del pre-tratamiento.
3. Ensayos de pre-tratamiento mediante foto-Fenton combinado con oxidación biológica para la descontaminación de aguas conteniendo mezcla de los plaguicidas seleccionados.

Los experimentos expuestos anteriormente permiten determinar el momento en el que la biodegradabilidad de la mezcla parcialmente oxidada ha mejorado lo suficiente como para combinar el proceso fotocatalítico con un tratamiento biológico aerobio.

- a. En primer lugar, se llevaron a cabo ensayos con aguas conteniendo mezcla de plaguicidas (50 mg/L de concentración cada uno) mediante la combinación de un pre-tratamiento con foto-Fenton ( $\text{Fe}^{2+} = 20 \text{ mg/L}$ ) y un proceso biológico aerobio a escala planta piloto y en modo discontinuo. La oxidación biológica se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo colonizado con fangos activos procedentes de la EDAR de “El Bobar” del municipio de Almería. Además de estudiar la capacidad máxima de tratamiento en el reactor biológico en modo discontinuo, también se evalúa el correcto



funcionamiento del proceso de nitrificación analizando la conversión del amonio presente en la mezcla a nitrato.

- b. Por último se estudió el sistema biológico operando en modo continuo. En este caso, se evaluó la capacidad máxima de tratamiento del sistema biológico en términos de velocidad máxima de dilución admisible, así como la eficiencia global del sistema combinado.
4. Aplicación de la tecnología desarrollada al tratamiento de un agua residual industrial salina conteniendo un compuesto no biodegradable ( $\alpha$ -metilfenilglicina).
    - a. De acuerdo con las etapas definidas anteriormente para esta tecnología de descontaminación de aguas residuales, se realizaron ensayos cinéticos de foto-Fenton ( $\text{Fe}^{2+} = 20 \text{ mg/L}$  y exceso de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), con el compuesto no biodegradable a una concentración de  $500 \text{ mg/L}$ , en matrices de agua destilada, de agua salina simulada (con  $35 \text{ g/L}$  de  $\text{NaCl}$ ) y en aguas residuales industriales (COD entre  $20\text{-}200 \text{ mg/L}$ ) procedentes de la empresa farmacéutica productora de  $\alpha$ -metilfenilglicina. Con estos experimentos se pretenden determinar los diferentes efectos provocados por la matriz acuosa sobre el tratamiento con foto-Fenton. Además de los parámetros cinéticos ( $r_0$  y  $K_{ap}$ ), se determinó la evolución del EOM a lo largo del proceso fotocatalítico para el caso de las aguas reales.
    - b. La siguiente etapa consistió en el estudio de la evolución de la toxicidad mediante *Vibrio fischeri* de las muestras de aguas reales con  $\alpha$ -metilfenilglicina parcialmente tratadas mediante foto-Fenton. A partir de estos datos se evaluó la biodegradabilidad mediante el test de Zahn-Wellens a aquellas muestras que presentaron una menor toxicidad (porcentajes de inhibición inferior al 50%). De esta forma, se localizó el momento del proceso fotocatalítico en el que la biodegradabilidad de la mezcla había mejorado, esto significa que se alcanzaron porcentajes de biodegradabilidad superiores al 70% en menos de 28 días.
    - c. Una vez encontrado el momento óptimo, durante el pre-tratamiento con foto-Fenton, en el que la mejora de la biodegradabilidad permite la combinación
-

con el sistema de oxidación biológica, se llevaron a cabo experimentos de tratamiento completo del agua residual salina conteniendo  $\alpha$ -metilfenilglicina (500 mg/L), mediante el sistema combinado foto-Fenton / biológico a escala planta piloto. Al igual que en los ensayos de descontaminación de la mezcla de plaguicidas, se realizaron ensayos en modo discontinuo en primer lugar, y después en continuo. Puesto que el agua real a tratar se encontraba en una matriz de agua salina, el reactor biológico se colonizó con fangos activados procedentes de la propia EDAR de la industria farmacéutica. De esta forma se determina la capacidad máxima de tratamiento y la velocidad máxima de dilución en modo continuo, así como la eficiencia global del sistema combinado.

Los resultados obtenidos en los ensayos con aguas reales industriales permitieron obtener los parámetros de diseño necesarios para la construcción de una planta de demostración, que hiciera posible la aplicación práctica de la tecnología desarrollada al tratamiento de dichas aguas residuales.

## MATERIALES Y MÉTODOS

---



## 3 MATERIALES Y MÉTODOS

### 3.1 Contaminantes y Reactivos

#### 3.1.1 Contaminantes

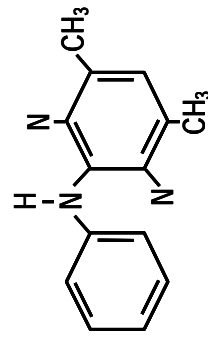
Los contaminantes persistentes modelo seleccionados para su estudio en esta tesis doctoral, son una serie de plaguicidas comúnmente utilizados en la agricultura intensiva de la provincia de Almería: oxamilo, cimoxanilo, dimetoato, metomilo, pirimetanil y telone (**tabla 3.1**), así como un agua residual industrial conteniendo un compuesto no biodegradable ( $\alpha$ -metilfenilglicina), procedente de una industria farmacéutica (**figura 3.1**).

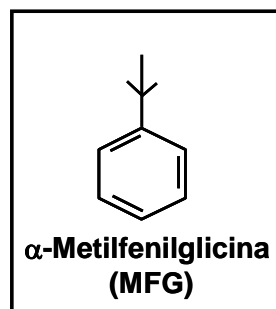
#### Oxamilo

El oxamilo (**tabla 3.1**) pertenece a la familia química de los carbamatos y es estable en forma sólida y relativamente estable en disoluciones acuosas a pH ácido. Este compuesto está clasificado como altamente tóxico por la Agencia de Protección Ambiental de EEUU (Clase IV), y como contaminante orgánico persistente por la UE (POPs son las siglas en inglés), debido a su alta toxicidad aguda no sólo para el ser humano sino también para aves y mamíferos.

---

Tabla 3.1. Propiedades fisico-químicas de los plaguicidas seleccionados.

Plaguicidas (formula química principio activo)	Estructura química	Pureza p/v (proveedor)	Solubilidad (mg/L)	Toxicidad aguda ( <i>Daphnia magna</i> )
Oxamilo ( $C_7H_{13}N_3O_3S$ )	$  \begin{array}{c}  \text{H} & & \text{S-CH}_3 \\    & &   \\  \text{H-C-N-CO-C=NO-CO-NH} \\    & &   \\  \text{H} & \text{CH}_3 & \\  \end{array}  $	Producto comercial, 24% Vydate® (DuPont Iberica S.A.)	280 g/L (25° C)	LC <sub>50</sub> = 5.7 mg/L (48 h exposición)
Cimoxanilo ( $C_7H_{10}N_4O_3$ )	$  \begin{array}{c}  \text{H} & & & & & & \\    & & & & & & \\  \text{H-C-CH}_2\text{-NH-CO-NH-CO-C=NO-CH}_3 \\    & & & & & &   \\  \text{H} & & & & & & \text{CN} \\  \end{array}  $	Producto técnico, 98.2% (Aragonesas Agro S.A.)	0.89 g/L (25° C)	LC <sub>50</sub> = 27 mg/L (48 h exposición)
Dimetoato ( $C_5H_{12}NO_3PS_2$ )	$  \begin{array}{c}  \text{H} & & \text{S} & & \\    & &    & & \\  \text{H-C-NH-CO-CH}_2\text{-S-P-O-CH}_3 \\    & & & &   \\  \text{H} & & & & \text{O} \\  & & & &   \\  & & & & \text{CH}_3 \\  \end{array}  $	Producto técnico, 98.2% (Aragonesas Agro S.A.)	23.8 g/L (25° C)	LC <sub>50</sub> = 4.7 mg/L (24 h exposición)
Metomilo ( $C_5H_{10}N_2O_2S$ )	$  \begin{array}{c}  \text{H} & & \text{S-CH}_3 \\    & &   \\  \text{H-C-NH-CO}_2\text{-N=C} \\    & &   \\  \text{H} & & \text{CH}_3 \\  \end{array}  $	Producto técnico, 99.4% (Aragonesas Agro S.A.)	57.9 g/L (25° C)	LC <sub>50</sub> = 0.03 mg/L (48 h exposición)
Pirimetanil ( $C_{12}H_{13}N_3$ )		Producto técnico, 98.2% (Agrevo S.A.)	0.121 g/L (25° C)	LC <sub>50</sub> = 2.9 mg/L (48 h exposición)
Telone (1,3-dicloropropeno) ( $C_3H_4Cl_2$ )	$  \begin{array}{c}  \text{H} \\    \\  \text{H-C-CH=C-H} \\    \quad   \\  \text{Cl} \quad \text{Cl} \\  \end{array}  $	Producto técnico, 90% (Sigma Aldrich)	2 g/L (20° C)	LC <sub>50</sub> = 6.2 mg/L (48 h exposición)



**Figura 3.1.** Estructura química del compuesto  $\alpha$ -metilfenilglicina.

El oxamilo es un neumaticida-insecticida usado contra un amplio espectro de insectos, ácaros, garrapatas y gusanos. Se utiliza principalmente en plantaciones de cereales, frutas, verduras y ornamentales, y puede ser aplicado directamente sobre las plantas o la superficie del suelo. Es altamente tóxico por vía oral con un  $LD_{50}$  de 5.4 mg/kg en ratas. La exposición a oxamilo causa efectos similares a los de otros carbamatos, dolor de cabeza, náuseas, lagrimeo, temblores y visión borrosa. También es altamente tóxico por vía dérmica con un  $LD_{50}$  mayor de 2960 mg/kg en conejos.

Desde el punto de vista medioambiental, el oxamilo presenta una vida media en el suelo de entre 4 y 20 días. Su absorción es más fuerte en suelos con un contenido elevado de materia orgánica, y puesto que se descompone en presencia de bacterias, es más probable encontrarlo en aguas subterráneas que en las superficiales. La vida media del oxamilo en agua de río es entre 1 y 2 días, mientras que en plantas es aproximadamente de 1 a 2 semanas, tras este período de tiempo, se descompone dando lugar a metabolitos de los que se desconoce completamente el efecto medioambiental que pueden generar.

El producto técnico de este plaguicida no se comercializa con lo que se emplea su fórmula comercial que se denomina Vydate<sup>®</sup> y se encuentra disponible tanto en forma granular como líquida. El Vydate<sup>®</sup> es muy soluble en agua, fácilmente absorbido por la planta y tiene doble sistemia, de ahí su buena eficacia en el control de plagas aéreas chupadoras (mosca blanca, pulgones, trips) y minadoras (*Liriomyza*).

### Cimoxanilo

El cimoxanilo (**tabla 3.1**) pertenece a la familia química de los carbamatos al igual que el oxamilo, y está clasificado como tóxico por la Agencia de Protección Ambiental de

EEUU (Clase III) y como contaminante orgánico persistente por la UE. Este compuesto se hidroliza en medio acuoso a pH neutro y alcalino, y a pH 5 es relativamente estable. En suelos, el cimoxanilo se bio-degrada rápidamente bajo condiciones aerobias y anaerobias, por lo que se espera que se filtre hacia las aguas subterráneas y que no permanezca en las aguas superficiales. El tiempo de vida media del cimoxanilo en suelos es de 25.3 días.

El cimoxanilo es un insecticida usado en el tratamiento de semillas para plantaciones de patatas y en aplicaciones foliares para el control tardío de plagas (*Phytophthora infestans*) en plantas. Este producto granulado forma un fango concentrado que es aplicado por goteo para el tratamiento de las semillas, pero en el caso de la aplicación foliar, el plaguicida se adiciona directamente sobre la tierra o por aire. Los valores de toxicidad aguda en ratas para el producto técnico son: por vía oral LD<sub>50</sub> de 1196 mg/kg, por vía dérmica LD<sub>50</sub> superior a 3000 mg/kg y por inhalación LD<sub>50</sub> superior a 5.06 mg/L (después de 4 horas de exposición). Desde el punto de vista ecológico, la toxicidad aguda de este plaguicida para peces de agua dulce es LC<sub>50</sub> > 61 mg/L, para peces de agua marina es LC<sub>50</sub> > 47.5 mg/L (en 96 horas de exposición) y para invertebrados de tierra (como lombriz de tierra) es LC<sub>50</sub> de 2109 mg/L. De acuerdo con estos datos, el cimoxanilo presenta una toxicidad mínima para mamíferos, y sin embargo es ligeramente tóxico para peces de agua dulce y marina, e invertebrados acuáticos.

La exposición a cimoxanilo causa náuseas, vómitos, diarrea, cefalea, irritación termal, ocular, gástrica y de las vías respiratorias, efectos típicos producidos por el contacto con carbamatos.

### Metomilo

El metomilo (**tabla 3.1**) es un insecticida de amplio espectro (Calópteros, Dípteros, Hemípteros, Homópteros, Himenópteros, Lepidópteros Tisanópteros, etc.), perteneciente a la familia química de los carbamatos y clasificado como muy poco tóxico por la Agencia de Protección Ambiental de EEUU (Clase I) y como contaminante orgánico persistente por la UE.

Este plaguicida se emplea también como acaricida para el control de garrapatas y arañas, en el tratamiento foliar de verduras, frutas y plantas ornamentales. El metomilo es efectivo tanto cuando se aplica como un insecticida de contacto, como cuando se usa



como insecticida sistémico, gracias a su capacidad para causar un envenenamiento global en los insectos una vez que el plaguicida se ha absorbido. El metomilo es altamente tóxico por vía oral con valores de LD<sub>50</sub> entre 17 y 24 mg/kg en ratas, moderadamente tóxico por inhalación con un LD<sub>50</sub> de 0.3 mg/L en ratas después de 4 horas de exposición, y ligeramente tóxico por vía dérmica con un LD<sub>50</sub> de 5880 mg/kg en conejos. Los efectos ecológicos detectados muestran una alta toxicidad en pájaros (LD<sub>50</sub> de 28 mg/kg en gallinas), y en invertebrados acuáticos.

Los síntomas que aparecen por exposición al metomilo son similares a los causados por otros carbamatos: debilidad, visión borrosa, dolor de cabeza, náuseas, dolor abdominal, pupilas contraídas, sudores y pulso débil. Desde el punto de vista medioambiental, el metomilo tiene una baja persistencia en suelo con un tiempo de vida media de aproximadamente 14 días. Debido a su alta solubilidad en agua y su baja afinidad por el suelo, el metomilo presenta un alto potencial de contaminación del agua subterránea. Este plaguicida es degradado rápidamente por los microorganismos del suelo, y las disoluciones acuosas del mismo son inestables en medio alcalino y bajo la luz solar. La vida media estimada para este insecticida es de 6 días en el agua superficial y alrededor de 25 semanas en el agua subterránea. En soluciones acuosas a pH 6, 7 y 8, presenta una vida media de 54, 38 y 20 semanas, respectivamente. Cuando el metomilo se aplica a las plantas, sus residuos permanecen escaso tiempo, después de añadirlo a las hojas, su vida media es de 3 a 5 días. Además, como ejemplo, menos del 3% de metomilo permanece en las coles 1 semana después de su aplicación como tratamiento foliar. Una vez transcurridos estos períodos de tiempo, el metomilo se descompone en una serie de metabolitos con un efecto desconocido sobre el medio ambiente.

### Dimetoato

El dimetoato (**tabla 3.1**) es un insecticida de la familia química de los organofosforados y es clasificado como moderadamente tóxico por la Agencia de Protección Ambiental de EEUU (Clase II) y como contaminante orgánico persistente por la UE.

El dimetoato es un insecticida que actúa sistémicamente o por contacto. Se usa contra una amplia variedad de insectos, incluyendo áfidos, trips, el saltador de la planta de maíz (planthoppers en inglés), y moscas blancas de plantas ornamentales, tabaco, tomates y otras verduras. También se usa contra las moscas de las granjas en forma de

---

spray sobre las paredes. Además, el dimetoato se ha administrado al ganado para el control de moscas. Este plaguicida es moderadamente tóxico por ingestión, inhalación y absorción dérmica. Los valores de toxicidad aguda por ingestión se encuentran en el rango de 180 a 330 mg/kg en las ratas, por absorción dérmica  $LD_{50}$  es superior a 2000 mg/kg en las ratas, y por inhalación el  $LD_{50}$  es superior a 1.6 mg/L después de 4 horas de exposición.

La exposición a contaminantes organofosforados produce los siguientes síntomas: entumecimiento, hormigueo, incoordinación, dolor de cabeza, náuseas, visión borrosa, dificultad respiratoria y bajo ritmo cardíaco. Por otro lado, una temperatura ambiente alta o la exposición del dimetoato a la luz visible o UV pueden aumentar su toxicidad.

El dimetoato es altamente tóxico para los pájaros, y moderadamente tóxico para los peces, con un  $LC_{50}$  de aproximadamente 6.2 mg/L después de 96 horas de exposición. Desde el punto de vista medioambiental, este plaguicida presenta tiempos de permanencia bajos en el suelo, con un tiempo de vida media de unos 20 días. Debido a su degradación mediante microorganismos, se descompone rápidamente en suelos húmedos, y puesto que es altamente soluble en agua y se absorbe muy débilmente sobre las partículas sólidas, es fácilmente transportado. Además, este compuesto sufre hidrólisis en aguas alcalinas, siendo su vida media en aguas de río alrededor de 8 días.

#### Pirimetanil

El pirimetanil (**tabla 3.1**) es un fungicida perteneciente a la familia química de las anilino-pirimidinas y está clasificado como moderadamente peligroso por la Agencia de Protección Ambiental de EEUU (Clase II) y como contaminante orgánico persistente por la UE. Este fungicida está destinado a la lucha contra la sigatoka negra y/o amarilla en los plátanos, cebollas, mangos, rosas, tomates y uvas mediante tratamiento foliar.

El pirimetanil es considerado como dañino si es ingerido o inhalado, pero no causa irritación dérmica y no es un sensibilizador cutáneo. Al contacto con los ojos causa una leve y reversible irritación. Presenta una toxicidad aguda por vía oral de  $LD_{50} = 956$  mg/kg y por vía dérmica mayor de 4.000 mg/kg, para las ratas. En cuanto a la ecotoxicidad, se ha encontrado un  $LC_{50}$  de 10.6 mg/L después de 96 horas de exposición para la trucha arco iris, y un  $IC_{50}$  de 0.014 mg/L pasadas 96 horas en algas. Según esto, el pirimetanil se denomina como tóxico para organismos acuáticos.

Este fungicida es estable bajo condiciones normales, no está sujeto a biodegradación primaria y no se considera como sustancia inherentemente degradable (DOC eliminado < 20%).

#### Telone (1,3-dicloropropeno)

El telone (1,3-dicloropropeno, **tabla 3.1**), es un plaguicida líquido, incoloro y de aroma dulce que pertenece a la familia química de los organoclorados. Esta sustancia ha sido encontrada en al menos 94 de los 1416 sitios de la Lista de Prioridades Nacionales identificados por la Agencia de Protección Ambiental de EEUU (EPA), y ha sido clasificado como contaminante orgánico persistente por la UE.

El 1,3-dicloropropeno se usa principalmente en agricultura para matar neumátodos, que son plagas que se alimentan de las raíces de las cosechas. Generalmente se rocía sin diluirlo sobre el terreno en plantaciones de hortalizas, frutos cítricos, vinos, fresas, remolacha, piña, cacahuete y tabaco. Además, presenta una segunda actividad insecticida y fungicida para controlar enfermedades víricas en frambuesas, tomates, etc.

La mayoría de los efectos adversos del telone provienen de respirar o tocar esta sustancia durante su producción o cuando se usa en la agricultura: irritación de la piel, los ojos, la nariz y la garganta, además de tos, náuseas, dolor de cabeza y cansancio. Este plaguicida aplicado a la piel de animales produjo irritación, pérdida de pelo, y hemorragia en el estómago y los pulmones. Por otro lado, los estudios en animales han demostrado que la mayor parte del 1,3-dicloropropeno es eliminado del organismo en aproximadamente dos días. Resultados de toxicidad aguda muestran un LD<sub>50</sub> de 1200 mg/kg en ratas por contacto dérmico y un LC<sub>50</sub> por inhalación entre 2.70-3.07 mg/L después de cuatro horas de exposición. Es ligeramente tóxico para las algas.

Desde el punto de vista medioambiental, el telone se evapora rápidamente desde el agua y el suelo al aire donde es degradado por la luz solar. En el suelo, es degradado por microorganismos y puede moverse a través de éste hasta alcanzar fuentes de agua subterránea. Sufre hidrólisis a alcoholes del tipo 3-cloroalilo.

Por último, resulta importante mencionar que la descomposición de todos los plaguicidas descritos anteriormente da lugar a una serie de metabolitos cuyos efectos medioambientales son totalmente desconocidos en la actualidad.

Todos estos plaguicidas excepto el oxamilo, fueron utilizados como producto técnico en el desarrollo experimental de este trabajo de investigación, pero además, se utilizaron patrones analíticos procedentes de Sigma Aldrich para el cálculo de la concentración de contaminante en cada momento mediante la técnica de Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC-UV).

La tecnología de combinación de procesos de oxidación avanzada con tratamiento biológico aerobio desarrollada en esta tesis doctoral para la depuración de aguas contaminadas con plaguicidas, se aplica también, desde un punto de vista más práctico, a aguas residuales reales contaminadas con un compuesto no biodegradable ( $\alpha$ -metilfenilglicina, MFG). El trabajo de investigación realizado engloba no sólo el estudio de este compuesto aislado, sino también cuando se encuentra formando parte de aguas residuales industriales reales que además son de características salinas.

#### $\alpha$ -metilfenilglicina (MFG)

La  $\alpha$ -metilfenilglicina (MFG,  $C_9H_{11}NO_2$ , **figura 3.1**) es una sustancia pura usada por la industria química como intermedio para la producción de compuestos agroquímicos. La  $\alpha$ -metilfenilglicina empleado en esta tesis doctoral procede de una empresa farmacéutica (DSM DERETIL), que se encuentra instalada al sur de España en la provincia de Almería. La solubilidad de la MFG es de 33.4 g/L a una temperatura de 20° C.

Según las pruebas realizadas a esta sustancia, los efectos que puede tener sobre el ser humano son irritación ligera de ojos (enrojecimiento) e irritación del sistema respiratorio (tos), por otro lado, después de una exposición dérmica breve no se ha detectado ningún efecto importante.

El valor de toxicidad aguda que presenta este compuesto por vía oral y dérmica es de LD<sub>50</sub> superior a 2000 mg/kg en ratas, sin embargo, para la toxicidad por inhalación no se dispone de suficiente información. En cuanto a la ecotoxicidad, en peces es de LC<sub>50</sub> superior a 100 mg/L después de 96 horas de exposición, en *Daphnia magna* el LC<sub>50</sub>

---

es también superior a 100 mg/L después de 48 horas de exposición y, en el caso de las algas, el  $LC_{50}$  es igual que en las especies anteriores pero una vez transcurridas 72 horas de exposición.

Desde el punto de vista medioambiental, la MFG presenta una biodegradabilidad del 0% y un tiempo de vida medio superior a un año en unas condiciones de pH 4, 7 y 9 y a una temperatura de 25° C. Se trata de un compuesto altamente estable cuyo contacto con el agua o la superficie no debe de ser permitido, además, es necesario evitar en todos los casos que este contaminante alcance el sistema de alcantarillado. Por último, hay que tener en cuenta que aún no se han realizado pruebas completas de esta sustancia, en el sentido de conocer los posibles metabolitos tóxicos que podrían generarse al ser vertida en el medio ambiente.

El agua residual industrial empleada como matriz real para los últimos ensayos de descontaminación mediante la combinación de procesos oxidativos y biológicos, procede de la misma empresa farmacéutica que la sustancia MFG. Se trata de un agua residual salina generada a partir del uso de agua de mar como agua de proceso en las etapas de síntesis de fármacos llevadas a cabo en la propia industria. La composición típica de esta agua residual industrial depende de la actividad de la empresa en esa época del año, pero en general se corresponde con la siguiente:  $NH_4^+$  = 0-40 mg/L,  $NO_2^-$  = 0-20 mg/L,  $NO_3^-$  = 200-600 mg/L, Nitrógeno total = 100-250 mg/L, DQO = 200-400 mg/L, COD = 100-200 mg/L, P = 1-5 mg/L y sólidos totales en suspensión (STS) = 20-100 mg/L, en una matriz de agua de mar (NaCl = 28 g/L, KCl = 0,8 g/L,  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  = 1.6 g/L,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  = 4.8 g/L,  $NaHCO_3$  = 0.1 g/L y  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  = 3.5 g/L).

### **3.1.2 Reactivos**

Los experimentos de descontaminación de aguas conteniendo plaguicidas mediante Procesos de Oxidación Avanzada en planta piloto, se llevaron a cabo usando agua destilada como matriz. Este agua procede de la planta de destilación existente en la Plataforma Solar de Almería y presenta las siguientes características: conductividad inferior a 10  $\mu$ S/cm,  $Cl^-$  = 0.7-0.8 mg/L,  $NO_3^-$  = 0.5 mg/L y cantidad de carbono orgánico inferior a 0.5 mg/L.

Los experimentos de fotocatalisis heterogénea con  $TiO_2$  se realizaron utilizando una suspensión de partículas de  $TiO_2$  P-25 procedente de Degussa (Frankfurt, Alemania,

80% anatasa y 20% rutilo), y con un área superficial de entre 51 y 55 m<sup>2</sup>/g. En cuanto a los experimentos fotocatalíticos en fase homogénea (foto-Fenton), el catalizador empleado es Fe<sup>2+</sup> en forma de FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O procedente de Panreac, y además, el peróxido de hidrógeno empleado en la reacción es de pureza 30% p/v también de Panreac. Una disolución de ácido sulfúrico 2N (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 96% pureza de Panreac), es la empleada para ajustar el pH de la mezcla a valores entre 2.8 y 2.9 para los ensayos de foto-Fenton.

Los reactivos empleados en la fase de tratamiento biológico de los efluentes procedentes de la fotocátalisis, están relacionados, básicamente, con el ajuste automático de pH en el reactor biológico y con la etapa de puesta en marcha y acondicionamiento del mismo en tareas de alimentación de la biomasa. El ajuste de pH se lleva a cabo con diferentes disoluciones de ácido sulfúrico e hidróxido sódico ambos procedentes de Panreac, según la etapa de tratamiento en que nos encontremos. Por otro lado, la alimentación de la biomasa en la fase inicial del acondicionamiento de la misma se usa glucosa (D(+)-Glucosa anhidra, Panreac), y diferentes soluciones salinas que forman el medio mineral necesario para obtener unas condiciones de crecimiento y fijación sobre los soportes óptimas para los fangos. Las soluciones salinas empleadas en el medio de cultivo así como la cantidad necesaria de cada una de ellas añadida al sistema se muestra en la **tabla 3.2** [Zahn-Wellens; APHA; Henze et al., 2002].

Desde el punto de vista analítico, todos los patrones empleados en la realización de las curvas de calibración tanto internas como externas para cada una de las técnicas analíticas utilizadas en esta tesis doctoral y que se detallan en el apartado siguiente, son de pureza analítica y proceden de Sigma-Aldrich. En cuanto a los disolventes empleados en la cromatografía líquida de alta resolución como eluentes, proceden también de Sigma-Aldrich y tienen pureza analítica (acetónitrilo, metanol, etc). Por último, el agua ultra pura (conductividad = 0.054 μS, COD<sub>máx</sub> = 0.3 mg/L), empleada en todas las técnicas analíticas se obtiene a partir de un equipo de agua desionizada de Millipore Co. (Milli-Q).

**Tabla 3.2.** Componentes del medio mineral empleado en la puesta en marcha y acondicionamiento de los reactores biológicos

DISOLUCIONES	CONCENTRACIÓN (g/L)	CANTIDAD ADICIONADA
A: KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	43.8	Cumplir relación: C:P/100:5
B: CaCl <sub>2</sub>	27.5	1 mL/L efluente
C: MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	22.5	1 mL/L efluente
D: FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	50 (+ 0.5 mL/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentrado para evitar precipitación Fe)	Cumplir relación: C:Fe/100~2
E: NaHCO <sub>3</sub>	48	2 mL/L efluente
F: NH <sub>4</sub> Cl	38.5	Cumplir relación: C:N/100:20

### 3.2 Técnicas analíticas

#### 3.2.1 *Análisis del Carbono Orgánico Disuelto (COD)*

##### Descripción del equipo y fundamento teórico

La determinación del COD permite evaluar el grado de mineralización del contaminante durante el proceso fotocatalítico. Para ello se ha empleado un Analizador de Carbono Orgánico Total Shimadzu modelo TOC-5050A, equipado con un muestreador modelo ASI-5000A. Este analizador mide el Carbono Total (CT) y el Carbono Inorgánico Total (CIT) disueltos en agua, la diferencia entre ambas medidas proporciona el Carbono Orgánico Disuelto (COD).

El análisis de CT se lleva a cabo mediante la combustión de las muestras en un tubo relleno de un catalizador de platino soportado sobre bolas de alúmina, a una temperatura de 680° C. El CT presente en la muestra se oxida dando lugar a CO<sub>2</sub> que es arrastrado por aire de alta pureza (flujo de 150 mL/min), enfriado y secado mediante un deshumidificador. A continuación, el CO<sub>2</sub> es analizado mediante un detector de infrarrojos no dispersivo (NDIR), generando un pico cuya área es proporcional a la cantidad de carbono presente en la muestra y es integrada por un procesador de datos.

En la medida de CIT, la muestra se introduce en un recipiente de reacción en el que se burbujea aire en presencia de ácido fosfórico (25% p/V). La descomposición de los carbonatos y bicarbonatos (CIT) presentes en la muestra genera  $\text{CO}_2$ , que es arrastrado por el aire de alta pureza y procesado en el NDIR, de la misma forma que el CT.

La relación lineal existente entre el área calculada por el procesador de datos y la concentración correspondiente de CT y CIT permite una cuantificación basada en rectas de calibración internas. Estas rectas se elaboran utilizando disoluciones estándar preparadas en agua ultra pura (sistema Milli-Q), de hidrogeno ftalato de potasio para el CT (conteniendo unas gotas de ácido sulfúrico para evitar contaminación atmosférica de  $\text{CO}_2$ ) y una disolución de carbonatos en la que la mitad de carbonos procede de carbonato sódico y la otra mitad de bicarbonato sódico para el CIT. Los rangos correspondientes a las cinco rectas de calibración realizadas para el CT y el CIT respectivamente, son los siguientes: 1-10, 10-50, 50-250, 250-1.000 y 1.000-4.000 mg/L, y 0,5-2,5, 2,5-15, 15-75, 75-250 y 250-1.000 mg/L. Para todas ellas los coeficientes de regresión lineal obtenidos son próximos a 1. La desviación estándar del equipo es del 1%.

#### Procedimiento.

La medida del COD requiere un pequeño tratamiento previo de la muestra, consistente en la filtración de unos 12 mL de la misma a través de un filtro de PTFE con un tamaño de poro de  $0.22 \mu\text{m}$  (Millipore Millex<sup>®</sup> GN) antes de introducirla en el muestreador del equipo. De esta forma se retiran los sólidos en suspensión presentes en la muestra que puedan dañar al sistema. A continuación se produce la inyección automática de la muestra y se realiza la medida de COD por diferencia entre el CT y el CIT, tal y como se detalla arriba.

La comprobación del correcto funcionamiento y calibración del equipo se llevan a cabo mediante la medida periódica de disoluciones patrón. Además, en los experimentos de descontaminación fotocatalítica de sustancias modelo (plaguicidas puros), la concentración inicial correspondiente al COD es siempre conocida y debe ser congruente con la concentración del contaminante medida por HPLC-UV.



---

### 3.2.2 *Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC-UV)*

#### Descripción del equipo y fundamento teórico

El seguimiento de la concentración de cada uno de los contaminantes estudiados durante su degradación por fotocátalisis se realiza mediante cromatografía líquida de alta resolución con detector de UV. Esta técnica de cuantificación de compuestos disueltos en agua, es ampliamente utilizada gracias a la alta sensibilidad que presenta, y a su idoneidad para la separación de especies no volátiles o termolábiles (aminoácidos, proteínas, ácidos nucleicos, hidrocarburos, carbohidratos, drogas, terpenoides, plaguicidas, antibióticos esteroides, etc.). [Skoog, 2000; Walton, 1983]. Además, este método permite la inyección directa de muestra acuosa sin necesidad alguna de llevar a cabo un proceso previo de extracción.

El equipo empleado en estos análisis es un cromatógrafo Agilent Technologies serie 1100 que consta de un equipo de desgasificación a vacío, una bomba cuaternaria de pistón (capaz de proporcionar mezclas de hasta cuatro disolventes diferentes en diversas proporciones), un compartimento termostatzado para la columna cromatográfica, un detector de diodos en fila UV/Vis y un sistema de inyección automática. El control y la adquisición de datos se lleva a cabo mediante la conexión a un ordenador en el que está instalado el software Agilent Chemstation<sup>®</sup>. La columna cromatográfica utilizada para la separación de los diferentes compuestos es una columna de fase reversa C18 (LUNA<sup>®</sup> 5  $\mu\text{m}$ , 3 x 150 mm de Phenomenex), la cual se encuentra protegida por una precolumna conocida como "Guard-column" (Phenomenex Security Guard<sup>®</sup>).

En la cromatografía líquida de alta resolución la fase móvil se bombea a alta presión por una columna que contiene partículas de fase estacionaria con un diámetro de entre 3 y 10  $\mu\text{m}$ . A menor tamaño de partícula, más eficiente es la columna, pero mayor es la resistencia que opone al flujo. Las partículas micro-porosas más comunes son aquellas esféricas e irregulares con una superficie adsortiva o una fase líquida ligada. En la cromatografía en fase reversa, la fase estacionaria es menos polar que la fase móvil, los solutos más polares eluyen primero y la retención del soluto se incrementa aumentando la polaridad de la fase móvil. Dicha fase móvil suele estar formada por una mezcla de agua y un disolvente orgánico (metanol, acetonitrilo, etc.). La elección del procedimiento de separación se basa en el tamaño, la polaridad y la naturaleza iónica del soluto. Dependiendo de la dificultad del problema, puede emplearse una elución

isocrática, en la que la proporción de fase móvil no cambia durante el análisis, o en gradiente, en la que dicha proporción cambia a lo largo del análisis. Esta última se utiliza en casos más complejos como por ejemplo cuando varios contaminantes deben de ser analizados simultáneamente. A la salida de la columna cromatográfica, el contaminante genera una señal en el detector de UV/Vis que se encuentra linealmente relacionada con su concentración y con las propiedades de absorción de luz del mismo.

### Procedimiento

Previamente a su inyección en el HPLC-UV, la muestra a analizar es diluida mediante la adición del mismo disolvente orgánico empleado en el método de detección y en un porcentaje lo más parecido posible al usado en dicho método. Además, los posibles sólidos en suspensión presentes en la muestra se eliminan filtrándola una vez diluida, a través de un filtro de PTFE con un tamaño de poro de 0.22  $\mu\text{m}$  (Millipore Millex<sup>®</sup> GN). Este tratamiento previo de las muestras permite no sólo evitar la adsorción del contaminante analizado sobre el filtro sino que también disuelve los compuestos orgánicos en forma sólida suspendidos en la mezcla. Por otro lado, la adición de disolventes orgánicos en la preparación de la muestra detiene toda posible reacción de cualquiera de las sustancias orgánicas con el reactivo Fenton presente en la fotocatalisis homogénea (este efecto se denomina “quenching”). En el caso de los experimentos de fotocatalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$ , la dilución de la muestra con un disolvente orgánico facilita la desorción del compuesto a analizar de la superficie del catalizador, permitiendo la determinación no solo de la cantidad disuelta en el agua sino también de la adsorbida sobre el catalizador.

Las condiciones óptimas de detección así como la fase móvil empleada es específica para cada contaminante dependiendo de las características del mismo. En la **Tabla 3.3** se muestran las condiciones correspondientes al método de detección para cada uno de los contaminantes estudiados en esta tesis doctoral. El caudal de la bomba cuaternaria es en todos los casos 0.5 mL/min y el volumen inyectado es siempre 20  $\mu\text{L}$ .

**Tabla 3.3.** Fase móvil y condiciones de detección en HPLC-UV para los contaminantes estudiados

Contaminante	Fase móvil (porcentajes)	Longitud de onda (nm)
Cimoxanilo	H <sub>2</sub> O/Acetonitrilo (ACN) (80/20)	240
Metomilo	H <sub>2</sub> O/ACN (90/10)	234
Oxamilo	H <sub>2</sub> O/Metanol (80/20)	234
Dimetoato	H <sub>2</sub> O/ACN (80/20)	210
Pirimetanil	H <sub>2</sub> O/ACN (50/50)	270
Mezcla plaguicidas	H <sub>2</sub> O/ACN (85/15): 0-7 min	Las empleadas en los plaguicidas individuales
	H <sub>2</sub> O/ACN (85/15 – 20/80): 7-12 min	
	H <sub>2</sub> O/ACN (20/80): 12-18 min	
$\alpha$ -metilfenilglicina (MFG)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 5mM (pH 2.5) (100)	210

Para comprobar el correcto funcionamiento del equipo, diariamente se inyecta una disolución patrón con una concentración del contaminante aproximadamente la mitad de la inicial empleada en el experimento. Esta calibración externa permite comprobar si la concentración inicial obtenida se corresponde con la que teóricamente se esperaba de acuerdo con la masa añadida del compuesto a un reactor de volumen conocido. Además, la concentración de partida obtenida mediante HPLC-UV debe de ser congruente con el COD según la fórmula molecular de la sustancia analizada.

### **3.2.3 Cromatografía iónica (CI). Determinación de aniones y cationes inorgánicos y ácidos carboxílicos**

#### Descripción del equipo y fundamento teórico

Esta técnica analítica se emplea para la evaluación del grado de mineralización de las muestras tratadas mediante fotocátalisis solar, gracias a la medida de iones inorgánicos que aparecen como consecuencia de la liberación de los heteroátomos presentes en la molécula del contaminante (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>). Además, este método permite determinar la concentración de ácidos carboxílicos que suelen formarse como productos intermedios previos a la completa mineralización del compuesto (acético, fórmico, propiónico, pirúvico, oxálico y maléico). Por otro lado, en la investigación llevada

a cabo en esta tesis doctoral, la medida de ciertas especies iónicas ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  y ácidos carboxílicos), permiten establecer no sólo el nivel de nitrificación alcanzado, sino también la degradación de los intermedios finales de la fotocatalisis, después de un tratamiento biológico.

La cromatografía iónica (CI) es un método moderno y eficaz de separación y determinación de iones, que se basa en el uso de columnas cromatográficas que contienen resinas de intercambio iónico. Los procesos de intercambio iónico se basan en los equilibrios de intercambio entre los iones de una disolución y los iones del mismo signo de la fase estacionaria. Existen dos tipos de resinas dependiendo de la naturaleza del ión retenido, por un lado están las resinas de intercambio catiónico cuyos puntos activos más comunes son los grupos de ácido sulfónico ( $\text{H}^+\text{SO}_3^-$ , ácido fuerte), y los de ácidos carboxílicos ( $\text{H}^+\text{COO}^-$ , ácido débil). Y por otro, las resinas de intercambio aniónico que contienen grupos de amina cuaternaria ( $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$ , base fuerte), o grupos de amina primaria ( $\text{NH}_3^+\text{OH}^-$ ; base débil) [Harris, 1992; Skoog, 1996 y 2000]. La fase móvil empleada en los equipos de cromatografía iónica consiste en una solución acuosa (agua ultrapura Milli-Q) de iones que compiten con los analitos de los puntos activos de la fase estacionaria. En el caso de CI para medida de aniones las fases móviles más usadas contienen hidrógeno carbonato/carbonato, hidróxido o una mezcla de ácido bórico y tetraborato. En cuanto a las fases móviles más empleadas para los CI de cationes contienen normalmente ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico o ácido clorhídrico.

El detector más comúnmente empleado en la cromatografía iónica es el detector de conductividad, que registra cualquier aumento en la conductividad eléctrica de la fase móvil a medida que el analito va pasando por el detector, y una vez separado en la columna de intercambio iónico. Estos detectores pueden tener una elevada sensibilidad, son universales para las especies cargadas y, como norma general, responden de una forma predecible a los cambios de concentración. Sin embargo, presentan una limitación procedente de la elevada concentración de electrolito que se requiere para eluir la mayoría de los iones analitos en un tiempo razonable. Por ello, la conductividad de los componentes de la fase móvil tiende a enmascarar la de los analitos, reduciéndose así considerablemente la sensibilidad del detector. Este problema fue resuelto en 1975 gracias al uso de una supresora de membrana en la que el eluyente y la disolución supresora fluyen en direcciones opuestas a ambos lados de unas membranas

permeables de intercambio iónico, convirtiendo el eluyente en una forma no iónica de manera que los analitos puedan detectarse por su conductividad con mayor sensibilidad.

El CI empleado para la detección de aniones y ácidos carboxílicos es un Dionex DX-600 formado por un muestreador automático (Dionex AS40), una bomba cuaternaria de gradiente (Dionex GP50), un horno termostatzado (Dionex LC30) y un detector de conductividad (Dionex ED50). En primer lugar la fase móvil pasa a través de una trampa de aniones (Dionex Ionpac ATC-3), que garantiza la pureza de la misma, para fluir a continuación a través de la pre-columna (Dionex Ionpac AG11-HC 4 x 50 mm), la columna cromatográfica (Dionex Ionpac AG11-HC 4 x 250 mm), una supresora (Dionex ASRS- Ultra II 4mm) y la celda de conductividad eléctrica. Esta supresora trabaja usando programas de gradiente y en el modo de operación que se conoce como "AutoSuppression Recycle Mode", en el que el flujo a la salida del detector se introduce en un bote cerrado y completamente lleno de 250 mL de capacidad que alimenta de nuevo a la supresora, permitiendo proporcionar a la misma una solución regeneradora de composición estable.

El CI usado en la detección de cationes es un equipo Dionex DX-120 que consta de un muestreador automático (Dionex AS40), una bomba cuaternaria, una pre-columna (Dionex Ionpac CG-12A 4 x 50 mm), una columna cromatográfica (Dionex Ionpac CS12A 4 x 250 mm), una supresora (Dionex CSRS-Ultra 4 mm) y una celda de conductividad eléctrica. A la salida de la celda, el efluente se introduce en el puerto de regeneración de la supresora, de forma que ésta trabaja en la configuración estándar con programas isocráticos.

La señal emitida por el detector genera un pico cuya área se evalúa mediante una calibración interna. La respuesta del detector de conductividad no es lineal en todo el rango de medida, por lo que se realizan varias rectas de calibrado dentro del rango en el que la respuesta es lineal: 0-1 mg/L, 1-10 mg/L y de 10-50 mg/L (tanto para aniones como para cationes). Para el caso del amonio, las curvas de calibrado se ajustan a un polinomio de segundo grado debido a que el grado de disociación de ácidos débiles a bases débiles a pH neutro se ve afectado por su concentración. El rango para las rectas de calibrado de los ácidos carboxílicos es ligeramente diferente: 0-1 mg/L, 1-5 mg/L, 5-20 mg/L y 20-50 mg/L. La desviación estándar de ambos equipos es aproximadamente del 3%. La rutina de funcionamiento de los CI así como la evaluación y adquisición de los

---

datos se lleva a cabo mediante la conexión a un ordenador en el que está instalado el software Chromeleon®.

**Tabla 3.4.** Fase móvil y condiciones de detección en los Cromatógrafos Iónicos

Equipo	Iones	Caudal bomba	Fase móvil (porcentajes)
Dionex DX-120	Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>	1.2 mL/min	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20 mN (isocrático)
Dionex DX-600	Cl <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1.5 mL/min	H <sub>2</sub> O/ NaOH 100 mM (80/20): 0-8 min H <sub>2</sub> O/ NaOH 100 mM (65/35): 8-15 min (Gradiente)
Dionex DX-600	Acetato, formiato, propianato, piruvato, oxalato y maleato	1.5 mL/min	H <sub>2</sub> O/ NaOH 5 mM (80/20): 0-8 min H <sub>2</sub> O/ NaOH 5 mM (80/20): 8-18 min H <sub>2</sub> O/ NaOH 100 mM (85/15): 18-28 min H <sub>2</sub> O/ NaOH 100 mM (70/30): 28-38 min (Gradiente)

#### Procedimiento

Las muestras procedentes de un tratamiento fotocatalítico heterogéneo con TiO<sub>2</sub> son filtradas directamente sobre los propios viales proporcionados por Dionex a través de un filtro de PTFE con un tamaño de poro de 0.22 µm (Millipore Millex® GN), sin embargo para aquellas muestras procedentes de una fotocatalisis homogénea con foto-Fenton deberán diluirse previamente a su filtración, debido a la presencia de una alta concentración de sulfatos procedente de la acidificación del sistema con ácido sulfúrico. A continuación, los viales se introducen en el muestreador automático. Las condiciones de operación de los dos equipos y de detección de los iones inorgánicos y ácidos carboxílicos se muestran en la **tabla 3.4**.

El buen funcionamiento de ambos equipos así como la correcta calibración de los mismos se comprueba mediante la inyección diaria de disoluciones patrón de cada uno de los iones que se van a medir. Para el caso de los aniones se introduce un patrón de 10 mg/L de cada uno de ellos, en los cationes el patrón se prepara de 2.5 mg/L y, puesto que la concentración esperada de ácidos carboxílicos al final de un proceso fotocatalítico

---

o biológico es muy pequeña, se inyecta un patrón que contenga 1 mg/L de cada uno de ellos.

### 3.2.4 Medida de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

#### Fundamento teórico

La Demanda Química de Oxígeno (DQO) determina la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica en una muestra de agua residual, bajo condiciones específicas de agente oxidante, temperatura y tiempo. Las sustancias oxidables presentes en la muestra se oxidan en solución fuertemente ácida con un exceso conocido de dicromato de potasio en presencia de sulfato de plata que actúa como agente catalizador. Después de dos horas de digestión a 148° C, la concentración de iones  $\text{Cr}^{3+}$  de color verde generados a partir del dicromato, son posteriormente determinados por espectrofotometría. La norma que regula el protocolo seguido en este método es la ISO 15705.

La medida de la DQO en aquellas muestras procedentes de un tratamiento mediante fotocatalisis solar, permite el cálculo de un parámetro denominado Estado de Oxidación Media (EOM, AOS son las siglas en inglés), que da una idea de la evolución del grado de oxidación de la mezcla así como de en qué etapas de la fotocatalisis es más conveniente realizar ensayos de biodegradabilidad para averiguar si ésta ha mejorado con respecto a su valor inicial. El EOM es una relación entre la DQO y el COD, y se obtiene de acuerdo a la **ecuación 3.1** [scott y Ollis, 1995; Mantzavinos y Psillakis, 2004]:

$$EOM = \frac{4(COD - DQO)}{COD} \quad (3.1)$$

En esta ecuación el COD está expresado en moles de C/L y la DQO en moles de  $\text{O}_2$ /L. El valor del EOM varía entre +4 correspondiente al estado más oxidado del carbono (cuando todo el C está en forma de  $\text{CO}_2$ ), y -4 que corresponde al estado más reducido del carbono (cuando se encuentra en forma de  $\text{CH}_4$ ). Normalmente el EOM aumenta con el tiempo de tratamiento fotocatalítico hasta alcanzar un máximo a partir del cual permanece aproximadamente constante. A partir de ese momento, el estado de oxidación del carbono contenido en la mayoría de los intermedios generados no cambia sustancialmente, incluso aunque continúe el POA. La formación de intermedios de reacción cada vez más oxidados demuestra indirectamente que el tratamiento es capaz

de seguir mejorando la biodegradabilidad del agua, ya que los compuestos más oxidados suelen ser, generalmente, más biodegradables que los menos oxidados. Pero el momento en el que el EOM se estabiliza indica una oxidación muy avanzada de la mezcla de forma que si continúa el POA conducirá únicamente a la mineralización total de la misma. Además, es necesario destacar que en el período en el que el EOM permanece constante, las velocidades de degradación medidas a partir de la DQO y del COD suelen ser muy parecidas.

#### Procedimiento.

La determinación de la DQO se realiza con los kit Spectroquant® de Merck, el rango de medida empleado en todos los experimentos llevados a cabo en esta tesis doctoral es el de 10-150 mg O<sub>2</sub>/L (ref: 1.14540.0001).

En primer lugar se homogeniza la muestra y se diluye, si es preciso, para que el valor esperado se encuentre comprendido entre los límites de detección. Se toma el tubo de reacción que contiene dicromato de potasio y sulfato de plata, y se agita por balanceo hasta que los sólidos depositados en el fondo (sulfato de plata) se disuelvan completamente. A continuación se añaden 3 mL de muestra, se agita vigorosamente y el tubo se introduce en un termoblock durante dos horas a 148° C. Después, se deja enfriar a temperatura ambiente durante unos 30 minutos y se mide la absorbancia en un espectrofotómetro Spectroquant® NOVA 30 de Merck a una longitud de onda de 445 nm.

El buen funcionamiento y la calidad de las medidas de DQO se evalúa mediante el uso de una recta externa de calibrado. Por otro lado, la presencia de pequeñas cantidades de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en las muestras altera la medida de DQO, puesto que el peróxido de hidrógeno es una sustancia oxidante que puede reaccionar con las sustancias orgánicas presentes en la muestra. Para evitar este efecto y garantizar la buena calidad de los análisis de DQO, se le añade Catalasa a las muestras según el procedimiento descrito en el **apartado 3.2.7**, de forma que se elimine todo el peróxido de hidrógeno residual.

La recta de calibrado para el rango de medida de 10-150 mg O<sub>2</sub>/L se ha obtenido mediante la medida de la absorbancia a 445 nm de longitud de onda, de disoluciones de concentración conocida de hidrógeno ftalato potásico, que se corresponde con una DQO teórica también conocida (todas las medidas se hicieron por triplicado). La recta de calibrado calculada a partir de dichos datos es la siguiente:



---

$$DQO \text{ (mg / L)} = 321.3 - 205.6 \times \text{Absorbancia} \quad (3.2)$$
$$R^2 = 0.9967$$

### **3.2.5 Determinación del amonio en agua de mar “Phenate Method” (American Standard Methods)**

#### Fundamento teórico

La determinación de los diferentes iones presentes en el agua residual industrial salina en la parte final de este trabajo de investigación, requiere de una fuerte dilución antes de su introducción en los cromatógrafos iónicos debido a su elevada concentración de sales. Pero en aquellos casos en los que la concentración de amonio presente en la muestra sea pequeña, este alto factor de dilución reduce de manera importante la precisión de la medida. Este caso se da por ejemplo a la salida del reactor biológico, en la que el ión amonio se analiza para comprobar que el proceso de nitrificación tiene lugar de forma correcta.

El método empleado para la medida de bajas concentraciones de amonio en agua salina se denomina “phenate” [American Standard Methods, 4500 NH<sub>3</sub>.F], es aplicable tanto para agua dulce como marina y es lineal en el rango de 0-0.6 mg NH<sub>3</sub>-N/L. Se basa en la generación de indofenol, que es un compuesto de color azul intenso, mediante la reacción catalizada por nitroprusiato sódico, del ión amonio con hipoclorito sódico y fenol. A continuación se mide absorbancia en un espectrofotómetro (Unicam-II), a una longitud de onda de 640 nm y con cubeta de 5 cm de paso de luz.

#### Procedimiento

En primer lugar es necesario preparar una serie de disoluciones que intervienen en la consecución de este método analítico:

- a. *Disolución de fenol:* mezclar 11.1 mL de fenol líquido (pureza mayor o igual a 89%) con 95% v/v de alcohol etílico hasta alcanzar un volumen final de 100 mL. Preparar esta disolución fresca cada semana.
- b. *Nitroprusiato sódico, 0.5% p/v:* disolver 0.5 g de nitroprusiato sódico en 100 mL de agua desionizada. Esta disolución se puede mantener guardada en un bote ámbar más de un mes.

- c. *Citrato alcalino*: disolver 200 g de citrato trisódico y 10 g de hidróxido sódico en agua desionizada. Diluir en un litro.
- d. *Hipoclorito sódico*: disolución comercial aproximadamente al 5% de pureza.
- e. *Disolución oxidante*: mezclar 100 mL de disolución citrato alcalino con 25 mL de hipoclorito sódico. Preparar esta disolución diariamente.
- f. *Disolución patrón de amonio*: disolver 3.82 g de cloruro amónico anhidro (secado a 100° C) en agua desionizada hasta un litro (1 mg N-NH<sub>3</sub>/L).

Se toman 25 mL de muestra y se añaden en un matraz erlenmeyer de 50 mL de capacidad. A continuación se introducen 1 mL de disolución de fenol, 1 mL de disolución de nitroprusiato sódico y 2.5 mL de disolución oxidante. Agitar vigorosamente la mezcla y tapar con parafina. Después el matraz se mantiene durante al menos una hora a temperatura ambiente y en la oscuridad, de forma que se desarrolle el color deseado (el color es estable durante 24 horas). Finalmente, se mide la absorbancia a 640 nm y gracias a una curva de calibración externa se determina la concentración de amonio presente en la muestra.

La recta de calibrado se lleva a cabo mediante la aplicación de este método analítico a varias disoluciones de nitrógeno preparadas a partir de una disolución madre patrón de 1 mg N-NH<sub>3</sub>/L (según explicación anterior). Las diluciones de la madre se hacen usando agua de mar diluida 100 veces, que es el factor de dilución que más tarde se le aplicará a las muestras. Todas las medidas se hicieron por triplicado. La recta de calibrado (rango de 0 a 0.6 mg N-NH<sub>3</sub>/L) calculada a partir de estos valores se detalla a continuación (**ecuación 3.3**).

$$\begin{aligned} N \text{ (mg / L)} &= 0.153 \times \text{Absorbancia} + 0.0078 \\ R^2 &= 0.9992 \end{aligned} \tag{3.3}$$

La calibración externa y la preparación de las correspondientes disoluciones de acuerdo con las especificaciones mencionadas anteriormente, garantizan el correcto funcionamiento y calidad de este método analítico.

---

### 3.2.6 *Determinación del peróxido de hidrógeno mediante volumetría yodométrica*

#### Fundamento teórico

El peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) es el reactivo consumido en los experimentos de fotocatalisis solar homogénea (foto-Fenton), por lo tanto la determinación de su consumo y concentración en cada instante del proceso, es fundamental para la evaluación de la eficiencia de la oxidación química.

La valoración yodométrica es un método analítico ampliamente usado para la determinación de diversos agentes oxidantes y se basa en la adición en medio ácido, de un exceso de ión yoduro que reacciona con el agente oxidante (en nuestro caso  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), formando el anión  $\text{I}_3^-$  (**reacción 3.1**), que es valorado con una disolución de tiosulfato usando almidón como indicador. El almidón forma un complejo con el ión triyoduro de color azul grisáceo oscuro que vira a transparente en el momento en que el tiosulfato ha reaccionado completamente con el anión  $\text{I}_3^-$  para dar de nuevo ión yoduro (**reacción 3.2**).



#### Procedimiento

Se toman entre 5 y 25 mL de muestra en función de si la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  esperada es mayor o menor de 100 mg/L respectivamente, de forma que la sensibilidad del método analítico sea la máxima. Se adicionan 20 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N para obtener medio ácido, 25 mL de KI 0.2 M (33.2 g/L) y alrededor de 8 gotas de almidón (Merck, ref: 5445). Esta mezcla se mantiene 30 minutos en un bote cerrado, a temperatura ambiente y en la oscuridad hasta que la reacción de oxidación-reducción tiene lugar de forma completa. A continuación, se lleva a cabo la valoración con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0.05 M (24.8 g/L), cuyo punto final se alcanza cuando la solución se vuelve transparente.

La concentración de peróxido de hidrógeno presente en la muestra (**ecuación 3.4**), se determina teniendo en cuenta que el número de equivalentes de peróxido de hidrógeno presente en la disolución es igual, en el punto de equivalencia al número de equivalentes de tiosulfato gastado en la valoración:

$$\begin{aligned}
 n^{\circ} \text{ equivalentes } (H_2O_2) &= n^{\circ} \text{ equivalentes } (S_2O_3^{2-}) \\
 N_{H_2O_2} \times V_{muestra} &= N_{S_2O_3^{2-}} \times V_{valorante} \quad PM_{H_2O_2} \times n^{\circ} e^- \times V_{muestra} = M_{S_2O_3^{2-}} \times n^{\circ} e^- \times V_{valorante} \\
 M_{H_2O_2} &= M_{S_2O_3^{2-}} \times \frac{V_{valorante}}{V_{muestra}} \quad PC_{H_2O_2} = 0.05 \times \frac{V_{valorante}}{V_{muestra}} \times 34 \text{ g / mol} \\
 C_{H_2O_2} \text{ (mg / L)} &= 1700 \times \frac{V_{valorante}}{V_{muestra}} \tag{3.4}
 \end{aligned}$$

La comprobación del buen estado de las disoluciones empleadas en este método se lleva a cabo mediante la valoración de una disolución patrón de  $H_2O_2$  a una concentración de 10 mM. Por otro lado, este método analítico no se recomienda para concentraciones de peróxido de hidrógeno inferiores a 50 mg/L debido a que las interferencias provocadas por el ión  $Fe^{3+}$  y especialmente el oxígeno disuelto presentes en las muestras pueden ser considerables (ambas especies pueden oxidar al ión yoduro).

En el caso en el que la concentración esperada de peróxido de hidrógeno sea inferior a 50 mg/L se emplean las tiras de “Merckoquant” (Merck Cat. No. 1.10011.0001) para su medida en las muestras recién tomadas.

### **3.2.7 Método de adición de Catalasa para la eliminación del peróxido de hidrógeno**

#### Fundamento teórico

La eliminación del peróxido de hidrógeno presente en las muestras pre-tratadas mediante fotocatalisis solar, se hace necesaria no sólo desde el punto de vista de la detención de la reacción Fenton que tiene lugar en la oscuridad, sino también para llevar a cabo los análisis de toxicidad, biodegradabilidad y DQO con una alta fiabilidad. Por un lado el  $H_2O_2$  interfiere en las medidas de DQO llevadas a cabo mediante kits de Merck (**epígrafe 3.2.4**), y por el otro, la presencia de este oxidante aumenta la toxicidad y disminuye la biodegradabilidad de la muestra enmascarando el comportamiento real de la mezcla parcialmente tratada.

El método de adición de Catalasa emplea catalasa de hígado de bovino (Sigma-Aldrich 2300 unidades/mg), que es una enzima capaz de neutralizar formas tóxicas derivadas del oxígeno (como el  $H_2O_2$ ), que se forman en los ambientes acuosos que contienen oxígeno disuelto, como el citoplasma de las células. La catalasa convierte el peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno molecular [Marín Galvín, 1999]. Una unidad de

catalasa descompone 1.0  $\mu\text{mol}$  de peróxido de hidrógeno por minuto a pH 7 y a 25° C aproximadamente.

### Procedimiento

En primer lugar se prepara una disolución de catalasa a una concentración de 0.1 g/L con agua ultra pura (Milli-Q). La preparación de esta disolución debe realizarse cada dos días de forma que se mantenga la actividad de la catalasa. Además, esta enzima se inactiva a pH por encima de 8 y por debajo de 5, con lo que las muestras a las que se pretende añadir catalasa deben de ser previamente neutralizadas a un pH entre 6 y 7.

Normalmente se añade unas tres veces más catalasa de la necesaria para eliminar el peróxido de hidrógeno presente en las muestras y garantizar una actividad satisfactoria. Para ello se establece una adición de 0.5 mL de la disolución de catalasa a unos 25 mL de muestra y un tiempo de reacción de 10 minutos, para eliminar una concentración de 20 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Como parámetro de control que permite establecer el buen funcionamiento de este método se comprueba la eliminación de peróxido de hidrógeno mediante la medida de su concentración en alguna de las muestras con las tiras de Merck (0-5 mg/L de rango). Por otro lado, y para demostrar que la catalasa añadida no introduce interferencias importantes en la medida de COD, se han analizado de nuevo algunas muestras una vez eliminado el  $\text{H}_2\text{O}_2$  de las mismas. Se comprueba que la variación con respecto al valor original nunca es superior al 2%.

### **3.2.8 Determinación del hierro en disolución mediante método espectrofotométrico (ISO 6332)**

#### Fundamento teórico

El ión ferroso interviene como catalizador en la oxidación en fase homogénea con  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , de las aguas residuales conteniendo plaguicidas u otras sustancias no biodegradables y/o tóxicas. Tal y como se explicará en el apartado correspondiente al procedimiento experimental, la presencia de  $\text{Fe}^{2+}$  es sumamente importante en la correcta consecución de la degradación por foto-Fenton de los contaminantes. Un pH

---

superior a 3 y la presencia de iones fosfato (cianuros o nitritos) provocan la precipitación del mismo una vez oxidado a  $\text{Fe}^{3+}$  en forma de hidróxido férrico y fosfato férrico (cianato o nitrito), respectivamente. Según estas consideraciones, la determinación de la cantidad de hierro en forma de  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$  según el estado en que se encuentre la reacción fotocatalítica, resulta imprescindible para asegurar el correcto funcionamiento del tratamiento mediante foto-Fenton.

El ión ferroso disuelto forma un complejo de color rojo con tres moléculas de 1,10-fenantrolina. La formación de este complejo se da en un intervalo de pH comprendido entre 2 y 9, aunque éste es suficientemente amplio para asegurar la formación cuantitativa del complejo es necesario mantener un pH entre 3 y 3.5, con lo que la medida se lleva a cabo en una solución tampón (ácido acético/acetato). La absorbancia del complejo  $\text{Fe}^{2+}$  con 1,10-fenantrolina medida a 510 nm es proporcional a la concentración de ión ferroso.

La presencia de otros agentes oxidantes (como el peróxido de hidrógeno) en solución interfieren en este método analítico, puesto que oxidan al ión ferroso a férrico, el cual no forma complejo con la fenantrolina. Por otro lado, existen diversos metales pesados que forman complejos también con la fenantrolina, como son  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , y otros que precipitan con ella:  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Además el color que pueden presentar las muestras procedentes del foto-Fenton supone también una interferencia importante a tener en cuenta, ya que se trata de un método espectrofotométrico. Existen publicados diferentes procedimientos que se aplican para la eliminación de estas interferencias [APHA, 1998]. En este trabajo de investigación las principales interferencias que se encuentran son las debidas al color de la muestra y al peróxido de hidrógeno.

Debido a la presencia de peróxido de hidrógeno en el tratamiento con foto-Fenton el ión ferroso se oxida rápidamente a férrico, con lo que en la mayoría de las muestras se mide hierro total al reducir todo el  $\text{Fe}^{3+}$  en solución a  $\text{Fe}^{2+}$  mediante la adición de ácido ascórbico. De esta forma es posible comprobar si la cantidad de catalizador añadida al inicio del proceso se mantiene constante durante el mismo, o si por el contrario está disminuyendo debido a su precipitación.

---

### Procedimiento

Para la medida del ión  $\text{Fe}^{2+}$ , se toman 4 mL de muestra previamente filtrada a través de un filtro de PTFE con un tamaño de poro de 0,22  $\mu\text{m}$  (Millipore Millex<sup>®</sup> GN), y se añade 1 mL de solución 1,10-fenantrolina (1 g/L) y 1 mL de solución tampón (250 g/L de acetato amónico y 700 mL/L de ácido acético en agua destilada). Después de 1 minuto se mide la absorbancia a una longitud de onda de 510 nm y cubeta de un 1 cm de paso de luz en un espectrofotómetro (Unicam-II). En el caso en el que las muestras no estén coloreadas, se hace el cero del equipo poniendo agua destilada en la posición de la muestra y aire en la referencia, y las muestras se miden siempre con aire como referencia. Sin embargo, cuando la muestra está coloreada, el cero se hace colocando agua destilada en la posición de la muestra y de la referencia, y para la medida de la muestra se introduce en la referencia una segunda cubeta que contenga una solución formada por los 4 mL de muestra filtrada, 1 mL de solución tampón y 1 mL de agua destilada (en lugar de fenantrolina).

En cuanto a la medida de hierro total, se añade a la mezcla (muestra filtrada, fenantrolina y solución tampón) una espátula de ácido ascórbico de forma que el ión férrico se reduzca a ión ferroso y se pueda medir la absorbancia del complejo  $\text{Fe}^{2+}$ -fenantrolina a 510 nm. Este mismo procedimiento se aplica al blanco que se coloca en la posición de referencia cuando las muestras son coloreadas. Consecuentemente, la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  presente en la muestra se puede obtener por diferencia entre el hierro total y el  $\text{Fe}^{2+}$ .

A partir de los datos de absorbancia obtenidos en el espectrofotómetro se calcula la concentración de hierro utilizando una recta de calibración externa realizada para un rango de concentraciones de 0 a 10 mg/L de ión ferroso (**ecuación 3.5**). Si la concentración esperada de hierro total o  $\text{Fe}^{2+}$  es superior a 10 mg/L se efectúa la correspondiente dilución de la muestra.

$$C_{\text{Fe}^{2+}} \text{ (mg / L)} = (7.15 \times \text{Absorbancia} - 0.036) \times \text{factor dilución} \quad (3.5)$$
$$R^2 = 0.9986$$

El buen funcionamiento del espectrofotómetro así como la buena calidad de las disoluciones empleadas, se demuestra mediante la medida de la primera muestra justo después de la adición del catalizador ( $\text{Fe}^{2+}$ ) y una vez bien homogeneizada. Si el pH se

---

encuentra por debajo de 3 la concentración de ión ferroso resultante debe de corresponderse exactamente con la que teóricamente se ha añadido al reactor, puesto que el volumen del mismo es conocido.

Por otro lado, es muy importante tener en cuenta que la medida de ión ferroso debe de realizarse inmediatamente después de tomar la muestra, ya que al proceder de un experimento de foto-Fenton, el peróxido de hidrógeno presente en la muestra oxidará todo el  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ , con lo que el equilibrio que había entre ambas especies iónicas en el reactor se verá afectado. Sin embargo, si la intención del analista es medir el hierro total para comprobar que no se han producido pérdidas de catalizador a lo largo del tratamiento, no será necesario realizar la medida inmediatamente.

### **3.2.9 Medida de la radiación UV**

#### Fundamento teórico

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 la que no sufre interacciones al atravesar la masa atmosférica. Y la radiación difusa es la que llega al nivel del suelo con una dirección distinta a la de la directa debido a los procesos de absorción y dispersión de luz que tienen lugar a su paso por la atmósfera.

De toda la radiación que incide sobre la superficie terrestre, la densidad superficial de energía radiante está formada por un 7.8% de ultravioleta, un 47.3% de visible y un 44.9% de infrarroja. Por lo tanto, 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, 2002]. 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.





**Figura 3.2.** Fotografía del radiómetro de UV global empleado en los ensayos realizados en la Plataforma Solar de Almería.

El estudio del rendimiento de los procesos de fotocatalisis solar se puede realizar mediante el análisis de la degradación del compuesto que se desea eliminar del agua en función del tiempo transcurrido y la radiación incidente sobre el reactor. El tiempo experimental no es una buena variable para el cálculo de la eficiencia y velocidades cinéticas de los procesos fotocatalíticos, ya 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. Sin embargo, existe la posibilidad de tener en cuenta la radiación total (directa y difusa) que incide sobre el reactor desde cualquier dirección a lo largo de cada experimento. Se trata de una aproximación que integra la densidad de energía radiante del espectro solar útil para la fotocatalisis solar [Malato y cols., 2000a].

El equipo utilizado en esta tesis doctoral para la medida de la radiación UV global es el radiómetro KIPP&ZONEN, modelo CUV3, con una sensibilidad de  $264 \text{ mV/W}\cdot\text{m}^2$  que se encuentra montado en una plataforma inclinada el mismo ángulo que los captadores cilindro parabólicos (CPC,  $37^\circ$ ). Este radiómetro proporciona datos en términos de radiación incidente,  $W_{UV}/\text{m}^2$  para longitudes de onda inferiores a 400 nm. 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. En la **figura 3.2** se muestra una fotografía del radiómetro empleado en esta tesis doctoral.

### Procedimiento

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 (presencia de nubes).

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 ( $UV_G = W_{UV} \text{ m}^{-2}$ ) 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 (**ecuación 3.6**):

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_r}{V_t}; \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (3.6)$$

Donde  $t_n$  es el tiempo experimental de cada muestra y  $Q_{UV,n}$  es la energía acumulada (por unidad de volumen, kJ/L) incidente en el reactor para cada muestra tomada durante el experimento.

En ocasiones, resulta más útil representar los resultados de degradación obtenidos durante los procesos fotocatalíticos solares frente al tiempo de iluminación ( $t_{30W}$ ), en lugar de en términos de  $Q_{UV,n}$  (energía acumulada). Para este propósito puede asumirse que la radiación UV solar media en un día perfectamente soleado durante 2 horas alrededor del mediodía es aproximadamente de  $30 \text{ W}_{UV}/\text{m}^2$ . La expresión que permite calcular el tiempo de iluminación viene dada por la **ecuación 3.7**.

$$t_{30W,n} = t_{30W,n-1} + \Delta t_n \frac{UV}{30} \frac{V_i}{V_T}; \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (3.7)$$

Donde  $t_n$  es el tiempo experimental para cada muestra, UV es la radiación solar ultravioleta media medida durante  $\Delta t_n$ ,  $t_{30W}$  es el tiempo de iluminación normalizado,  $V_i$  es el volumen del reactor iluminado y  $V_T$  el volumen total del fotorreactor.

Todos los resultados obtenidos en esta tesis han sido graficados en función del tiempo de iluminación y no de la energía acumulada.

### ***3.2.10 Medida de los sólidos totales en suspensión (STS) (American Standard Methods)***

#### Fundamento teórico

La determinación de los sólidos totales en suspensión (STS, ó TSS que son las siglas en inglés), se ha empleado en la investigación desarrollada para esta tesis doctoral con el objetivo de determinar el momento en el que los fangos activos inoculados en el reactor biológico aerobio se han fijado totalmente en los soportes de polipropileno. Una vez que el valor de STS es cero se puede asegurar que se dispone de un reactor de lecho fijo con la biomasa totalmente soportada.

Los “sólidos totales” es el término empleado para la materia residual que permanece en el recipiente después de haber evaporado totalmente la muestra y de secar la materia en un horno a una temperatura previamente definida. Los sólidos totales engloban a los “sólidos totales en suspensión”, que se define como la porción de sólidos totales que quedan retenidos en un filtro. Estos residuos secados a una temperatura entre 103 y 105° C deben retener no sólo el agua procedente de la cristalización sino también algo del agua que mecánicamente se ha ocluido en los sólidos. En este análisis, la pérdida de materia orgánica por volatilización suele ser insignificante.

La muestra bien homogeneizada se evapora en un filtro previamente secado en un horno hasta obtener un peso constante. El aumento en el peso del filtro con respecto a su peso una vez secado, representa los sólidos totales en suspensión. Las interferencias que se pueden detectar en este método provienen de muestras que contengan una alta concentración de calcio, magnesio, cloruro y/o sulfato, ya que son especies higroscópicas que requieren un tiempo de secado más prolongado y un rápido pesado del filtro. Además, una cantidad de residuo excesiva en el filtro puede formar una costra que atrape fácilmente el agua, con lo que se debe de establecer un límite de muestra de forma que el residuo obtenido no sea mayor de 200 mg.

### Procedimiento

En primer lugar se preparan los filtros lavándolos con agua destilada y secándolos en el horno a una temperatura entre 103 y 105° C durante una hora. Los filtros empleados tienen un tamaño de poro de 1.2 µm y están formados por una mezcla biológicamente inerte de acetato de celulosa y de nitrato (MF-Millipore Membrane Filter, 1.2 µm y 47 mm, ref: RAWP04700). Una vez secados se almacenan en un desecador y se pesan justo antes de ser utilizados.

Se escoge un volumen de muestra a filtrar que vaya a dar lugar a un residuo que pese entre 2.5 y 200 mg. Se toma el volumen elegido de la muestra perfectamente homogeneizada y se hace pasar a través del filtro previamente secado y pesado. El filtrado se lleva a cabo en un sistema a vacío con un matraz kitasatos. Se evapora y se seca la muestra retenida sobre el filtro en la estufa, de nuevo a una temperatura entre 103 y 105° C durante al menos 2 horas. A continuación el filtro con la materia seca se deja enfriar en un desecador y se pesa. Este proceso de secado, enfriado y pesado se repite hasta que el peso obtenido sea constante o se obtenga una variación inferior al 4% con respecto al peso anterior. La **ecuación 3.8** permite realizar el cálculo de los sólidos totales en suspensión a partir del peso del filtro vacío y con el residuo:

$$\text{sólidos totales en suspensión (mg / L)} = \frac{(A - B) \times 1000}{\text{volumen muestra, mL}} \quad (3.8)$$

A = peso del filtro + residuo seco (mg)

B = peso del filtro seco (mg)

El control de calidad de este método analítico se lleva a cabo mediante el estudio de los sólidos totales en suspensión por triplicado para cada una de las muestras.

### **3.3 Ensayos de toxicidad aguda**

En la actualidad existen diversos ensayos de laboratorio para la determinación experimental de la biotoxicidad aguda de una muestra determinada. La respuesta biológica de ciertos organismos expuestos a dicha muestra, permite tomar decisiones acerca del vertido apropiado o no de un efluente, así como las consecuencias que podría tener no sólo sobre la población humana, sino sobre algunos de los parámetros de calidad del medio ambiente. Sin embargo, los ensayos de toxicidad no proporcionan una respuesta absoluta al riesgo que un efluente en particular puede suponer para la

---

---

población humana. Es decir, una escasa toxicidad sobre peces u otros animales de laboratorio no implica que también lo sea para el ser humano.

Diversas correlaciones sobre la toxicidad en diferentes especies han sido anteriormente descritas, pero aún así no es fácil extrapolar los resultados obtenidos de unas especies a otras, o utilizarlos para hacer predicciones sobre los efectos dañinos que un efluente podría tener sobre el ser humano y el medio ambiente [Hodson y cols., 1985]. De acuerdo con varios autores, la mejor forma de evaluar correctamente la biotoxicidad de un agua residual es mediante el uso de cuatro organismos diferentes, en primer lugar se utiliza el ensayo basado en la inhibición de la luminiscencia emitida por la bacteria *Vibrio fischeri*, después un ensayo basado en la movilidad del crustáceo *Daphnia magna*, a continuación un alga conocida como *Selenastrum capricornutum*, y por último se lleva a cabo el bio-ensayo con un pez (la trucha arco iris) [Blaise y cols., 1985].

Sin embargo, en la mayoría de los casos, la evaluación final de la biotoxicidad, por razones prácticas y económicas, se basa en un solo ensayo de laboratorio, usando un único organismo, lo que permite comparar los valores de toxicidad para diversas muestras, compuestos o efluentes. El ensayo de toxicidad que se use debe ser, por lo tanto, representativo, rápido y barato.

De todos los ensayos de toxicidad aguda disponibles en el mercado, el basado en la inhibición de la luminiscencia emitida por la bacteria *Vibrio fischeri*, es el ensayo que ha mostrado mayor sensibilidad y correlación con los resultados obtenidos en peces y en *Daphnia*, siendo desde 1984 una de las pruebas recomendadas por la EPA (Environmental Protection Agency de EEUU), junto con pruebas en dáfnidos, en la evaluación de la toxicidad aguda de muestras de agua [García, 2004]. Por esto y porque cumple perfectamente las condiciones establecidas por otros autores para una correcta comparación entre toxicidades de diversas muestras, es el método seleccionado para caracterizar la toxicidad aguda correspondiente a los contaminantes y a las aguas residuales estudiados en este trabajo de investigación.

Por otro lado, y desde un punto de vista más práctico, estos resultados de toxicidad aguda por *Vibrio fischeri*, también se han comparado, en esta tesis doctoral, con la toxicidad obtenida sobre fangos activados procedentes de una EDAR después de una rápida exposición al efluente en estudio. Para ello se han llevado a cabo ensayos de

respirometría con los que se ha conseguido una aproximación más real a los valores de toxicidad que provocaría el vertido de ciertos efluentes (parcialmente tratados por un POA) sobre un tratamiento biológico aerobio convencional.

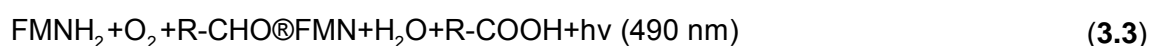
### **3.3.1 Ensayo basado en la bioluminiscencia de la bacteria marina *Vibrio fischeri* (Biofix® Lumi) (UNE\_EN\_ISO-11348\_1998)**

#### Fundamento teórico

Este bioensayo examina la toxicidad aguda de muestras medioambientales y compuestos puros basándose en la reducción de la bioluminiscencia natural de la bacteria marina *Vibrio fischeri* (*Photobacterium phosphoreum*, NRRL B-11177) en presencia de agentes contaminantes. La toxicidad se expresa como la concentración de agente que produce la reducción del 50% de la luminiscencia inicial ( $EC_{50}$ ) [Onorati y cols., 2004] para contaminantes puros, y como porcentaje de inhibición de la emisión de luz para el análisis de aguas residuales.

*Vibrio fischeri* es una bacteria gram negativa, anaerobia facultativa, de la familia *Vibrionaceae* cuya característica más representativa es la bioluminiscencia (producción de luz por parte de ciertos organismos vivos). Es importante destacar la estabilidad en la emisión de luz así como la gran sensibilidad que presenta a una amplia variedad de sustancias tóxicas. Las especies pertenecientes a esta familia se encuentran en ambientes marinos y de agua dulce, en asociación simbiótica con otros organismos, como por ejemplo peces teleósteos que viven en las zonas más profundas del mar [Bauman y cols., 1980].

Las reacciones de emisión de luz en la mayoría de las bacterias involucran la oxidación de riboflavin fosfato reducido (FMNH) en una larga cadena de un aldehído con emisión de luz verde-azulada,  $\lambda_{\text{max}} = 490\text{-}505$  nm [Lin y cols., 1993]. La reacción en conjunto se muestra a continuación (**reacción 3.3**):



Dicha reacción está catalizada por la enzima luciferasa bacteriana, una heterodimérica ( $\alpha\beta$ ) flavin monooxigenasa. Flavin mononucleótido, FMN, junto con flavin adenin dinucleótido, FAD, son las dos coenzimas que se derivan de la riboflavina

---

---

(vitamina B<sub>2</sub>). De la reacción anterior queda puesto de manifiesto que, en una bacteria luminosa, la forma reducida de FMN (FMNH<sub>2</sub>) es un componente esencial de la reacción de luminiscencia [Strehler y cols., 1954; Inouye, 1994] y FMNH<sub>2</sub> puede ser suministrada in vivo por NAD(P)H y FMN mediante la siguiente reacción enzimática [McElroy y cols., 1953; Inouye, 1994], catalizada por flavin reductasa (**reacción 3.4**).



FMNH<sub>2</sub> es oxidado rápidamente por el oxígeno molecular para dar peróxido de hidrógeno y FMN [Gibson y cols., 1965; Walsh, 1978; Inouye, 1994], según el siguiente esquema: flavin reductasa es una flavoproteína que contiene un mol de FMN como grupo prostético por mol de enzima. Cuando NADH se une a la flavin reductasa, dos hidrógenos son transferidos por una reacción enzimática a FMN para dar FMNH<sub>2</sub>, que se disocia inmediatamente de la enzima. Bajo condiciones aeróbicas, FMNH<sub>2</sub> es rápidamente oxidado no enzimáticamente por oxígeno molecular para dar peróxido de hidrógeno y FMN, que se une a la apoenzima.

Sin embargo, en bacterias luminosas, el FMNH<sub>2</sub> libre es utilizado para la reacción de luminiscencia. Luciferasa bacteriana cataliza la reacción de producción de la luz utilizando el citado FMNH<sub>2</sub>, oxígeno molecular y un aldehído alifático [Cormier y Strehler, 1953; Inouye, 1994].

La reacción de bioluminiscencia bacteriana está ligada al sistema de transporte de electrones en la respiración celular y es indicativa del estado metabólico de la célula, de modo que una disminución de la bioluminiscencia indica la disminución de la respiración celular. Los contaminantes físicos, químicos y biológicos afectan a la respiración celular alterando el porcentaje de síntesis de proteínas y lípidos y modificando por tanto el nivel de emisión de luminiscencia.

Las posibles interferencias que se pueden encontrar en la medida de la toxicidad aguda mediante este método se resumen a continuación:

- a) Las sustancias insolubles, débilmente solubles o volátiles, así como las sustancias que reaccionen con la suspensión de ensayo, o alteren su estado durante el período de ensayo pueden afectar al resultado o empeorar la reproducibilidad de los resultados del mismo.
- b) Pueden producirse pérdidas de luminiscencia provocadas por la adsorción o la dispersión de la luz en caso de aguas fuertemente coloreadas o turbias. Para evitar esto se diluyen y filtran las muestras previamente a su análisis.
- c) Las concentraciones de sal en la muestra inicial superiores a 35 g/L de NaCl, o los contenidos de otros compuestos que produzcan una osmolaridad equivalente, pueden conducir a efectos hiperosmóticos. La concentración resultante en las muestras de ensayo no debe exceder la osmolaridad de una solución de NaCl de 35 g/L.

### Procedimiento

Las suspensiones de bacterias utilizadas para las medidas de toxicidad se preparan a partir de reactivos liofilizados comerciales que pueden conservarse en un congelador entre -18° C y -20° C. Las bacterias comienzan a emitir luz inmediatamente después de su reconstitución y están dispuestas para su utilización en el ensayo. En este trabajo de investigación se han empleado “kits” comercialmente conocidos como BioFix®Lumi “Multi-shot” bacterias luminiscentes para 200 determinaciones de Macherey-Nagel (referencia: 945 007), que incluye la solución reconstituyente. Cada “kit” de bacterias incluye un certificado de calidad en conformidad con la UNE\_EN\_ISO 11348-3.

El Luminómetro empleado para la medida de la bioluminiscencia emitida por las bacterias es conocido comercialmente como Biofix®Lumi-10 (Macherey-Nagel), que dispone de un detector “Ultra Fast Single Photon Counter” (Contador ultra rápido de fotones), con un rango espectral de 380 a 630 nm. La señal detectada es registrada bien como unidades relativas de luz (RLU) o bien como porcentaje de inhibición (%I), dependiendo del método de medida escogido en el equipo. En la **figura 3.3** se muestra una fotografía de este equipo junto con las disoluciones reconstituyente y salina, así como un termoblock (Selecta), que mantiene la temperatura de las suspensiones bacterianas a 15° C durante el ensayo.

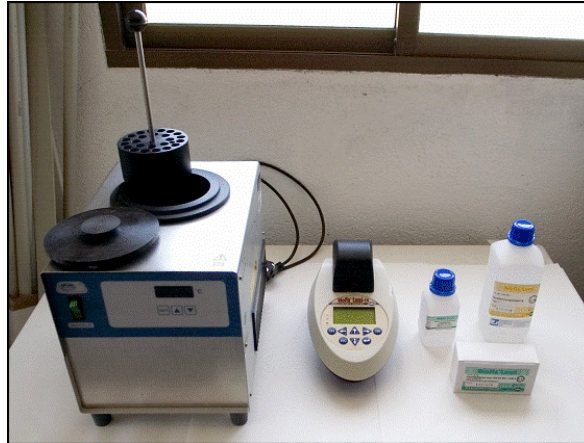
El tratamiento de las muestras previo a su análisis requiere en primer lugar la eliminación de sólidos en suspensión mediante su filtración a través de un filtro de PTFE

---



---

con un tamaño de poro de 0.22  $\mu\text{m}$  (Millipore Millex<sup>®</sup> GN), y en el caso de proceder de experimentos de foto-Fenton, es necesario eliminar el peróxido de hidrógeno que pueda quedar en la muestra mediante el método de la Catalasa explicado en la **sección 3.2.7**. Las muestras que sean coloreadas deben ser diluidas hasta reducir el color.



**Figura 3.3.** Termoblock, Luminómetro Biofix<sup>®</sup>Lumi-10, kit BioFix<sup>®</sup>Lumi “Multi-shot” (solución reconstituyente, viales de bacteria liofilizada y solución salina 2%).

En primer lugar es necesario medir el pH de las muestras, si éste está comprendido entre 6 y 8.5, normalmente no es necesario ningún ajuste de pH, ya que éste siempre es susceptible de modificar la naturaleza de la muestra. Pero si resulta necesario, se ajusta el pH a  $7.0 \pm 0.2$ , añadiendo ácido clorhídrico (0.1 o 1 N), o hidróxido sódico (0.1 o 1 N). Se selecciona la concentración del ácido clorhídrico o del hidróxido sódico para limitar el volumen añadido a la muestra, de forma que no represente más del 5% del volumen total. Una vez que el pH es neutro se ajusta la salinidad de las muestras al 2% (p/v) mediante la adición de solución salina de Macherey-Nagel (ref: 945601, 1 parte por cada 10 partes de muestra).

A continuación se procede a la reconstitución de las bacterias liofilizadas adicionando 11 mL de solución reconstituyente (referencia: 945 007) previamente atemperada a 4° C, manteniéndola en el frigorífico durante 30 minutos. Al cabo de este tiempo se reparten los 11 mL de suspensión bacteriana en varios viales y se colocan en el interior del temoblock que los mantiene a 15° C durante otros 20-30 minutos. Las bacterias una vez regeneradas permanecen activas durante un margen de tres a cuatro horas y no pueden volver a congelarse.

El control de la temperatura en la ejecución de este bioensayo es esencial, debido a su influencia sobre la emisión natural de luz por la bacteria. Estudios realizados en este sentido, han demostrado que se produce una variación de un 10% en la intensidad de luz emitida, por cada ° C de variación en la temperatura de incubación [Ribo y cols.,1987].

La medida de la toxicidad aguda para efluentes procedentes de un pre-tratamiento con Procesos de oxidación Avanzada o de la salida del tratamiento biológico aerobio, se refleja en forma de porcentaje de inhibición de la actividad bioluminiscente de la bacteria después de 5, 15 y 30 minutos de exposición. Para ello se emplea el método "BioTox-B" del equipo Biofix® Lumi-10, que realiza una medición inicial y final (después del tiempo de incubación) de la intensidad de luz emitida. Con este método, se añaden 500 µL de suspensión bacteriana en cada vial y después de 10 minutos de estabilización (siempre a 15° C), se realiza la medida de luminiscencia inicial, una vez finalizada ésta se añaden 500 µL de la muestra y se espera el tiempo de incubación requerido (5, 15 o 30 minutos). Inmediatamente después de realizar la medida final de intensidad de luz (pasado el tiempo de incubación), el equipo da el valor del porcentaje de inhibición correspondiente a esa muestra.

En cuanto a la medida de la concentración efectiva de compuesto puro que produce la reducción del 50% de la actividad bioluminiscente de la bacteria *Vibrio fischeri*, se determina mediante el método "RLU" que da los valores de luminiscencia netos en forma de unidades relativas de luz.

El procedimiento a seguir en este caso es similar al método "BioTox-B", en este caso la luminiscencia inicial de cada vial se designa como la intensidad inicial  $I_0$ . Inmediatamente después de finalizar esta lectura, se adiciona a cada suspensión de bacterias, 500 µL de diferentes diluciones de una solución inicial del contaminante cuyo  $EC_{50}$  se quiere determinar. Estas muestras incubadas se mantienen a 15° C durante un tiempo de exposición de 30 minutos. Finalizado este período, se procede de nuevo a la lectura de la intensidad luminiscente, designada como  $I_{30}$ .

En ambos métodos se lleva a cabo durante el ensayo, una evaluación de la viabilidad de las bacterias una vez regeneradas. Para ello se prepara un control con igual cantidad de suspensión bacteriana pero al que se le añaden 500 µL de solución salina al 2% en lugar de una muestra (se le conoce también como blanco).

Para el tratamiento de los datos se determina en primer lugar el factor de corrección (valor  $f_{kt}$ ) a partir de la intensidad de luminiscencia medida (en RLU) utilizando la **ecuación 3.9**. Este factor sirve para corregir los valores iniciales  $I_0$  de todas las muestras de ensayo, antes de que puedan utilizarse como valores de referencia para la determinación de la disminución de luminiscencia provocada por la muestra.

$$f_{kt} = \frac{I_{kt}}{I_{k0}} \quad (t = 30 \text{ min}) \quad (3.9)$$

Donde  $f_{kt}$  es el factor de corrección para el tiempo de contacto de 30 minutos;  $I_{kt}$  es la intensidad de luminiscencia en el control tras un tiempo de contacto de 30 minutos en unidades de luminiscencia relativa (RLU); e  $I_{k0}$  es la intensidad de luminiscencia inicial en el control.

A partir de la **ecuación 3.9** se puede determinar el valor corregido ( $I_{ct}$ ) de la intensidad inicial emitida por las bacterias previamente a su exposición a las muestras conteniendo sustancias tóxicas (**ecuación 3.10**):

$$I_{ct} = I_0 \cdot f_{kt} \quad (3.10)$$

El efecto inhibitor de la muestra de ensayo se calcula entonces a partir de la **ecuación 3.11**:

$$H_t = \frac{I_{ct} - I_{Tt}}{I_{ct}} \times 100 \quad (3.11)$$

Donde  $H_t$  es el efecto inhibitor en tanto por ciento de la muestra de ensayo tras un tiempo de contacto de 30 minutos; e  $I_{Tt}$  es la intensidad de luminiscencia de la muestra de ensayo tras el tiempo de exposición de 30 minutos, en unidades de luminiscencia relativa.

A continuación, se calcula el efecto inhibitor medio ( $H_t$ ) para cada una de las diluciones preparadas del contaminante cuyo  $EC_{50}$  se quiere determinar. Todas las muestras se analizan por duplicado.

Sin embargo, es necesario tener en cuenta que para el caso especial del equipo empleado en esta tesis doctoral (Biofix®Lumi-10), existe la posibilidad de obtener directamente los valores del efecto inhibitor o porcentaje de inhibición ( $H_t$ ) utilizando el método de análisis anteriormente comentado: BioTox-B. De esta forma, y para cada una de las diluciones del contaminante en estudio, se obtiene directamente del equipo el valor de  $H_t$  sin necesidad de aplicar ningún factor de corrección.

Para la evaluación de las relaciones concentración/efecto, y la determinación del valor de  $EC_{50}$  correspondiente a un contaminante determinado, es necesario calcular para cada nivel de dilución el valor de gamma ( $\Gamma$ ) (**ecuación 3.12**), que se define como la relación entre la pérdida de emisión de luz inicial y la emitida tras un período de exposición, para una concentración específica de sustancias tóxicas.

$$\Gamma_t = \frac{\overline{H_t}}{100 - \overline{H_t}} \quad (3.12)$$

La relación entre “ $\Gamma$ ” y la concentración del contaminante puede ser expresada en forma de ecuación lineal (**ecuación 3.13**). Dicha ecuación permite determinar el valor de concentración correspondiente a una inhibición determinada. Para el caso de la concentración efectiva que inhibe al 50% de la actividad bioluminiscente de la bacteria ( $EC_{50}$ ), el valor de  $\Gamma$  es 1.

$$\text{Log } C = b \times \log \Gamma + \log a \quad (3.13)$$

Se calcula, pues, por el método de mínimos cuadrados, el valor de  $EC_{50}$  para cada contaminante, mediante la sustitución en la **ecuación 3.13** del valor  $\Gamma = 1$ .

El control de la calidad de este método analítico se lleva a cabo mediante la evaluación de la sensibilidad de las bacterias reconstituidas para cada uno de los lotes recibidos. La toxicidad aguda correspondiente a una disolución de fenol ha sido medida con uno de los viales pertenecientes a cada “kit” utilizado. El valor de  $EC_{50}$  para *Vibrio fischeri* debe ser de 26 mg/L. Se toma también como sustancia de referencia el  $Zn^{2+}$  (en forma de sulfato de cinc heptahidratado), el cual en una concentración de 2.2 mg/L produce una inhibición comprendida entre el 20% y el 80%.

---

### **3.3.2 Ensayos de respirometría. Inhibición en fangos activos procedentes de una Estación Depuradora de Aguas Residuales**

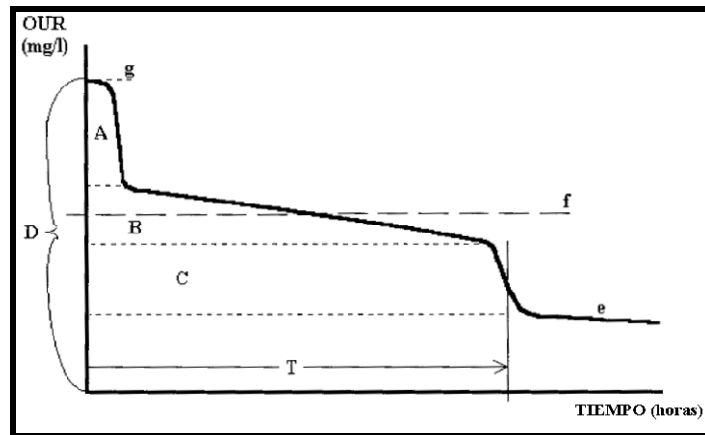
#### Fundamento teórico

La respirometría se define como la medida de la tasa de respiración (Oxygen Uptake Rate, OUR, en inglés) de una biomasa viva, y es un indicador de la actividad microbiológica presente en dicha biomasa. Desde el punto de vista de la eliminación de carbono orgánico y del ahorro energético, el tratamiento mediante fangos activados (procedentes de EDAR) mejor y más eficiente es el que establece que la velocidad de crecimiento de los organismos debe encontrarse en su valor máximo [Gould, 1950]. La demanda de oxígeno obtenida mediante el ensayo de respirometría se ha convertido en un excelente parámetro de control, puesto que ésta representa una medida directa de la viabilidad y correcta actividad de los microorganismos presentes en los fangos activos aerobios.

Además, puesto que la respirometría es una medida directa de la función primaria de un proceso basado en fangos activos, este ensayo resulta ser una muy buena herramienta para la medida de toxicidad aguda que provocaría en los fangos activos de una EDAR la entrada de diferentes tipos de aguas residuales industriales. Este ensayo permite determinar si un efluente industrial puede ser vertido a una EDAR sin riesgo de que se produzca un descenso importante en la actividad de la biomasa aerobia provocado por una alta toxicidad del mismo.

La actividad de una biomasa aerobia se ve afectada por una serie de variables que se detallan a continuación:

- a. Los tipos de microorganismos presentes.
- b. La viabilidad de las células o la concentración real de células vivas capaces de respirar.
- c. Cantidad de sustancias biodegradables o difícilmente biodegradables.
- d. La presencia de componentes tóxicos o inhibitorios de la actividad celular.
- e. La temperatura.
- f. La disponibilidad de suficiente cantidad de oxígeno molecular.



**Figura 3.4.** Variación de la tasa de respiración desde su valor máximo inicial hasta la fase de respiración endógena.

Los organismos activos presentes en la biomasa de un fango activo requieren el oxígeno molecular para mantener su crecimiento de forma continuada. Estos organismos utilizan el oxígeno para oxidar los compuestos orgánicos presente en el agua residual y proporcionar carbono orgánico para la síntesis de los compuestos necesarios para su reproducción. El respirómetro mide la tasa de utilización del oxígeno en el proceso de crecimiento, que está interrelacionado con la reducción de la Demanda Biológica de Oxígeno (DBO). Ambos procesos ocurren de forma concurrente y representan la tasa de eliminación del material carbónico en el tratamiento de las aguas residuales.

En la **figura 3.4** pueden observarse las diversas etapas que existen en la tasa de respiración. Después de una fase inicial en la que la tasa de uso del oxígeno es máxima y en la que se produce el crecimiento de los organismos y la eliminación del material orgánico, la tasa de respiración decrece en dos etapas diferentes: en la primera disminuye a una tasa intermedia una vez que todo el material biodegradable se ha consumido, y a continuación desciende a una fase de oxidación más lenta y relativamente constante, se trata de la fase de respiración endógena, que se corresponde con la auto digestión de los organismos.

Por otro lado, es posible extraer una gran cantidad de información a partir de la curva anterior:

- **Área A:** Esta área bajo la curva perteneciente a la primera etapa de la tasa de respiración, permite determinar la DBO procedente de los compuestos

---

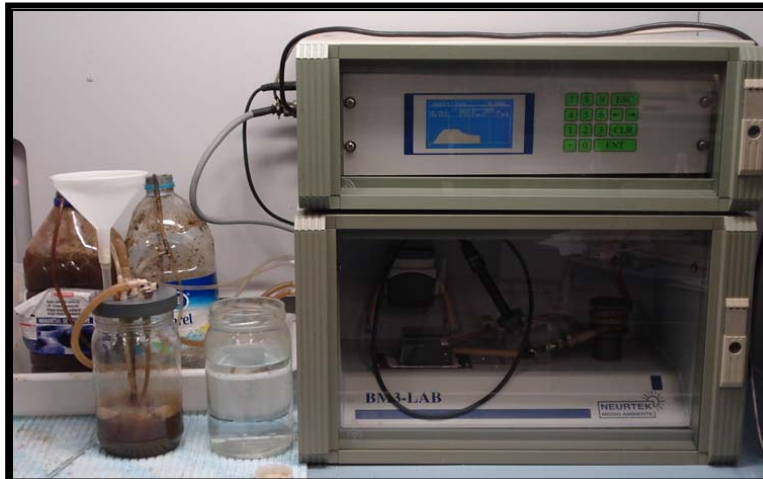
biodegradables presentes en el agua residual y que han sido oxidados por la biomasa.

- **Área B:** Esta área da la medida de la concentración de compuestos difícilmente biodegradables que han sido oxidados por la biomasa.
- **Área C:** Esta área muestra la cantidad de oxígeno que ha sido usado para convertir el nitrógeno procedente del amonio en nitrógeno oxidado (en forma de nitrato).
- **Área D** (el área total bajo la curva): Es el área bajo toda la curva que representa la demanda total de oxígeno por parte del agua residual. Es la cantidad total de oxígeno que debe de ser suministrada para que el fango activado complete el tratamiento.
- **Fracción e:** Representa a la tasa de respiración al final de la curva, cuanto al menos se ha tratado el 95% del carbono orgánico, es la tasa de respiración endógena. Esta razón es proporcional a la actividad de la biomasa.
- **Fracción f** (Viabilidad media): Es la tasa de respiración media perteneciente al período en el que la nitrificación y la eliminación de las sustancias difícilmente biodegradables ocurre.
- **Fracción g:** Es la máxima tasa de respiración observada al inicio del ciclo de respiración.
- **Tiempo T:** Es el tiempo necesario para alcanzar la tasa de respiración endógena, es por tanto, una medida directa del tiempo mínimo requerido para alcanzar al menos el 95% del tratamiento.

Los ensayos de respirometría se emplean en este trabajo de investigación con el objetivo de determinar la toxicidad aguda de un efluente pre-tratado mediante un POA, desde un punto de vista más práctico que en el caso de la medida de la inhibición de la actividad de la bacteria salina *Vibrio fischeri*, que presenta una sensibilidad más alta que los fangos activos procedentes de EDAR. En este caso, la respirometría da una indicación de lo tratable que es un efluente para una EDAR previamente a su vertido en la misma [Ellis y cols., 1996].

### Procedimiento

Los análisis de inhibición en fangos activos se llevaron a cabo en un respirómetro Neurtek BM3-LAB compuesto por un reactor biológico de 1 L de capacidad y una sonda de oxígeno WTW Cell-Ox (**figura 3.5**).



**Figura 3.5.** Respirómetro Neurtek BM3-LAB. Fangos activos procedentes de EDAR aireándose.

Estos ensayos se llevaron a cabo en la Universidad Politécnica de Valencia, Campus de Alcoy (Alicante), en el Departamento de Ingeniería Textil y Papelera. En primer lugar se tomaron 10 L de fangos activos concentrados de la Estación Depuradora de Aguas Residuales Municipal de Alcoy, se diluyeron a la mitad y se mantuvieron en aireación durante unas cuatro horas para asegurar su estabilización. Aquellos fangos que no fueron utilizados en el mismo día de su recogida, se alimentaron con alrededor de 0.5 g/L de acetato sódico para evitar que se redujera la actividad de la biomasa, y que por falta de alimento apareciera la fase de respiración endógena. En todo momento se mantuvo un aporte continuo de oxígeno, de forma que los fangos se encontraran en condiciones saturadas del mismo.

Puesto que todas las muestras en las que se midió el porcentaje de inhibición en fangos activos mediante respirometría procedieron de experimentos de degradación de plaguicidas individuales con foto-Fenton, todas tuvieron que ser neutralizadas a un pH entre 6.5 y 7.5. En este caso, y con objeto de ser lo más fielmente posible a la situación real, no se añadió Catalasa a las muestras para eliminar la mínima cantidad de peróxido de hidrógeno que pudiera permanecer en ellas, y por otro lado, los fangos activados fueron usados directamente de la EDAR sin ser adaptados previamente a los efluentes que iban a recibir.

Una vez estabilizados los fangos se añaden 500 mL de los mismos en el reactor, el cual mantiene las condiciones de saturación en oxígeno disuelto. A continuación, se



---

añade al sistema aproximadamente 1 g/L de acetato sódico que provoca el aumento de la tasa de respiración hasta su valor máximo ( $OUR_{max}$ ). Una vez que este valor sea constante (típicamente entre 300 y 500 mg O<sub>2</sub>/L·h, dependiendo de la actividad de la biomasa), se adicionan 250 mL de la muestra y el equipo registra la evolución de la tasa de respiración como respuesta de los fangos a ese efluente. Cuando la tasa de respiración vuelve a ser constante se toma ese valor como la  $OUR_f$ . No es conveniente dejar un tiempo de respuesta superior a 30 minutos puesto que lo que interesa medir es la toxicidad aguda en los fangos activados y no la velocidad de adaptación de los mismos al efluente vertido. El cálculo del porcentaje de inhibición se basa en la diferencia entre las tasas de respiración antes y después de la introducción de la muestra en el reactor, **ecuación 3.14**.

$$\% \text{ Inhibición} = \left( \frac{OUR_{max} - OUR_f}{OUR_{max}} \right) \times 100 \quad (3.14)$$

Puesto que el contaminante presente en la muestra y causante de la toxicidad aguda se encuentra en disolución acuosa, la adición de la muestra produce un efecto de dilución sobre los fangos activos que supone una reducción en la tasa de respiración. Debido a esto se efectúa el ensayo de respirometría también con un blanco consistente en la adición de 250 mL de agua destilada a los 500 mL de fangos activos. Esto produce una bajada de OUR que da lugar a un porcentaje de inhibición por dilución que se calcula aplicando la **ecuación 3.14**. El valor del % inhibición del blanco suele estar comprendido entre el 15 y el 20%. Teniendo en cuenta esto, los porcentajes de inhibición obtenidos para las diferentes muestras deben ser corregidos restando el valor de % inhibición correspondiente a la dilución. Es aconsejable realizar un blanco de respirometría al inicio de cada día, puesto que a medida que pasa el tiempo la actividad de la biomasa se va reduciendo, a pesar de que se vayan alimentando los fangos con acetato sódico y se mantengan condiciones de saturación de oxígeno.

El control de calidad tanto del método de medida de toxicidad aguda por respirometría, como del buen funcionamiento del equipo, se lleva a cabo mediante el análisis de una disolución de fenol de 40 mg/L de concentración, que debe producir aproximadamente un 21% de inhibición sobre los fangos activados procedentes de EDAR. Por otro lado, se comprueba periódicamente que la lectura proporcionada por la

sonda de oxígeno para los fangos en condiciones de saturación de oxígeno, se encuentre alrededor de 7-7.5 mg O<sub>2</sub>/L.

### **3.4 Análisis de la biodegradabilidad**

#### ***3.4.1 Métodos de estimación de la biodegradabilidad***

La biodegradación es el proceso por el que la destrucción de una sustancia química se lleva a cabo mediante la acción de organismos vivos. Los sistemas biológicos más significativos involucrados en los procesos de biodegradación, están formados principalmente por bacterias y hongos [Howard y cols., 1975; Alexander, 1994]. La concentración relativa de estas especies, la inducción de sus enzimas y su habilidad para aclimatarse una vez que han sido expuestas al compuesto químico, son susceptibles de variar considerablemente dependiendo de ciertos parámetros medioambientales como son la temperatura, la salinidad, el pH, la concentración de oxígeno, el potencial redox, la concentración y naturaleza de varios sustratos y nutrientes, y la presencia de metales pesados (toxicidad) [Howard and Banerjee, 1984]. Por lo tanto, el grado de biodegradabilidad de un agua residual o un compuesto químico, puede ser muy variable dependiendo del medio ambiente en el que ha sido vertido, tal y como se ha demostrado en publicaciones previas [Boethling y cols., 1995; Federle y cols., 1997]. Además, la biodegradabilidad en diferentes condiciones puede variar dependiendo de la estructura química del compuesto, por ejemplo, los compuestos con una estructura aromática y un grupo nitro normalmente son difícilmente biodegradables bajo condiciones aerobias, pero sin embargo, se reducen rápidamente a aminas bajo condiciones anaerobias.

En general, los sustituyentes aromáticos que son captadores de electrones aumentan la persistencia de la sustancia química, posiblemente debido a que a las enzimas les resulta más difícil atacar al anillo aromático, mientras que los grupos funcionales que son donadores de electrones (ácidos carboxílicos, fenoles, aminas), generalmente aumentan el grado de biodegradabilidad del compuesto.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, existen tres modelos recomendados para la predicción de la biodegradabilidad de una amplia variedad de sustancias químicas orgánicas, teniendo en cuenta la estructura química de las mismas. Estos modelos han sido seleccionados porque están bien documentados, y porque han sido probados y validados para un número elevado de compuestos químicos.

---

a. **Modelo cualitativo basado en la subestructura (“Qualitative Substructure Model”)**

Este modelo ha sido desarrollado por Niemi y colaboradores (1987) usando una base de datos de Demandas Biológicas de Oxígeno (DBO) convertidas a tiempos de vida media, asumiendo, por ejemplo, que una DBO teórica del 50% o mayor obtenida para cinco días, tiene una vida media ( $t_{1/2}$ , tiempo necesario para que el 50% de la concentración inicial sea eliminada), de cinco días, y que una DBO teórica del 25% obtenida para diez días, tiene una vida media de 20 días. Usando estos datos, se identifican rasgos estructurales asociados a productos químicos que son biodegradables o persistentes. Si la sustancia química no presenta ninguna estructura no biodegradable, el compuesto se clasifica como persistente, pero si no presenta estructuras no biodegradables, y sí alguna biodegradable, la sustancia se clasifica como biodegradable. Los compuestos químicos que no disponen de ninguna de estos dos tipos de estructuras se consideran como inclasificables.

Teniendo en cuenta esto, los productos químicos persistentes presentan un  $t_{1/2}$  superior a 15 o 20 días. Mientras que aquellos que son biodegradables tienen un  $t_{1/2}$  inferior a 15 o 17 días (**tabla 3.5**).

b. **Programa de probabilidad de biodegradabilidad (“Biodegradability Probability Program”)**

Este modelo originalmente fue desarrollado por Howard y colaboradores en 1992. Con él se obtuvieron mediante regresión lineal y no lineal una serie de coeficientes para determinados fragmentos estructurales, gracias a la evaluación experimental de 264 sustancias químicas pertenecientes a la base de datos conocida como BIODEG. Dos años después Boethling y colaboradores (1994), desarrollaron una versión revisada de este modelo ampliando el número de compuestos químicos evaluados a 295.

Este modelo, en su versión más reciente, dispone de coeficientes para diversos fragmentos estructurales de sustancias químicas, obtenidos de forma experimental que permiten mediante la aplicación de una ecuación lineal y otra no lineal determinar la biodegradabilidad de un compuesto de forma cualitativa (con los valores de la base de datos BIODEG), y de forma cuantitativa en valores temporales (biodegradabilidad primaria y final, “Survey model”) (**Tabla 3.6**).

**Tabla 3.5.** Criterios de biodegradabilidad o no biodegradabilidad según el “Qualitative Substructure Model” [Howard, 2000]

Qualitative Substructure Model (Niemi et al., 1987).				
No.	Description of Association	Range T <sub>1/2</sub> (days)	Correctly Predicted Chemicals	Incorrectly Predicted Chemicals
<i>Criteria for degradable substances<sup>a</sup></i>				
1	One halogen substitution on an unbranched chem.	<12	4	0
2	One cyano substitution on an unbranched chem.	<10	3	0
3	Aldehydes	2–11	15	0
4	Hydrocarbons	3–17	6	0
5	Alcohols, esters, and amines	2–16	64	13
6	Acids	3–12	29	2
7	Amino acids	2–5	13	0
8	Sulfonates	2–17	15	3
9	Benzene rings with various substitutions and log K <sub>ow</sub> < 2.18	2–16	21	0
10	Biphenyl and 2 or less hydroxy-substituted polyaromatics	<15	4	0
11	Cyclic chemicals consisting only of C, O, N, and H	2–15	21	2
12	Two aromatic rings (e.g., naphthalene and amino-naphthalene)	<15	2	0
<i>Criteria for non-degradable substances</i>				
1	At least one <i>tert</i> -butyl terminal branch	>15	11	0
2	Epoxides	>20	6	0
3	Aliphatic chemicals with fused rings & no branches	>35	3	0
4	Two terminal isopropyl subgroups for a noncyclic chemical	>35	3	0
5	Aliphatic cyclic chemicals without branches	>40	5	0
6	One or more halogen substitution on a branched, noncyclic or cyclic chemical	>5	12	1
7	At least one isopropyl or dimethyl amine substitution on a cyclic chemical without other “degradable” substituents	>25	4	2
8	Two halogen substitutions on an unbranched, noncyclic chemical	>15	3	0
9	More than two hydroxyl substitutions on an aromatic ring	>15	2	0
10	Two or more rings (with a few exceptions as noted above)	>20	8	0
11	Two terminal diamino groups on a noncyclic chemical	>35	1	0
12	More than 1 amino branch on a ring with nitrogen a member of the ring	>100	2	0
13	Two terminal double-bond carbons on an unbranched chemical	>100	1	0
14	Benzene ring with >2 substitutions (non-hydroxyl) and log K <sub>ow</sub> > 2.18	>100	1	0
15	Cyano group on a chain consisting of > 8 atoms	>100	1	0
16	Highly branched chemicals	>100	1	0

<sup>a</sup> All the degradable descriptors are only used if other subgroups associated with persistence are not present.

**Tabla 3.6.** Coeficientes de fragmentos estructurales de sustancias químicas correspondientes al "BIODEG model" y al "Survey model" [Howard, 2000]

Biodegradability Probability Program Structural Fragments and Coefficients (Boethling et al., 1994).						
Fragment or Parameter	BIODEG models			Survey models		
	Freq <sup>a</sup>	Linear Coefficient	Nonlinear Coefficient	Freq <sup>a</sup>	Primary Coefficient	Ultimate Coefficient
Equation constant	–	.748	3.01	–	3.848	3.199
M <sub>w</sub>	295	–.000476	–.0142	200	–.00144	–.00221
Unsubstituted aromatic (≤ 3 rings)	2	.319	7.191	1	–.343	–.586
Phosphate ester	5	.314	44.409	6	.465	.154
Cyanide/nitrile (–C≡N)	5	.307	4.644	11	–.065	–.082
Aldehyde (–CHO)	4	.285	7.180	5	.197	.022
Amide (–C(=O)–N or –C(=S)–N)	9	.210	2.691	13	.205	–.054
Aromatic –C(=O)OH	24	.177	2.422	6	.0078	.088
Ester (–C(=O)–O–C)	23	.174	4.080	25	.229	.140
Aliphatic –OH	34	.159	1.118	18	.129	.160
Aliphatic –NH <sub>2</sub> or –NH–	13	.154	1.110	7	.043	.024
Aromatic ether	11	.132	2.248	11	.077	–.058
Unsubstituted phenyl group (–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	25	.128	1.799	22	.0049	.022
Aromatic –OH	46	.116	.909	21	.040	.056
Linear C4 terminal alkyl (–CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	44	.108	1.844	26	.269	.298
Aliphatic sulfonic acid or salt	4	.108	6.833	4	.177	.193
Carbamate	4	.080	1.009	6	.194	–.047
Aliphatic –C(=O)OH	33	.073	.643	10	.386	.365
Alkyl substituent on aromatic ring	36	.055	.577	36	–.069	–.075
Triazine ring	5	.0095	–5.725	4	–.058	–.246
Ketone (–C(=O)–C–)	12	.0068	–.453	10	–.022	–.023
Aromatic –F	1	–.810	–10.532	1	.135	–.407
Aromatic –I	2	–.759	–10.003	2	–.127	–.045
Polycyclic aromatic hydrocarbon (≥ 4 rings)	6	–.657	–10.164	2	–.702	–.799
N–nitroso (–N–N=O)	4	–.525	–3.259	1	.019	–.385
Trifluoromethyl (–CF <sub>3</sub> )	1	–.520	–5.670	2	–.274	–.513
Aliphatic ether	11	–.347	–3.429	16	–.0097	–.0087
Aromatic –NO <sub>2</sub>	14	–.305	–2.509	13	–.108	–.170
Azo group (–N=N–)	2	–.242	–8.219	3	–.053	–.300
Aromatic –NH <sub>2</sub> or –NH–	32	–.234	–1.907	23	–.108	–.135
Aromatic sulfonic acid or salt	11	–.224	–1.028	8	.022	.142
Tertiary amine	10	–.205	–2.223	10	–.288	–.255
Carbon with 4 single bonds & no H	9	–.184	–1.723	32	–.153	–.212
Aromatic –Cl	40	–.182	–2.016	27	–.165	–.207
Pyridine ring	18	–.155	–1.638	8	–.019	–.214
Aliphatic –Cl	12	–.111	–1.853	14	–.101	–.173
Aromatic –Br	5	–.110	–1.678	4	–.154	–.136
Aliphatic –Br	5	–.046	–4.443	2	.035	.029

<sup>a</sup> Number of compounds in the training set containing the fragment

Las ecuaciones aplicadas para cada caso son la **ecuación 3.15** que es lineal y la **3.16** que es no lineal.

$$Y_j = a_0 + a_1 f_1 + a_2 f_2 + \dots + a_{36} f_{36} + a_m M_w + e_j \quad (3.15)$$

---

$$Y_j = \frac{\exp(a_0 + a_1 f_1 + a_2 f_2 + \dots + a_{36} f_{36} + a_m M_w)}{1 + \exp(a_0 + a_1 f_1 + a_2 f_2 + \dots + a_{36} f_{36} + a_m M_w)} \quad (3.16)$$

Donde  $Y_j$  es la probabilidad de que el compuesto  $j$  se degrade rápido (modelo BIODEG), o la biodegradabilidad primaria o final obtenida en los modelos recientes de Boethling.  $f_n$  es el número de subestructuras presentes en la sustancia química que se está evaluando,  $a_0$  es un valor constante general para cada modelo estimativo,  $a_n$  es el coeficiente de regresión obtenido para cada subestructura de la sustancia,  $M_w$  es el peso molecular del compuesto químico,  $a_m$  es el coeficiente de regresión correspondiente a  $M_w$  y  $e_j$  es el error experimental. Los valores de “a” se obtienen a partir de unas tablas en las que se recoge el coeficiente correspondiente a cada grupo funcional.

Los valores cualitativos de probabilidad que se pueden obtener con el modelo procedente de la base de datos BIODEG son los siguientes.

- Si la probabilidad es  $\geq 0.5$ , la sustancia química se biodegrada rápidamente.
- Si la probabilidad es  $< 0.5$ , la sustancia no se biodegrada rápidamente.

Para el caso de los valores cuantitativos de biodegradabilidad primaria y final (“Survey model”), si el valor numérico que se obtiene es 5, significa que se requieren horas para biodegradar el compuesto químico, si el valor es 4 serán días, si es 3 serán semanas, si el valor es 2 se refiere a meses, y por último si el valor es 1 el compuesto químico tardará más que varios meses en biodegradarse (hasta años).

**c. Modelo alifático acíclico y aromático monocíclico (“Acyclic Aliphatic and Monocyclic Aromatic Model”)**

Este modelo de predicción de la biodegradabilidad fue desarrollado por Degner y colaboradores en 1993. Este modelo se basa en siete fragmentos estructurales alifáticos acíclicos y nueve aromáticos monocíclicos, y está subdividido en tres modelos que dependen del grupo funcional presente en la sustancia química:

- Modelo para compuestos alifáticos acíclicos: ha sido desarrollado a partir de cinco fragmentos estructurales (sin ácido fosfórico ni aminas terciarias) (**ecuación 3.17**) (**tabla 3.7**):

$$\text{Factor biodeg. (B)} = \Sigma(\text{Factor subestructura} \times \text{N}^\circ \text{ Factores}) + \text{const.} \quad (3.17)$$

**Tabla 3.7.** Factores correspondientes a las subestructuras englobadas en el modelo alifático acíclico [Howard, 2000]

Acyclic Aliphatic Model #74.	
Substructures	Factor
(1) CO	+0.07
(2) CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	+0.14
(3) CH <sub>3</sub>	-0.11
(4) OH	-0.13
(5) hal	-0.20
Intercept	+0.39

**Tabla 3.8.** Factores correspondientes a las subestructuras englobadas en el modelo alifático acíclico conteniendo ácido fosfórico y aminas terciarias [Howard, 2000]

Acyclic Aliphatic+ Model #75 for Phosphoric Acid and Tertiary Amine.			
Structures	Factor	MV	SD
(1) CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	+0.960	0.092	0.341
(2) CH <sub>3</sub>	+0.004	1.431	1.571
(3) CO	+0.001	0.431	0.684
(4) OH	-0.002	0.583	0.967
(5) hal	-0.008	0.831	1.842
(6) phosphoric acid	-0.089	0.062	0.242
(7) tert. amine	-0.212	0.108	0.312
Intercept	+0.164		

- Modelo para compuestos alifáticos acíclicos conteniendo ácido fosfórico o aminas terciarias: ha sido desarrollado a partir de siete fragmentos estructurales (**ecuaciones 3.18 y 3.19**) (**tabla 3.8**):

$$\text{Factor biodeg. (B)} = \Sigma(\text{Subestruc. estandarizadas} \times \text{N}^\circ \text{ Factores}) + \text{const.} \quad (3.18)$$

$$\text{Estructura estandarizada} = (\text{subestr.} - \text{MV subestr.}) / \text{SD} \quad (3.19)$$

Donde **MV** es el valor principal de la subestructura y **SD** es la desviación estándar de la subestructura.

**Tabla 3.9.** Factores correspondientes a las subestructuras englobadas en el modelo aromático monocíclico [Howard, 2000]

Monocyclic Aromatic Model #78.	
Substructures	Factor
(1) aryl COO(R <sub>1</sub> )	+0.090
(2) aryl OH	+0.003
(3) aryl CH <sub>2</sub> (R <sub>1</sub> )	+0.003
(4) aryl amide	-0.052
(5) aryl NH <sub>2</sub>	-0.338
(6) aryl NO <sub>2</sub>	-0.551
(7) aryl hal	-0.480
(8) aryl SO <sub>2</sub> (R <sub>2</sub> )	-0.320
(9) aryl (R <sub>3</sub> )	-0.500
Intercept	+0.39

R<sub>1</sub>: H or unbranched alkyl chain;  
R<sub>2</sub>: OH or NH<sub>2</sub> or SH; aryl (R<sub>3</sub>): chain with non-terminal heteroatoms or branched alkyl chain

- Modelo para sustancias aromáticas monocíclicas: ha sido desarrollado a partir de nueve fragmentos estructurales (**ecuación 3.17**) (**tabla 3.9**).

Para todos los modelos, si el factor de biodegradabilidad (B) calculado es mayor de cero, el compuesto químico es considerado como fácilmente biodegradable, pero si es inferior a cero, la sustancia es considerada como difícilmente biodegradable.

Estos modelos están bien documentados y han sido aplicados y validados para un gran número de productos químicos orgánicos.

Estos tres modelos de estimación de la biodegradabilidad de compuestos orgánicos en base a los grupos funcionales presentes en su estructura química, se han aplicado a la predicción de la biodegradabilidad de todos los plaguicidas seleccionados en esta tesis doctoral. Dicha estimación ha sido comparada, en cada caso, con la medida de la biodegradabilidad inherente obtenida a partir del método de Zahn-Wellens.

### **3.4.2 Medida de la Demanda Biológica de Oxígeno (DBO<sub>5</sub>, Oxitop®)**

#### Fundamento teórico

La demanda biológica de oxígeno (DBO, mg O<sub>2</sub>/L), determina los requerimientos relativos de oxígeno de aguas residuales, efluentes y aguas contaminadas, para su



---

degradación biológica. Esta medida expresa el grado de contaminación de un agua residual por materia orgánica potencialmente biodegradable bajo condiciones aeróbicas. Además, esta medida permite evaluar la biodegradabilidad de aquellos contaminantes orgánicos que sean volátiles, puesto que se trata de un ensayo efectuado en recipiente cerrado.

La materia orgánica contenida en un agua residual es degradada por la flora bacteriana procedente de fangos activos de una estación depuradora de aguas residuales. Si cierta cantidad del agua a analizar se introduce en un recipiente, cerrado herméticamente, junto con una cantidad determinada de flora bacteriana, se crea un sistema en el que se dispondrá únicamente del oxígeno que inicialmente aporta el aire presente en el interior del recipiente, para llevar a cabo la oxidación biológica de la materia orgánica. En un tiempo determinado, los microorganismos consumen todo o parte del oxígeno contenido en el sistema, liberando una cierta cantidad de anhídrido carbónico gaseoso. Suponiendo que se inhibe la nitrificación y que se retira del sistema el CO<sub>2</sub> gaseoso producido, la depresión que se registra en el sistema se deberá exclusivamente al descenso de la presión parcial del oxígeno, como consecuencia del consumo del mismo en la degradación biológica de la materia orgánica. El período de incubación considerado en esta medida es de cinco días con lo que se obtienen valores de DBO<sub>5</sub>.

Los sistemas empleados para llevar a cabo este análisis son biómetros de WTW-Oxitop® (510 mL) introducidos en un incubador termostatzado a 20° C. Éstos están dotados de tapones con dispositivos de lectura de la presión parcial de los frascos. La captación del CO<sub>2</sub> gaseoso producido se efectúa por reacción con NaOH (**reacción 3.5**), que se dispone al comienzo del ensayo en el interior de una cápsula de goma formando parte del tapón de cada frasco. En la **figura 3.6**, se muestra una fotografía de los biómetros empleados para la determinación de la DBO<sub>5</sub>, colocados sobre un sistema de agitación también de WTW.





**Figura 3.6.** Biómetros para la determinación de la  $DBO_5$  dispuestos sobre un sistema de agitación.

#### Procedimiento

La determinación de la  $DBO_5$  se ha usado en esta tesis doctoral como método de evaluación de la biodegradabilidad inicial de contaminantes volátiles como es el caso del plaguicida telone.

Previamente a la realización del análisis es necesario acondicionar la muestra de forma que el pH de la misma se encuentre entre 6.5 y 7.5. El rango de aplicación de este método comprende los valores entre 0 y 4000 mg  $O_2/L$  de  $DBO$ . El volumen de muestra que se usa en la determinación de la  $DBO_5$  depende del valor esperado de la misma, el cual se puede estimar a partir de las medidas de  $DQO$  teniendo en cuenta que si el compuesto es muy biodegradable la  $DBO_5$  se corresponderá como máximo a un 80% de la  $DQO$ . Mientras que, si se espera que el compuesto no sea biodegradable, la  $DBO_5$  se podrá estimar como un 50% de la  $DQO$ .

En la **tabla 3.10**, se muestra la relación entre el rango de  $DBO_5$  esperado y el volumen necesario de muestra. A medida que aumenta el rango de medida de la  $DBO_5$  esperada, disminuye el volumen de muestra a tratar, lo que permite que la cantidad de aire (y por tanto de oxígeno) que queda disponible para la respiración de la flora bacteriana sea mayor.

**Tabla 3.10.** Volumen total de muestra en función del rango de medida de DBO<sub>5</sub> esperada

Volumen de muestra (mL)	Intervalo de medida DBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> /L)	Factor
432	0-40	1
365	0-80	2
250	0-200	5
164	0-400	10
97	0-800	20
43.5	0-2000	50
22.7	0-4000	100

Una vez conocido el rango de medida en el que se encuentra el valor de DBO<sub>5</sub> de la muestra, se hacen diluciones de la misma hasta llegar al volumen requerido para dicho rango. Una vez preparadas las diluciones del compuesto cuya DBO<sub>5</sub> se quiere determinar, se vierten en los biómetros y se añade en cada uno un agitador magnético. Después se añade el inhibidor de nitrificación (N-Aliltiourea: 5 g/L C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S) en una proporción equivalente a 20 gotas por cada litro de muestra.

A continuación se realiza la inoculación de cada biómetro, para ello se toman fangos activos procedentes de una EDAR municipal, se dejan 24 horas en aireación y después se procede a su decantación. Una vez sedimentados los fangos, se toman 2 mL de sobrenadante para inocular cada uno de los biómetros. Este volumen de sobrenadante contiene suficiente flora bacteriana para llevar a cabo el proceso de oxidación biológica de la materia orgánica contenida en cada muestra.

Una vez inoculados los biómetros, se añade a cada uno de ellos el medio mineral necesario para que la flora bacteriana se encuentre en condiciones óptimas para llevar a cabo la degradación biológica. Este medio mineral está compuesto por las mismas disoluciones empleadas en el ensayo de Zahn-Wellens que se describe en la siguiente sección. Además, también se añade la misma cantidad de medio mineral que en aquel ensayo: 10 mL de la disolución “a” por cada litro de muestra y 1mL de las disoluciones “b”, “c” y “d” por cada litro de muestra.

Se introducen entonces dos comprimidos de NaOH en la cápsula de goma que forma parte del tapón de los biómetros, y se cierran herméticamente. Éstos se colocan sobre el sistema de agitación, el cual se introduce en la cámara de incubación a una temperatura constante de 20° C durante cinco días. En ese momento se pone a cero el registro de presión existente en cada tapón, de forma que el sistema comienza automáticamente a medir el consumo de oxígeno, almacenando los valores de descenso de presión parcial cada 24 horas.

Además de las disoluciones del contaminante también se prepara un blanco que contendrá únicamente el mismo volumen total de agua destilada que las muestras, los 2 mL de sobrenadante de fangos activos, el medio mineral correspondiente, el inhibidor de nitrificación y los comprimidos de NaOH.

Una vez transcurridos los cinco días de análisis, se registran los valores de caída de presión ( $\Delta P$ ) correspondientes a cada día y a cada muestra, y se representan frente al volumen de contaminante añadido en cada disolución. Con la recta que ajusta estos valores se calcula el  $\Delta P$  que correspondería a todo el volumen seleccionado para la DBO<sub>5</sub> esperada (sin dilución). El valor del  $\Delta P$  calculado se multiplica por el factor correspondiente de la **tabla 3.10**, para determinar el valor real de la DBO<sub>5</sub>.

Para comprobar la correcta actividad de los fangos activos se introduce una disolución de glucosa de concentración parecida a la del contaminante en un biómetro siguiendo el mismo procedimiento que para el resto de las muestras. Además, todas las medidas se hacen por duplicado con objeto de asegurar que los resultados sean repetitivos.

### **3.4.3 *Análisis de la Biodegradabilidad Inherente. Ensayo de Zahn-Wellens/EMPA (OCDE TG 302. Dir. 88/302/EEC)***

#### Fundamento teórico

El conocimiento de la biodegradabilidad de los productos químicos orgánicos es esencial para la evaluación de los riesgos que éstos suponen para el medio ambiente. Dicha evaluación de riesgos en general, y la clasificación de los mismos en el medio acuático en particular, se basan normalmente en datos obtenidos a partir de análisis estandarizados tales como la simulación del tratamiento en plantas residuales, la

biodegradabilidad inherente, biodegradabilidad anaerobia, la biodegradabilidad en agua de mar y la transformación abiótica.

El estudio de la biodegradabilidad inherente de un compuesto químico permite obtener datos sobre su potencial de biodegradación bajo condiciones aerobias óptimas, tales como las que se encuentran en las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR). Esto se puede medir mediante análisis específicos (biodegradación primaria), o mediante análisis no específicos (biodegradación final). En estos ensayos se expone de forma prolongada la sustancia química a los microorganismos, los cuales, en ocasiones, han sido previamente adaptados a la sustancia química, dando lugar a un aumento en la degradación del compuesto.

Los ensayos que se pueden usar para determinar la biodegradabilidad inherente de una sustancia química orgánica incluyen cuatro métodos descritos en la guía OCDE Nº 302 A-D: “Modified SCAS Test (TG 302 A)”, “Zahn-Wellens/EMPA Test (TG 302 B)”, “Modified MITI Test (II) (TG 302 C)” y “Concawe Test (borrador TG 302 D)”. Los grados de biodegradación superiores al 20% (medidos mediante la DBO, DQO o COD), se consideran como una evidencia de biodegradabilidad inherente primaria, mientras que los grados de biodegradación superiores al 70%, deben de considerarse como una evidencia de biodegradabilidad inherente final.

Un resultado negativo en el ensayo de biodegradabilidad inherente puede llevar a conclusiones preliminares de persistencia de la sustancia química en el medio ambiente, sin embargo, esto no debe considerarse como una evidencia definitiva, puesto que la alta concentración del compuesto puede impedir que se lleve a cabo la biodegradación final por inhibición de los microorganismos. En este caso, se recomienda examinar la biodegradabilidad final de la sustancia en un ensayo de simulación usando una fuente de inóculo y una temperatura típicas de una EDAR, así como una concentración menor de compuesto (más acorde con la realidad). Por otro lado, si el ensayo de biodegradabilidad inherente da un resultado positivo, eso indica que la sustancia no tiene tendencia a persistir de forma indefinida en el medio ambiente.

La “Technical Guidance Document” de la Comisión Europea [Comisión Europea 2002], propone que los resultados de los ensayos de “Zahn-Wellens/EMPA (TG 302 B)” y de “Modified MITI (TG 302 C)” deben ser usados para la extrapolación a constantes de

---

velocidad, en modelos de estimación de la eliminación de productos químicos en una EDAR. Sin embargo, esta extrapolación está permitida siempre y cuando los ensayos de biodegradabilidad inherente cumplan los siguientes criterios específicos: que el 70% de biodegradabilidad en el ensayo de Zahn-Wellens se alcance en 7 días, que la “fase lag” no sea superior a 3 días y que el porcentaje de degradación antes de que tenga lugar la biodegradación sea inferior al 15%.

En este trabajo de investigación, el método de Zahn-Wellens/EMPA se ha aplicado para la determinación de la biodegradabilidad inherente de una mezcla de plaguicidas y de un agua residual industrial, previamente tratados mediante foto-Fenton. Estos análisis se han llevado a cabo antes de completar el tratamiento de estos efluentes en un reactor biológico aerobio de lecho fijo.

#### Procedimiento

El ensayo de Zahn-Wellens se ha llevado a cabo siguiendo una modificación de la directiva 88/302/EEC y el protocolo OCDE TG 302 B. El objetivo de este ensayo es evaluar el potencial de la biodegradabilidad final de sustancias orgánicas no volátiles y solubles en agua cuando se exponen a una concentración relativamente alta de microorganismos.

Este método se aplica a concentraciones de sustancias que correspondan a valores de COD en el rango de 50 a 400 mg/L o de DQO entre 100 y 1000 mg/L. Estas altas concentraciones permiten obtener resultados analíticos fiables. El uso paralelo de un sistema analítico específico (como HPLC-UV), hace posible la evaluación de la biodegradabilidad inicial de la sustancia (desaparición de la estructura del compuesto original). Este método es aplicable a aquellas sustancias orgánicas que son solubles en agua bajo las condiciones del ensayo, presentan una presión de vapor insignificante bajo las condiciones del ensayo y no forman espuma. La información acerca de la toxicidad de la sustancia química es necesaria para la selección de las concentraciones a analizar.

Las muestras que serán analizadas mediante el método de Zahn-Wellens deben de ser neutralizadas a pH entre 6.5 y 7.5, y los restos de peróxido de hidrógeno que puedan quedar después de un pre-tratamiento con foto-Fenton deben eliminarse mediante el método de la Catalasa (**sección 3.2.7**).

---

En este ensayo, las muestras o sustancias químicas orgánicas (plaguicidas) a una determinada concentración, se mezclan con medio mineral y con una cantidad relativamente alta de fangos activos en una solución acuosa que es agitada y aireada (para asegurar una concentración de oxígeno disuelto nunca inferior a 2 mg/L), a 20-25° C en la oscuridad o bajo luz difusa durante un período de 28 días. En paralelo se preparan varios blancos (dependiendo de las diferentes cantidades de biomasa adicionada) que sólo contienen fangos activos y medio mineral en agua destilada. La degradación biológica se sigue mediante la medición del COD diariamente o a otros intervalos de tiempo, según sea necesario. La razón del COD después de cada intervalo de tiempo con respecto al valor tomado tres horas después del comienzo del ensayo, se expresa en forma de porcentaje de biodegradabilidad (**ecuación 3.20**).

$$D_t = \left[ 1 - \frac{C_t - C_B}{C_A - C_{BA}} \right] \times 100 \quad (3.20)$$

$D_t$  es el porcentaje de biodegradación medido en el intervalo de tiempo  $t$ ;  $C_A$  es la concentración (mg/L) de COD en la suspensión medido después de 3 horas y 30 minutos de incubación;  $C_t$  es la concentración (mg/L) de COD en la suspensión a tiempo  $t$ ;  $C_{BA}$  es la concentración (mg/L) de COD en los blancos medidos después de 3 horas y 30 minutos de incubación;  $C_B$  es la concentración (mg/L) de COD en los blancos a tiempo  $t$ .

El medio mineral empleado en este ensayo está formado por las siguientes soluciones:

- 8.5 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 21.75 g  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , 33.4 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.5 g. Disueltos en 1L de agua destilada a un pH 7.4.
- 27.5 g  $\text{CaCl}_2$ , 36.4 g  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Disueltos en 1 L de agua destilada.
- 22.5 g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  en 1 L de agua destilada.
- 0.25 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 1L de agua destilada (añadir una gota de HCl para evitar precipitación de Fe).

La disolución de medio mineral propiamente dicha se prepara mezclando 10 mL de solución "a" y 1 mL de soluciones "b", "c" y "d", enrasando a 1 L con agua destilada.

De acuerdo con el protocolo de Zahn-Wellens, la razón que debe existir entre el contenido en carbono orgánico de la muestra y la cantidad de inóculo seco (biomasa procedente del fango activado), está entre 1 y 4. En los ensayos realizados en esta tesis se ha tomado el valor intermedio de 3, de forma que nos aseguremos la presencia de una cantidad de biomasa suficiente para evaluar correctamente la biodegradabilidad inherente de cada una de las muestras. La expresión que permite determinar la masa de inóculo que es necesario pesar para mezclar con la muestra correspondiente es la siguiente (**ecuación 3.21**):

$$\frac{\text{Inóculo (mg / L)}}{\text{COD}_{\text{muestra}} \text{ (mg / L)}} \approx 3$$
$$\text{peso}_{\text{seco}} \text{ inóculo} = 0.09 \times \text{peso}_{\text{húmedo}} \text{ inóculo}$$
$$\text{inóculo}_{\text{seco}} \text{ (mg / L)} = \frac{3}{0.09} \times \text{COD}_{\text{muestra}} \text{ (mg / L)} \quad \text{(3.21)}$$

La determinación del porcentaje de peso de biomasa húmeda que corresponde al peso seco, se ha evaluado mediante el secado de una cantidad conocida de biomasa húmeda tomada de los fangos activos procedentes de la EDAR municipal de Almería. Se obtuvo como peso seco el 9% del húmedo.

Para la preparación del inóculo se toma de una muestra fresca de fangos activos procedentes de la EDAR municipal de Almería, se deja reposar durante alrededor de 30 minutos y se elimina el sobrenadante. La bacteria depositada se reparte entre cuatro frascos que se introducen en la centrifuga durante 3-5 minutos a unas 1000-1500 rpm. Después se elimina el sobrenadante y se rellenan los frascos de nuevo con las bacterias sedimentadas, de nuevo se centrifuga de forma que dispongamos de una capa de biomasa en el fondo del frasco de gran espesor. Por último se realiza un lavado de la biomasa centrifugada con el medio mineral, para ello se llenan los frascos con agua mineral y se resuspende la biomasa mediante agitación. Por último se vuelven a introducir los frascos en la centrifuga, se elimina el sobrenadante, y la biomasa está lista para pesarse y mezclarse con la muestra correspondiente. Es necesario tomar la biomasa de las zonas centrales de la capa formada en cada frasco para evitar que vaya acompañada de demasiada agua.



El material empleado para llevar a cabo los ensayos de Zahn-Wellens son frascos de vidrio de 250 mL de capacidad con agitadores de material inerte de entre 5 y 10 cm de longitud.

En primer lugar se introducen 240 mL de cada una de las muestras en los botes, se ponen a agitar y se añaden 10 mL de la solución “a” y 1 mL de las soluciones “b”, “c” y “d” del medio mineral por cada litro de muestra (2.4 mL de “a” y 240  $\mu$ L de “b”, “c” y “d”). A continuación se añade la cantidad de inóculo calculada según el valor de COD de la muestra y de acuerdo a la **ecuación 3.21**. Antes de añadir la biomasa es necesario medir el pH de cada bote, para comprobar que se encuentra entre 6.5 y 7.5. Además se colocan en paralelo varios blancos dependiendo de las diferentes masas de inóculo que se hayan usado, formadas por 240 mL de agua destilada con la misma cantidad anteriormente mencionada de medio mineral en lugar de muestra, y también se prepara otro bote adicional con un control que estará formado por una concentración representativa de dietilenglicol (dependiendo de los valores de COD de las muestras), que es una sustancia completamente biodegradable.

La primera medida de COD correspondiente a cada frasco se toma siempre después de 3 horas y 30 minutos de haber iniciado el ensayo, de forma que se pueda detectar la posible adsorción de las sustancias químicas sobre los fangos activos. A partir de entonces las medidas de COD se pueden realizar cada día o a otros intervalos regulares de tiempo, durante 28 días. Es necesario tener en cuenta que cuando las medidas se llevan a cabo cada día, es posible reconocer claramente si se está produciendo una adaptación de la biomasa al medio en el que se encuentra. Si existe algún compuesto conocido presente en alguna de las muestras, se puede también medir la variación de la concentración del mismo mediante HPLC-UV.

Los valores de pH y oxígeno disuelto en cada uno de los botes deben ser controlados diariamente.

El control del buen funcionamiento de este método se lleva a cabo mediante la evaluación de la biodegradabilidad de un compuesto referencia como es el dietilenglicol. Si se elimina al menos el 70% del COD procedente de esta sustancia en menos de 14 días, se demuestra que la actividad de los fangos es la correcta, con lo que se puede asegurar la buena calidad del ensayo. Además, es necesario realizar análisis de toxicidad

---

de las muestras a tratar (si se desconoce esta información), para reducir la concentración o COD en caso de que sea necesario para evitar resultados de biodegradabilidad nulos.

### **3.5 Reactores solares a escala planta piloto**

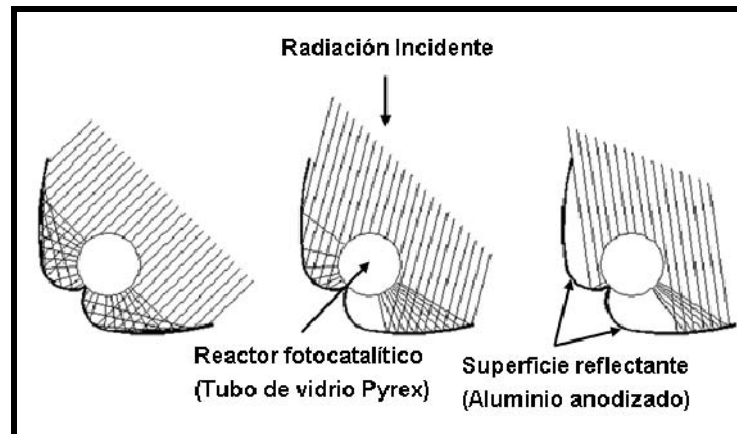
#### **3.5.1 Captadores Parabólicos Compuestos (CPC)**

Los captadores parabólicos compuestos (CPC) ampliamente utilizados en sistemas de tubos de vacío, son una combinación entre captadores parabólicos y sistemas planos estáticos y constituyen una interesante opción para aplicaciones de fotocátalisis solar [May y cols., 1991; Romero y cols., 1999; Blanco y cols., 2000]. Los CPC son captadores estáticos con una superficie reflectante que sigue una involuta alrededor de un reactor tubular cilíndrico. Los CPC surgieron en los años 70 para lograr concentración solar mediante dispositivos estáticos [Collares-Pereira, 1995], además proporcionan las mejores ópticas para sistemas de baja concentración y pueden ser diseñados con un rango de concentración próximo a uno ( $FC = 1$ ), presentando así las ventajas tanto de los captadores cilindro parabólicos (estructura con una superficie altamente reflectante y concentradora de la luz UV con forma de parábola y seguimiento solar en uno o dos ejes), como de los sistemas estáticos [Giménez y cols., 1999]. Cabe destacar que estos sistemas solares CPC son intrínsecamente simples, económicos, fáciles de usar y requieren una baja inversión inicial.

Los captadores CPC con  $FC = 1$  pueden captar toda la radiación UV que alcanza el área de apertura del CPC (no sólo la directa sino también la difusa) y reconducirla al reactor [Goswami y cols., 1997; Yi-zhong y cols., 1998]. La luz reflejada por el CPC es distribuida hacia la parte posterior del receptor tubular con lo que la casi totalidad de la circunferencia del tubo receptor queda iluminada y la luz incidente en el fotorreactor es muy similar a la de un captador de placa plana (**figura 3.7**).

Entre las diferentes configuraciones que puede adoptar el fotorreactor, la forma más usual es la tubular debido a la sencillez de manejo de fluido. En estos casos, uno de los parámetros más importantes es el diámetro del tubo, ya que se ha de garantizar una adecuada relación entre la distribución de la iluminación, la concentración de catalizador y la eficiencia del proceso fotocatalítico. Los valores prácticos para fotorreactores tubulares van a estar normalmente entre 25 y 50 mm, diámetros menores van a suponer unas elevadas pérdidas de carga y valores mayores un excesivo volumen sin iluminar,

con la consiguiente reducción de la eficiencia general del proceso. Otro factor que influye de forma importante sobre la concentración óptima de catalizador es la forma en que la radiación incide sobre el mismo y la longitud del camino óptico que sigue ésta en su interior.



**Figura 3.7.** Radiación solar reflejada en un captador parabólico compuesto ( $FC = 1$ ) [Blanco, 2002].

La superficie reflectante tiene por objeto dirigir y reflejar la luz útil hacia el reactor para conseguir un máximo aprovechamiento de ésta y evitar pérdidas innecesarias. En los reactores usados para procesos de fotocatalisis, la necesidad de tener una elevada transmisividad en el UV y una elevada resistencia a la degradación, hace que los materiales empleados para la superficie reflectante sean fluoropolímeros (inertes químicamente, con buena transmisividad y resistencia, buenos difusores de la luz UV), materiales acrílicos, varios tipos de vidrio (con bajo contenido en hierro ya que éste absorbe UV, por ejemplo el borosilicato), el aluminio anodizado y el cuarzo (muy costoso). En el caso particular del fotorreactor CPC empleado en esta tesis doctoral, el reflector está fabricado con aluminio altamente anodizado.

### **3.5.2 Planta piloto solar para fotocatalisis heterogénea ( $TiO_2$ /radiación solar)**

Los experimentos de degradación de contaminantes mediante fotocatalisis heterogénea llevados a cabo en esta tesis doctoral, se han realizado en un campo de captadores CPC ubicado en la Plataforma Solar de Almería (PSA, latitud  $37^\circ N$ , longitud  $2.4^\circ W$ ), con radiación solar natural. Los reactores solares fueron construidos en la PSA en una de las tareas del proyecto europeo (BRPR-CT97-0424(DG12-GZMM)) del

programa Brite-Euram del cuarto programa marco de la Comisión Europea [Blanco y cols., 2000; Funken y cols., 2001].



**Figura 3.8.** Fotografía de los dos fotorreactores CPC gemelos tomada en la PSA (izda.) y detalle de los tubos de un módulo de CPC durante un ensayo con  $\text{TiO}_2$  en suspensión (dcha.).

La optimización óptica de los captadores CPC [Blanco y Malato, 2003], dio lugar a los primeros prototipos de CPC construidos según los siguientes parámetros:

- Ángulo de aceptación radiación:  $90^\circ$ .
- Altura del captador: 38 mm.
- Apertura del captador: 92.5 mm.
- Radio interno del absorbedor: 14.6 mm.
- Radio externo del absorbedor: 16.0 mm.
- Espesor de la pared del tubo: 1.4 mm.
- Factor de concentración: 1.0.

Este captador presenta unas pérdidas ópticas del 0.85% de las cuales las debidas a efectos de refracción son nulas [Farinha-Mendes y Collares-Pereira, 1998; Blanco y Malato, 2002b]. Su reflectividad, medida en el rango de longitudes de onda entre 300 y 390 nm, tiene un valor de 89.5%, determinada con un error del 1.5%.

En la PSA se construyeron dos prototipos gemelos formados por tres módulos de CPC dispuestos en serie, con  $3.08 \text{ m}^2$  de superficie irradiada (**figura 3.8**). El reflector CPC está fabricado con aluminio altamente anodizado. Cada uno de los módulos está montado sobre un marco de chapa galvanizada y consta de 8 tubos, la estructura global

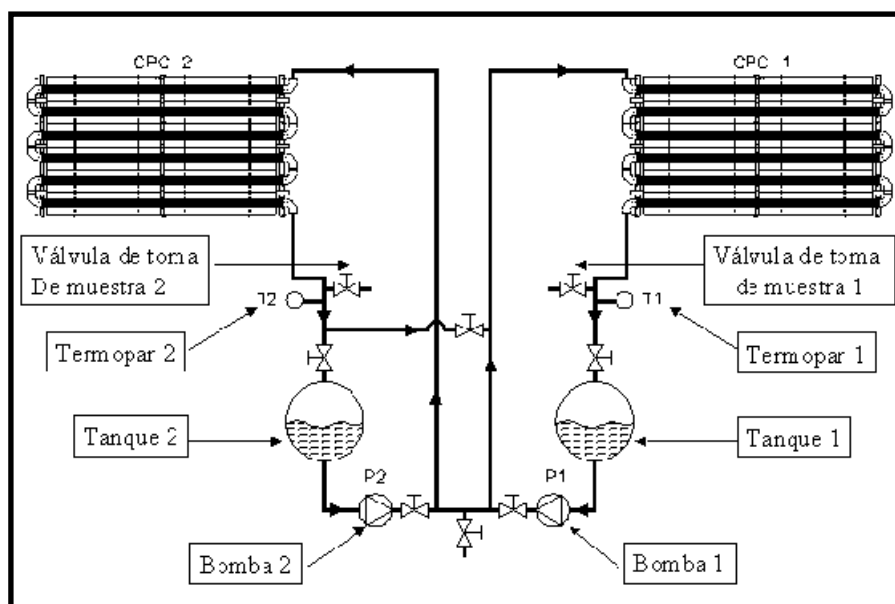
se encuentra inclinada con un ángulo igual a la latitud local del emplazamiento (37°). Los tres módulos están conectados en serie y el fluido de trabajo circula directamente de uno a otro y al final hasta un tanque de recirculación esférico de vidrio borosilicatado y de 10 L de capacidad. Una bomba centrífuga (PAN WORLD, Modelo: NH-100 PX, 100 W) devuelve el fluido a los captadores a un caudal constante de 20 L/min, siguiendo un modo de operación discontinuo. De este modo, el flujo, en régimen turbulento (Reynolds alrededor de 17000), se establece en un circuito formado por tubos de vidrio irradiados y tubos opacos de HDPE (polietileno de alta densidad). Las características y dimensiones de cada fotorreactor se resumen en la **tabla 3.11**.

**Tabla 3.11.** Características de cada prototipo de fotorreactor CPC para aplicaciones de fotocatalisis heterogénea

<b>Prototipo del fotorreactor CPC (PSA)</b>	
Número total de tubos	24
Longitud total de cada tubo	1500 mm
Longitud irradiada en cada tubo	1370 mm
Diámetro exterior de cada tubo	32 mm
Espesor de pared de cada tubo	1.4 mm
Transmisividad de cada tubo	$0.900 \leq \tau \leq 0.915$ ( $\lambda \geq 350$ nm)
Reflectividad media (300-390 nm)	0.895
Área total irradiada en cada tubo	1.0275 m <sup>2</sup>
Área total irradiada en el reactor	3.0825 m <sup>2</sup>
Volumen total de cada reactor	39 L
Volumen total irradiado en cada reactor	22 L
Caudal fijo	20 L/min

Cada uno de los tanques esféricos dispone también de una tapa de cristal que permite introducir algunos elementos durante un ensayo tales como reactivos, gas (aire, oxígeno, gas inerte, etc.), un electrodo de pH o cualquier otro elemento útil. Por otro lado, en la tubería de entrada a ambos tanques se han insertado dos termopares en línea (PT-100, Philips, Digital-280), que indican la temperatura en cada instante en el interior de los

fotorreactores. En la **figura 3.9.**, se muestra el diagrama de flujo de ambos reactores CPC gemelos.



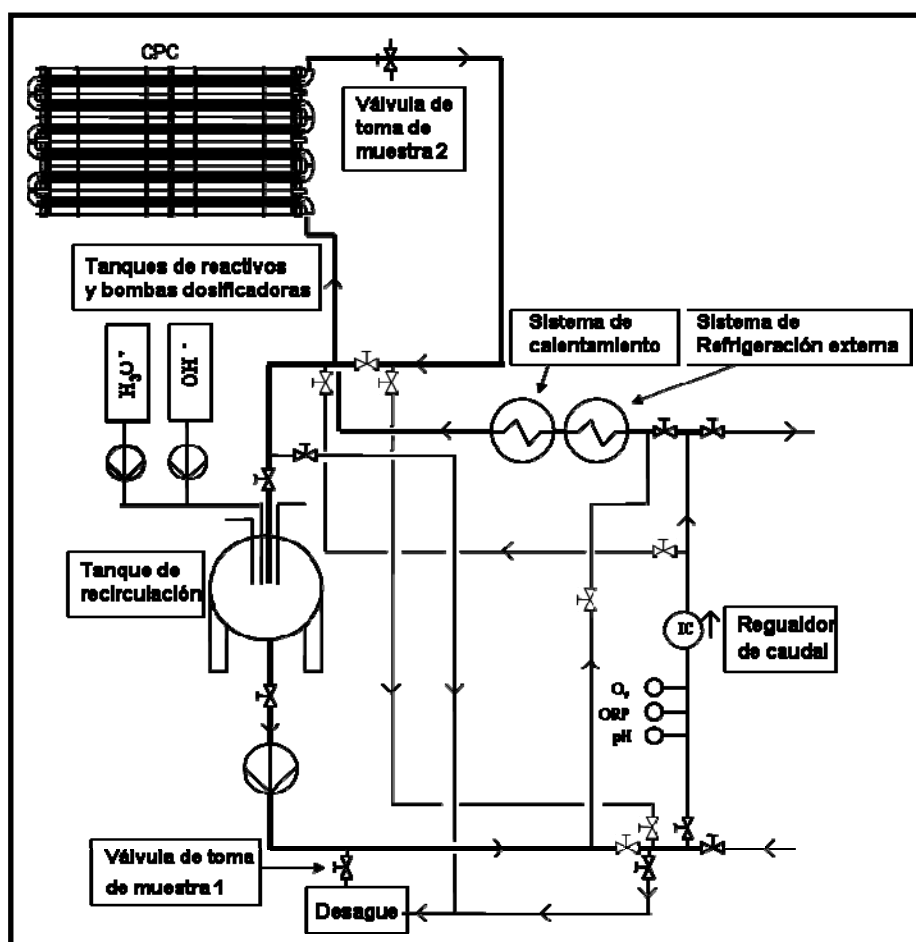
**Figura 3.9.** Diagrama de flujo de los dos fotorreactores solares CPC gemelos construidos en la PSA.

### 3.5.3 Planta piloto solar para fotocátalisis homogénea (Foto-Fenton)

Todos los experimentos de degradación de contaminantes mediante fotocátalisis homogénea llevados a cabo en este trabajo se han realizado en un prototipo de captador CPC instalado en la PSA, como consecuencia de una de las tareas del proyecto europeo CADOX (Contrato nº: EVK1-CT-2002-00122) perteneciente al quinto programa marco de la Comisión Europea (“Key Action: Sustainable Management and Quality of Water”).

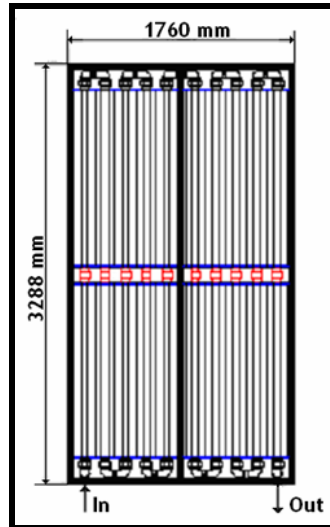
Este prototipo ha sido especialmente diseñado y construido para aplicaciones de tratamiento de aguas residuales mediante foto-Fenton. El circuito hidráulico del reactor está formado por un tanque de recirculación esférico de vidrio borosilicatado, una bomba centrífuga (Bominox SIM-1051, 370 W, 400V AC), cuatro módulos de captadores CPC con una superficie total irradiada de 4.16 m<sup>2</sup>, tubos de vidrio borosilicatado, tubería opaca de conexión y válvulas de polipropileno inerte de ¾” de diámetro interno. En la tubería de conexión del tanque con los captadores se han insertado tres sensores en línea (pH, potencial redox (ORP) y oxígeno disuelto (O<sub>2</sub>)), un sistema de calefacción formado por cuatro grupos de resistencias, y un sistema de refrigeración externo. El sistema se completa con un cuadro eléctrico que contiene toda 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 (figura 3.10.).

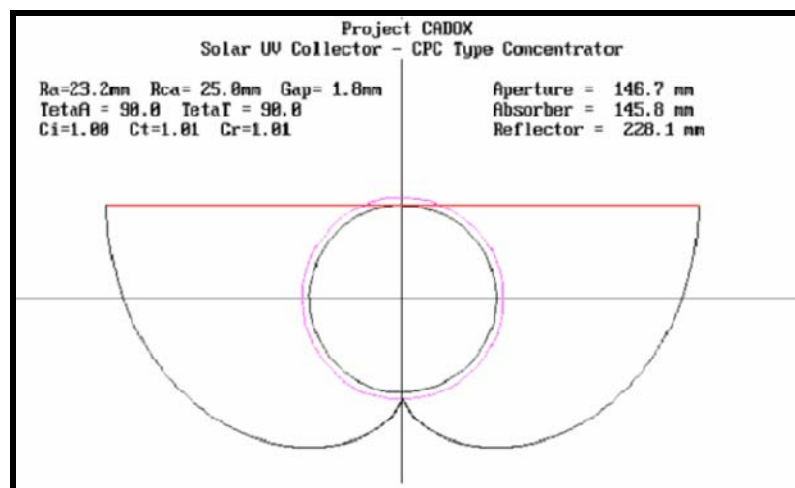


**Figura 3.10.** Diagrama de flujo del fotorreactor prototipo construido en la PSA para aplicaciones de fotocatalisis homogénea.

Esta planta piloto opera 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  $37^\circ$  (latitud de la PSA) 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 (figura 3.11.), con una longitud total de 3 m más la aportada por las conexiones de polipropileno (protegidas de la radiación UV con láminas de aluminio). La figura 3.12 muestra una sección transversal de la configuración óptica seleccionada para los tubos en este prototipo.



**Figura 3.11.** Esquema de los cuatro módulos de captadores CPC.



**Figura 3.12.** Sección transversal de la configuración óptica seleccionada para los tubos del prototipo para proyecto CADOX.

Al igual que en el fotorreactor empleado para los ensayos de fotocátalisis heterogénea, el reflector empleado en esta planta piloto tiene un factor de concentración 1, un ángulo de aceptación de la radiación de  $90^\circ$  y ha sido fabricado con aluminio altamente anodizado.

El fluido de trabajo circula en este prototipo también de un módulo de CPC a otro y al final hasta el tanque de recirculación que tiene una capacidad máxima de 20 L. La bomba centrífuga impulsa el fluido a través del sistema a un caudal que puede ser



regulado gracias a un caudalímetro insertado en la tubería. Sin embargo, todos los experimentos se han llevado a cabo a un caudal constante de 25 L/min, proporcionando flujo turbulento dentro del circuito (Número de Reynolds de 13000) (**figura 3.13**).



**Figura 3.13.** Fotografía de los cuatro módulos de captadores CPC durante un ensayo de foto-Fenton (izda.) e interior de la caseta que protege al tanque de recirculación, los sensores, el sistema de calefacción y refrigeración y el cuadro eléctrico (dcha.).

Los sensores en línea insertados en la tubería después de la bomba se resumen a continuación (**figura 3.13**):

- Caudalímetro: Electromagnético 0.3-3 m<sup>3</sup>/h (Comaquinsa S.A.).
- pH: sensor WTW Sensolyt<sup>®</sup> IQ 700 con un electrodo WTW Sensolyt<sup>®</sup> SEA para el sistema WTW IQ Sensornet<sup>®</sup>.
- Potencial redox (ORP): sensor WTW Sensolyt<sup>®</sup> IQ 700 con un electrodo WTW Sensolyt<sup>®</sup> PtA para el sistema WTW IQ Sensornet<sup>®</sup>.
- Oxígeno disuelto (O<sub>2</sub>): sensor WTW Trioximatic<sup>®</sup> 700 para el sistema WTW IQ Sensornet<sup>®</sup>.

En cuanto a los valores de temperatura, ésta se toma directamente de la medida proporcionada por las sondas de temperatura integradas en cada una de las sondas WTW para la corrección de la señal en función de la temperatura del fluido.

Los instrumentos de adquisición de datos en línea transmiten la señal que les llega de las sondas WTW de forma analógica a sus respectivos módulos controladores ("FieldPoint I/O, Advantech ADAM<sup>®</sup>4000 series"). Estos módulos transmiten los datos

conforme al protocolo RS485, y se conectan a una interfaz desarrollada en un ordenador mediante la aplicación de un convertidor intermedio de señal RS485/RS232. El software SCADA (“Supervisory Control And Data Acquisition”) ha sido programado en LabVIEW®7.0 (“National Instruments”) en el ordenador que recibe las señales del campo en la PSA, para llevar a cabo tanto la adquisición de los datos como las acciones de control necesarias en cada experimento.

Existen diversas opciones de control, en primer lugar es posible controlar la temperatura del sistema mediante el encendido o apagado de los grupos de resistencias eléctricas insertadas en la tubería del prototipo para calentar el fluido, o la apertura o cierre de las electroválvulas que permiten la entrada del fluido externo refrigerante. Por otro lado, también se puede realizar un control automático de pH mediante la adición de ácido o base al tanque de recirculación, a través de dos bombas dosificadoras peristálticas ALLDOS (“ALLDOS Primus®208 Etron Prof. E26-0.8”). El caudal de estas bombas dosificadoras puede variarse de forma analógica mediante la frecuencia y la excentricidad de las mismas.

### **3.5.4 Cálculo de velocidades de reacción**

El cálculo de las velocidades de degradación de los contaminantes estudiados en esta tesis doctoral se ha llevado a cabo usando el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Para el caso de los experimentos fotocatalíticos heterogéneos con TiO<sub>2</sub>, el análisis de los datos según este modelo supone que las reacciones son superficiales, lo cual es bastante aceptado [Herrmann, 1999 y 1994; Pelizzetti y Minero, 1993; Turchi y Ollis, 1990]. La velocidad de reacción se define entonces según la **ecuación 3.22**.

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r \times K \times C}{1 + K \times C + \sum_{i=1}^m K_i \times C_i}, \quad (i = 1, \dots, m) \quad (3.22)$$

Donde  $i$  es el número de intermedios formados durante la degradación (se incluye en la sumatoria también el agua),  $k_r$  es la constante de la reacción,  $K$  es la constante de adsorción del orgánico en el catalizador,  $C$  es la concentración instantánea de orgánico,  $C_i$  es la concentración instantánea de cada intermedio (tipo  $i$ ) de los que puedan formarse y  $K_i$  su constante de adsorción sobre el catalizador [Fernández, 2003]. Si se considera que la concentración de intermedios de reacción es siempre baja ( $C_i \ll C$ ), lo cual es

---

admisibles siempre que la concentración inicial de orgánico sea pequeña (en esta tesis doctoral  $C \leq 0.05$  g/L, para los plaguicidas y la mezcla de los mismos), se puede obviar el término correspondiente a los intermedios obteniéndose la **ecuación 3.23**:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_r \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (3.23)$$

Si la concentración inicial de contaminante es suficientemente pequeña, el término  $1 + K \cdot C$  puede aproximarse a 1, y su integral relaciona la concentración de contaminante orgánico presente en la mezcla con el tiempo transcurrido en el proceso fotocatalítico (**ecuación 3.24**):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_r \cdot K \cdot t \quad (3.24)$$

Teniendo en cuenta lo descrito en el **apartado 3.2.9**, sobre la evaluación de la radiación UV, el tiempo de tratamiento puede sustituirse por el tiempo de iluminación durante la fotocatalisis, obteniéndose la relación entre la concentración de contaminante y  $t_{30w}$  (**ecuación 3.25**):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{ap} \cdot t_{30w} \quad (3.25)$$

Según esto, la pendiente de la gráfica del  $\ln(C_0/C)$  frente a  $t_{30w}$ , proporciona la constante aparente ( $k_{ap}$ ) o constante cinética de pseudo primer orden.

Para el caso de los experimentos de Fenton y foto-Fenton, se asume que la reacción determinante en este proceso es la reacción de los radicales hidroxilo ( $OH^\bullet$ ) con el contaminante. La degradación de los contaminantes mediante Fenton o foto-Fenton, son también, por tanto, de primer orden (**ecuación 3.26**):

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{OH} [OH^\bullet] \cdot C = k_{ap} \cdot C \quad (3.26)$$

La integración de la ecuación anterior lleva de nuevo a la **ecuación 3.25**. El comportamiento, también en este caso lineal, del  $\ln(C_0/C)$  frente a  $t_{30w}$ , proporciona los valores de  $k_{ap}$  para la degradación de los compuestos orgánicos mediante Fenton y foto-Fenton. Es necesario remarcar que para el caso del Fenton los valores de tiempos son los correspondientes al tiempo real, mientras que en el proceso de foto-Fenton este tiempo pasa a ser tiempo de iluminación ( $t_{30w}$ ).

Además de las correspondientes constantes cinéticas de primer orden, también se ha realizado el estudio de las velocidades iniciales de degradación para cada contaminante tratado mediante ambos PPOA.

En cuanto a la cinética de mineralización de cada plaguicida y de la mezcla de ellos mediante fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$ , y foto-Fenton, se ajusta, también, en todos los casos a una cinética de primer orden, sustituyendo la variable de la concentración de cada plaguicida ( $C$ ) por el valor del COD en función de  $t_{30w}$ . Puesto que en el caso del COD éste permanece constante hasta prácticamente la completa eliminación del plaguicida y avanzado el POA, la cinética de mineralización del mismo a  $\text{CO}_2$  se determina siempre en función del tiempo de iluminación ( $t_{30w}$ ).

### **3.6 Reactores biológicos de lecho fijo a escala planta piloto**

Los reactores de lecho fijo o de película fija permiten el crecimiento de una capa bacteriana en la superficie de un medio (normalmente material plástico), expuesto a la atmósfera de donde se absorbe el oxígeno necesario. Al hacerlo así, la capa microbiana transforma la carga orgánica biodegradable de las aguas residuales en biomasa y subproductos. El lecho bacteriano es habitual en la depuración de aguas residuales urbanas que ya han pasado por una decantación primaria, sin embargo, se pueden también utilizar para aguas con más carga orgánica como son las aguas residuales industriales. Para este tipo de aguas se usan frecuentemente como pre-tratamiento a un sistema de fangos activados en reactores de mezcla perfecta [Gerard, 2001]. Actualmente, los trabajos de investigación en este campo están dirigidos al desarrollo de nuevos sistemas de tratamiento biológicos de lecho fijo que sustituyan a los convencionales sistemas de fangos activos.

En los reactores de lecho fijo, el crecimiento de la biopelícula en el soporte hace que las capas más internas entren en anoxia haciendo que se desprenda parte de la

---

misma de forma automática. A su vez, estos sólidos desprendidos del soporte sirven como alimento a los fangos activos adheridos a los soportes, y se recirculan al reactor o se depositan en su fondo.

Respecto a la ingeniería del proceso, el sistema de aireación es mediante una parrilla de tubos perforados (acero inoxidable o polipropileno), que evita problemas de pérdida de eficiencia, cambio de difusores, etc. En cuanto al proceso de separación de la biomasa procedente del reactor biológico se emplean decantadores.

Las principales ventajas que presentan los reactores biológicos de lecho fijo frente a los convencionales de tanque agitado son:

- Reducción del volumen del reactor gracias al empleo de un soporte que proporciona una superficie específica elevada.
- Dependiendo del porcentaje de soporte plástico empleado en el reactor (se recomienda no superior al 70%), se consigue modificar la superficie y en consecuencia la eficiencia del proceso.
- No requiere recirculación de biomasa al reactor, de forma que la biomasa no depende de la separación final del fango. Como consecuencia, desaparecen los problemas habituales encontrados en procesos convencionales de tanque agitado, relacionados con la sedimentabilidad del fango.
- La operación y control de este tipo de reactores son sencillos, ya que por un lado se evitan los problemas de atascamiento y consecuentemente períodos de limpieza continuados, y por otro lado, no es necesario realizar un control de la purga de fangos ya que el sistema mantiene la biomasa en el reactor hasta que es desprendida del soporte.
- Este tipo de reactor permite la generación de una biopelícula con una elevada actividad. Experimentalmente se ha demostrado que las tasas de nitrificación y desnitrificación en este tipo de reactores son superiores a las obtenidas en los reactores tanque agitado.

Estas ventajas hacen atractivo el uso de este tipo de reactores como único tratamiento posterior al POA óptimo desarrollado para cada agua residual, en lugar de su empleo sólo como etapa de pre-tratamiento al reactor tanque agitado.

---

### **3.6.1 Biorreactor de Lecho Fijo I (RLF-I)**

Todos los experimentos de tratamiento biológico aerobio, en modo discontinuo y continuo, de aguas conteniendo plaguicidas parcialmente oxidados mediante foto-Fenton, y en continuo para aguas residuales industriales, se han llevado a cabo en un sistema biológico a escala planta piloto instalado en la PSA y cedido por la “Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL)” dentro del marco del proyecto nacional FOTODETOX (PPQ 2003-07596-C03-01).

Este sistema de tratamiento biológico aerobio consta de cuatro módulos (**figura 3.14**):

- Tanque de neutralización de 60 L de volumen total.
- Tanque de acondicionamiento de 25 L de volumen total.
- Reactor de Lecho Fijo (RLF-I) de 35 L de volumen total.
- Decantador de 60 L de volumen total.

Todos los tanques son de fondo plano y han sido fabricados en polipropileno. Los tanques están conectados entre sí mediante tubería de silicona de 20 mm de diámetro externo. Los tanques de neutralización y acondicionamiento disponen de dos agitadores mecánicos que permiten la correcta homogenización del sistema durante la operación del mismo. El fluido es impulsado desde el tanque de homogenización al tanque de acondicionamiento a través de una bomba dosificadora peristáltica ALLDOS (ALLDOS Eichler GmbH pfinzthal 205-1,6 D04/A01/E28) que proporciona un caudal variable entre 0.5 y 2.5 L/h. A continuación, se establece una recirculación entre el tanque de acondicionamiento y el reactor de lecho fijo (RLF-I), mediante una bomba centrífuga (PAN WORLD Magnet puma, NH-5PX-Z, 4,5 W) que proporciona un caudal constante de 1.6 L/min.

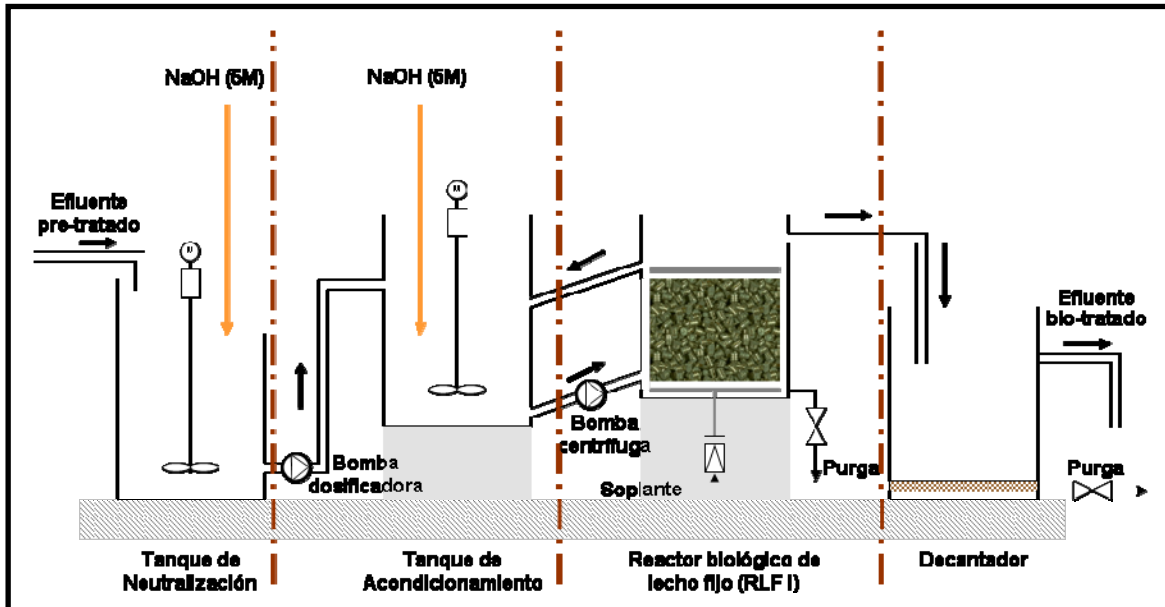


Figura 3.14. Diagrama de flujo del sistema biológico aerobio RLF-I.

El reactor de lecho fijo (RLF-I) se encuentra relleno de soportes de polipropileno marca Pall®Ring (diámetro nominal: 15 mm, densidad: 80 kg/m<sup>3</sup>, área específica: 350 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, fracción de espacio vacío: 0.9 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>), que ocupan un volumen de 20 L y que son colonizados por fangos activos procedentes de la EDAR municipal de la ciudad de Almería. Este biorreactor también está equipado con una soplante que suministra aire a los microorganismos y permite mantener condiciones de saturación de oxígeno en el sistema (O<sub>2</sub> ~ 8 mg/L). En el fondo del RLF-I se dispone un difusor que reparte el aire suministrado por la soplante en forma de burbujas, que ascienden hasta la superficie del reactor.

Por último, cuando el sistema se encuentra en estado estacionario, el efluente biológicamente tratado sale del RLF-I y cae por gravedad al decantador, en el que los restos de biomasa que acompañan al agua se depositan en el fondo y el efluente limpio y tratado sale por la parte superior. Tanto el RLF-I como el decantador disponen de una purga que permite realizar la eliminación de la biomasa acumulada en el fondo de ambos tanques, así como el vaciado del RLF-I cuando el sistema opera en modo discontinuo.

El pH del sistema se controla de forma manual mediante la medida de este parámetro con un pH-metro portátil (CRISON pH25) y la adición de NaOH (5 M) o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

(2 N) según sea necesario. El valor de temperatura se obtiene a partir de los datos proporcionados por el compensador de temperatura incorporado en el pH-metro portátil.

### 3.6.2 Biorreactor de Lecho Fijo II (RLF-II)

La etapa biológica de los ensayos de combinación de fotocátalisis homogénea con oxidación biológica (discontinuo), para el tratamiento de aguas residuales industriales conteniendo un compuesto no biodegradable ( $\alpha$ -metilfenilglicina), se ha llevado a cabo en un reactor aerobio de lecho fijo (RLF-II) a escala planta piloto instalado en la PSA, y diseñado y construido en el marco del proyecto europeo CADOX (Contrato nº: EVK1-CT-2002-00122).

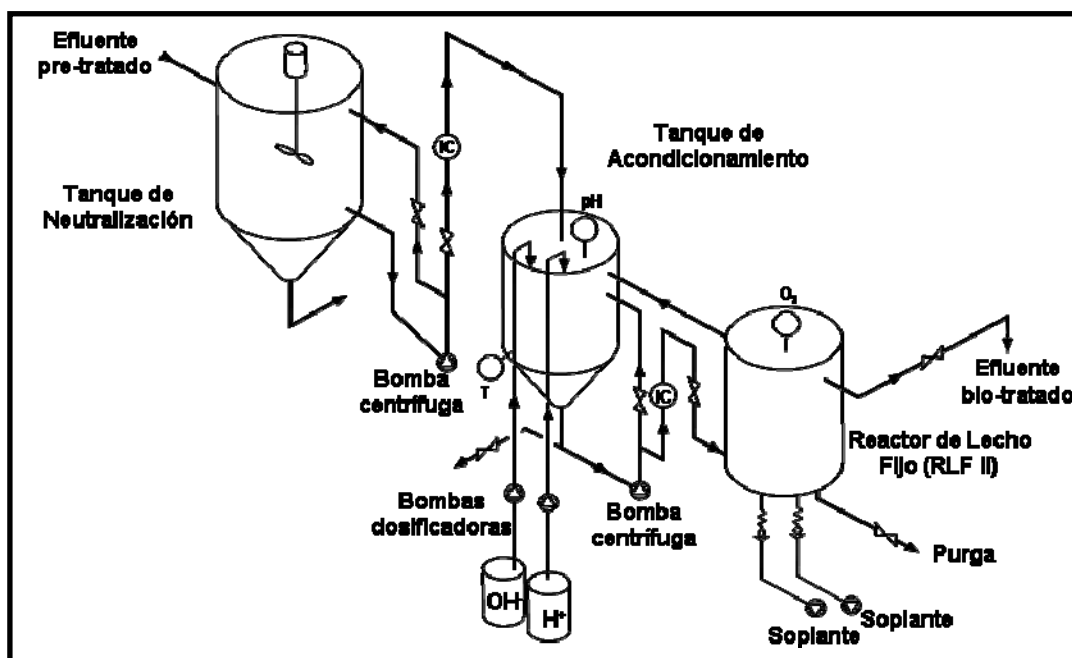


Figura 3.15. Diagrama isométrico del sistema biológico aerobio RLF-II.

Este reactor RLF-II es prácticamente idéntico en su concepción al anteriormente descrito (RLF-I), sin embargo presenta una mayor capacidad de tratamiento así como una parte instrumental más sofisticada. El sistema biológico RLF-II consta de tres módulos claramente diferenciados (figura 3.15):

- Tanque de neutralización cónico de 165 L de volumen total.
- Tanque de acondicionamiento cónico de 100 L de volumen total.
- Reactor de Lecho Fijo (RLF-II) plano de 170 L de volumen total.



Puesto que en esta planta piloto sólo se desarrollaron experimentos de biotratamiento en modo discontinuo, el tanque correspondiente al decantador no fue utilizado y es por eso que no se considera en esta descripción.

Todos los tanques fueron construidos en polipropileno con 8 mm de espesor de pared y fueron ubicados bajo el armazón metálico que soporta los cuatro módulos de captadores CPC pertenecientes a la planta piloto especialmente diseñada, en este proyecto europeo, para aplicaciones de foto-Fenton (ver **sección 3.5.3**).

Los tanques están conectados entre sí mediante tubería de polipropileno, Solarflex 16x23. El tanque de neutralización es cónico de forma que el catalizador empleado en la etapa fotocatalítica pueda separarse por decantación cuando sea necesario, además, este tanque dispone de un agitador mecánico (TIMSA, 300 rpm; 187.5 W. Acero inoxidable), que permite la correcta homogenización del efluente pretratado.

El tanque de acondicionamiento está formado por el tanque cónico principal y por otro de unos 5 L de capacidad que está instalado en su interior y que permite una perfecta agitación por recirculación, evitando así la necesidad de instalar un agitador mecánico. Insertadas en el tanque de 5 L se encuentran dos sondas, una de pH y otra de potencial redox (CRISON), ambas conectadas a sus respectivos controladores CRISON pH28. Esto permite realizar un control automático de pH entre 6.5 y 7.5 en el tanque de acondicionamiento mediante la adición automática de NaOH o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, gracias a la acción ejercida por el controlador sobre dos bombas dosificadoras peristálticas (ALLDOS Eichler GmbH pfinztal 208-1,6, S/N: 04/16937 para el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y ALLDOS Eichler GmbH pfinztal 208-1,6 E22, S/N: 03/73313 para el NaOH). Además, este tanque dispone también de un sensor de temperatura PT100 que permite registrar los valores de este parámetro en cada instante.

El reactor biológico de lecho fijo RLF-II es plano a diferencia de los demás tanques del sistema, en el fondo y superficie del mismo se disponen dos rejillas que sustentan el empaquetamiento del lecho ocupando entre 90 y 95 L del volumen total del reactor. Estos soportes son exactamente los mismos que los empleados en el RLF-I y también son colonizados por fangos activos procedentes de una EDAR. Este reactor está equipado con un control automático de oxígeno disuelto formado por una sonda de

---

oxígeno CRISON (InPro 6050) instalada en el interior del tanque, y un controlador OXI 49 que actúa sobre dos soplantes SIROCCO (caudal máximo de 400 L/h), manteniendo la concentración de oxígeno disuelto en el interior del RLF-II entre 4 y 6 mg/L. El aire de las soplantes es introducido en el fondo del tanque a través de unos tubos de prolipropileno agujerados, que proporcionan un burbujeo lo más homogéneo posible.

El fluido es impulsado desde el tanque de neutralización al de acondicionamiento a través de una bomba centrífuga PAN WORLD CO., (flujo máximo de 1200 L/h), cuyo caudal se regula mediante un rotámetro (indicador de caudal, COMAQUINSA, 0-0.3 L/min) insertado en una tubería de recirculación. Una vez en el tanque de acondicionamiento, entre éste y el RLF-II se establece un flujo de recirculación a un caudal entre 5 y 8 L/min, mediante una segunda bomba centrífuga PAN WORLD CO., (caudal máximo 1200 L/h). También aquí el caudal es regulado por un rotámetro, esta vez con un rango de medida de 0 a 26.5 L/min (**figura 3.16**).



**Figura 3.16.** Fotografías del reactor biológico aerobio RLF-II a escala planta piloto construido dentro del marco del proyecto CADOX.

En el cuadro eléctrico correspondiente a este sistema biológico se encuentra la instrumentación necesaria para la adquisición en línea de los datos procedentes de las sondas CRISON, así como la ejecución de las acciones de control requeridas según los

mismos. La señal de las sondas llega de forma analógica al DAS8000 (DESIN) que es la interfaz de comunicación que dispone de 8 entradas analógicas, 8 entradas digitales y 8 salidas digitales. Este módulo transfiere las señales RS485 a un ordenador el cual mediante la aplicación de un convertidor intermedio AC1000 (DESIN) las transforma en señales RS232. El software "Proasis DAS-Win 3.5" lleva a cabo la adquisición de datos y las acciones de control de pH y oxígeno disuelto programadas.

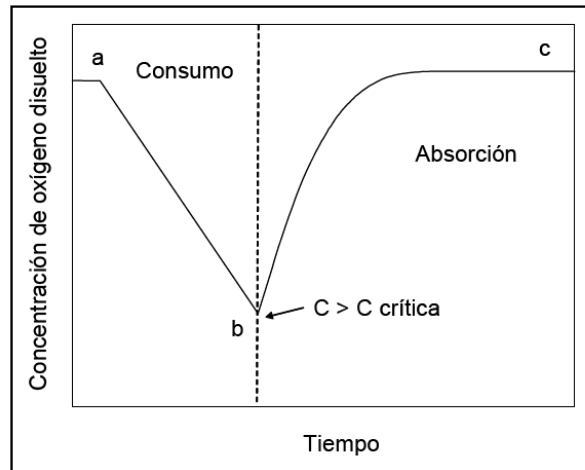
### **3.6.3 Determinación del coeficiente volumétrico de transferencia de materia ( $K_La$ )**

#### Fundamento teórico del método dinámico

El método dinámico para la determinación del  $K_La$  y el consumo de oxígeno en un biorreactor fue propuesto por Taguchi y Humphrey (1966). Este método consta de dos etapas: una primera en la que se obtiene el valor del consumo de oxígeno debido al microorganismo, mediante la anulación del aporte de oxígeno al cultivo; y una segunda etapa en la que se reanuda la aireación. En la **figura 3.17** se observa el perfil de oxígeno disuelto durante un ensayo, obtenido a partir de una sonda de oxígeno [Taguchi y Humphrey, 1966].

Este método dinámico de determinación del  $K_La$  se puede aplicar al caso particular del reactor biológico de lecho fijo, gracias al control automático de oxígeno disuelto presente en el RLF-II que proporciona perfiles de concentración de oxígeno disuelto similares al mostrado en la **figura 3.17**. En este biorreactor el aporte de oxígeno disuelto es interrumpido automáticamente en el momento en el que se alcanza el límite superior del relé, establecido en 6 mg  $O_2/L$ . Mientras que, cuando la concentración de oxígeno desciende por debajo de 4 mg  $O_2/L$ , debido al consumo de éste por parte de los microorganismos, se activa de nuevo las soplantes que introducen aire al sistema.

Según esto, la fase de consumo se corresponde con el momento en el que la concentración de oxígeno disuelto desciende por acción de la biomasa fijada sobre los soportes. Y la fase de absorción ocurre en el momento en el que la biomasa deja de consumir el oxígeno necesario para metabolizar la materia orgánica, ya sea por la toxicidad o no biodegradabilidad de la materia orgánica, o por la ausencia de la misma en el reactor biológico.



**Figura 3.17.** Perfil de concentración de oxígeno disuelto en el reactor biológico durante la aplicación del método dinámico.

### Procedimiento

La adquisición automática de los valores de concentración de oxígeno disuelto cada minuto en el RLF-II, permite obtener los perfiles de consumo y absorción de este parámetro, a partir de los que se puede determinar el valor del  $K_L a$ .

En un sistema gas-líquido, el balance de oxígeno en la fase líquida se expresa según la siguiente ecuación [Casas López y cols., 2006]:

$$\left( \frac{dC_L}{dt} \right) = K_L a (C_S - C_L) - x \cdot q_{O_2} \quad (3.27)$$

Donde  $\left( \frac{dC_L}{dt} \right)$  es la acumulación de oxígeno en la fase líquida;  $K_L a (C_S - C_L)$  representa la velocidad de transferencia de oxígeno del gas al líquido y  $q_{O_2}$  es el consumo específico de oxígeno.

Para el caso particular del reactor biológico de lecho fijo, la determinación del consumo de oxígeno  $q_{O_2}$  resulta imposible debido a que la biomasa está fijada en los soportes lo que impide el cálculo de su concentración.

La formulación clásica del método dinámico para la determinación del  $K_L a$  se basa en un ciclo compuesto por dos etapas: en la primera, la aireación se detiene

automáticamente con lo que la velocidad de transferencia de oxígeno pasa a ser cero ( $K_L a(C_S - C_L) = 0$ ). Entonces la **ecuación 3.27** se transforma en la **ecuación 3.28**.

$$C_L = -x \cdot q_{O_2} \cdot t \quad (3.28)$$

Esto significa que el valor de  $-x \cdot q_{O_2}$  puede obtenerse como la pendiente de la gráfica de  $C_L$  frente al tiempo.

En la segunda etapa, la aireación se restituye (al haber alcanzado el valor mínimo de concentración de oxígeno), y el oxígeno se absorbe en la fase líquida. En esta etapa y una vez conocido el valor del término  $-x \cdot q_{O_2}$ , la **ecuación 3.27** puede expresarse de la siguiente forma:

$$\left( \frac{dC_L}{dt} + x \cdot q_{O_2} \right) = K_L a \cdot C_S - K_L a \cdot C_L \quad (3.29)$$

A partir de esta ecuación,  $K_L a$  se obtiene como la pendiente de la gráfica de  $\left( \frac{dC_L}{dt} + x \cdot q_{O_2} \right)$  frente a  $C_L$ , mientras que la concentración de oxígeno en la fase líquida en equilibrio con la corriente de aire ( $C_S$ ), se obtiene a partir de la intersección con el eje.

### 3.7 Procedimiento Experimental

#### 3.7.1 *Ensayos de descontaminación de aguas mediante fotocátalisis heterogénea (TiO<sub>2</sub>/UV)*

De entre todos los PPOA, aquellos que son capaces de aprovechar la radiación solar son de especial interés en esta tesis doctoral. Estos procesos son la fotocátalisis heterogénea con TiO<sub>2</sub> y la fotocátalisis homogénea mediante foto-Fenton.

En los últimos años, grupos de investigación de todo el mundo han llevado a cabo la degradación fotocatalizada con TiO<sub>2</sub> de todo tipo de sustancias orgánicas, incluidas mezclas complejas. En esta tesis doctoral se ha llevado a cabo la descontaminación de aguas conteniendo plaguicidas y mezcla de los mismos mediante fotocátalisis heterogénea. El TiO<sub>2</sub> empleado en todos los experimentos se conoce comercialmente

como Degussa P-25, procede de Frankfurt (Alemania) y presenta un área superficial entre 51 y 55 m<sup>2</sup>/g. La instalación utilizada en estos ensayos y sus componentes han sido descritos en la **sección 3.5.2**, de este capítulo (“Materiales y métodos”). Estos trabajos de investigación previos han permitido también establecer una concentración óptima de TiO<sub>2</sub> de 200 mg/L para llevar a cabo la degradación de contaminantes mediante fotocátalisis heterogénea [Fernández-Ibáñez y cols., 1999; Malato Rodríguez y cols., 2004].

#### Procedimiento experimental

El procedimiento seguido es el mismo para todos los experimentos de fotocátalisis heterogénea. En primer lugar se llena la instalación con 35 litros de agua destilada (procedente de la planta de agua destilada de la Plataforma Solar de Almería), y se adiciona la concentración deseada del contaminante o contaminantes cuya degradación se quiere estudiar. El sistema opera en modo discontinuo, alcanzándose una completa homogenización de la mezcla una vez transcurridos 15 minutos. Esta etapa se lleva a cabo con los captadores solares tapados con objeto de evitar cualquier posible efecto que pueda tener la radiación solar sobre la mezcla durante su correcta homogenización. En este punto, se toma una muestra para comprobar la concentración inicial de contaminante/s presente en el sistema. A continuación, se adiciona el catalizador, 200 mg/L de TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 (7g) y se deja recircular el sistema en oscuridad durante otros 15 minutos para asegurar que la suspensión sea homogénea. Transcurrido este tiempo se toma una segunda muestra y se destapan los captadores iniciándose así el proceso de fotocátalisis heterogénea. La frecuencia de toma de muestras en todos los ensayos realizados ha sido de 15 minutos hasta la completa desaparición del compuesto/s y 30 minutos para las siguientes.

#### **3.7.2 Ensayos de descontaminación de aguas mediante fotocátalisis heterogénea (foto-Fenton)**

El sistema Fenton está formado por una mezcla de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e ión ferroso, el cual inicia y cataliza la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dando lugar a la generación de radicales hidroxilo (OH<sup>\*</sup>). La irradiación de las disoluciones en reacción con rayos UV o UV/luz visible provoca un incremento en las velocidades de reacción y los rendimientos de degradación de los contaminantes orgánicos (foto-Fenton). La generación de estos radicales incluye una serie de complejas reacciones en cadena [Neyens y Baeyens, 2003].

---

### Procedimiento experimental

Todos los experimentos de descontaminación de aguas mediante fotocátalisis homogénea (foto-Fenton), se han llevado a cabo en el fotorreactor descrito en la **sección 3.5.3**, y siguiendo un modo de operación discontinuo, al igual que para los ensayos de degradación mediante fotocátalisis con  $\text{TiO}_2$ . En primer lugar se llena la instalación con 75 litros de agua destilada (procedente de la planta de agua destilada de la Plataforma Solar de Almería), y se adiciona, directamente en el reactor y con los CPC tapados, la concentración deseada de contaminante o contaminantes cuya degradación se desea estudiar. En el caso del tratamiento de las aguas reales industriales, se adicionan 75 litros de las mismas directamente al reactor (sin dilución con agua destilada), también con los captadores CPC tapados para evitar cualquier posible efecto de la radiación solar sobre la mezcla. Transcurridos 15 minutos de recirculación se alcanza la homogenización del sistema y se toma una muestra para comprobar la concentración inicial de cada uno de las sustancias añadidas, o el COD de partida correspondiente a las aguas reales a tratar. A continuación, se ajusta el pH de la mezcla entre 2.7 y 2.9 con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N (pH óptimo para foto-Fenton [Safarzadeh-Amiri y cols., 1996; Pignatello, 1992]), y se adiciona la cantidad de sal de hierro ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) necesaria para obtener la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  deseada en función de las condiciones iniciales establecidas en el experimento. Transcurridos otros 15 minutos de homogenización se toma una muestra para el control de la cantidad de hierro disuelta y se adicionan 100 mL de peróxido de hidrógeno, con lo que comienza el proceso de Fenton en la oscuridad, que se mantiene durante 15 minutos. A continuación se toma una muestra para evaluar la degradación y mineralización en esta primera etapa, y se destapan los CPC iniciándose el proceso de foto-Fenton. A partir de este momento, se toman muestras cada 15 minutos hasta que se eliminan completamente los contaminantes iniciales y, después, cada 30 minutos para estudiar la evolución del grado de mineralización mediante el descenso del COD o la DQO. En cuanto a la temperatura de operación, ésta ha sido controlada en un valor de  $30^\circ\text{C}$  para todos los ensayos de foto-Fenton realizados en este fotorreactor.

En esta tesis doctoral se han realizado dos tipos de experimentos de fotocátalisis homogénea, unos orientados a evaluar la cinética de degradación de los contaminantes originales mediante foto-Fenton, y otros destinados a la toma de muestras para el análisis de la toxicidad y biodegradabilidad de efluentes procedentes de diferentes etapas del proceso fotocatalítico. En ambos, las condiciones de operación se diferenciaron únicamente en la adición del peróxido de hidrógeno. Para el caso de los experimentos

---

cinéticos, se mantuvo un intervalo de concentración del  $H_2O_2$  de entre 200 y 500 mg/L en el reactor durante todo el ensayo. Sin embargo, en aquellos en los que las muestras iban destinadas a estudios toxicológicos y de biodegradabilidad, se llevó a cabo una dosificación controlada de  $H_2O_2$ , adicionando pequeñas cantidades de la misma después de la toma de cada muestra y a medida que el peróxido añadido iba consumiéndose. De esta forma se consiguió que las muestras tomadas no contuvieran en ningún caso una cantidad de peróxido de hidrógeno residual que pudiera interferir negativamente en las medidas toxicológicas y de biodegradabilidad.

### **3.7.3 Puesta en marcha y acondicionamiento de los reactores biológicos**

El acondicionamiento de los reactores biológicos de lecho fijo utilizados en esta tesis doctoral, sigue una serie de etapas encaminadas a la puesta en marcha de los mismos después de garantizar la óptima actividad de la biomasa fijada sobre los soportes de polipropileno:

- a. En primer lugar se lleva a cabo la inoculación del reactor de lecho fijo (RLF) con al menos el 70% del volumen total de fangos activos procedentes de la depuradora municipal de aguas residuales de Almería (El Bobar) (25 L para el RLF-I y 130 L para el II). Este volumen se diluye con agua destilada hasta alcanzar el volumen mínimo que permita una recirculación continua entre el tanque de acondicionamiento y el RLF. A esta mezcla inicial se le añaden las soluciones del medio mineral A, B, C, D, E y F detalladas en el **apartado 3.1.2**, en función de la concentración de carbono presente en el sistema (agua de depuradora en la que se encuentra suspendida la biomasa, diluida con agua destilada), y según la relación que debe de existir ente el carbono, nitrógeno, hierro, fósforo y calcio, especificados en la **tabla 3.2**. De esta forma es posible asegurar unas condiciones y un medio óptimos para el crecimiento y fijado de la biomasa sobre los soportes (Pall®Ring). En el caso especial en el que las aguas residuales industriales a tratar en el RLF sean de carácter salino (agua de mar), los fangos activos inoculados en el reactor deben de proceder de una depuradora específica que maneje agua de mar y bacterias acondicionadas a este medio de características osmóticas especiales.



La recirculación de la mezcla entre el tanque de acondicionamiento y el RLF (**figuras 3.14 y 3.15**), se mantiene durante al menos unos 7 u 8 días a un caudal mínimo, que en el caso del RLF-I es de 1.6 L/min y en el RLF-II de 8 L/min. Durante esta etapa no se añade al sistema ninguna fuente adicional de carbono, ni tampoco más medio mineral, únicamente se asegura un pH entre 6.5 y 7.5 en todo momento, así como una correcta aireación que mantenga la concentración de oxígeno disuelto siempre por encima de 4 mg/L. En este período de tiempo el COD procedente del agua de depuradora sobre la que la biomasa se encuentra suspendida (80-100 mg/L), se verá reducido hasta un valor mínimo procedente de la propia actividad metabólica de las bacterias (20-30 mg/L).

Durante esta etapa, se puede observar cómo se alcanza la completa fijación de la biomasa sobre los soportes de polipropileno, mediante la medida de los sólidos totales en suspensión (STS, **apartado 3.2.10**). Este parámetro va decreciendo a lo largo de los días hasta un valor de cero, lo que se traduce en una cantidad mínima de biomasa en suspensión dentro del sistema. La medida de STS también permite detectar posibles problemas en el sistema que provoquen la desorción de la biomasa de los soportes, si su valor empieza a aumentar sería indicativo de que el agua residual a tratar es tóxica y provoca la muerte de las bacterias, o que los valores de pH u oxígeno disuelto no son los óptimos.

- b. Con objeto de obtener, de forma rápida, una gran cantidad de biomasa activa en el sistema, se recomienda realizar una segunda inoculación del biorreactor añadiendo esta vez una cantidad menor de fangos activos procedentes de la depuradora directamente al tanque de acondicionamiento (alrededor de 15 L en el RLF-I y 70 L en el RLF-II), de forma que se mezcle con el agua, libre ya de sólidos en suspensión. Con esto se consigue una mayor concentración específica de biomasa, y un lecho fijo muy poblado en corto espacio de tiempo.
- c. Después de la inoculación del reactor se recomienda alimentar al mismo con un efluente de biodegradabilidad variable, normalmente se opta por ir añadiendo pequeñas cantidades del agua residual de entrada a una

depuradora municipal, la cual presenta valores de COD elevados (1-5 g/L). Tras un par de adiciones (COD diluido en el sistema entre 50 y 100 mg/L), y de cara a llevar a cabo las siguientes etapas de acondicionamiento, se puede vaciar completamente el sistema, muy lentamente para evitar un posible arrastre de la biomasa recién fijada a los soportes, y llenar completamente con el agua residual de entrada a la depuradora diluida con agua destilada, y con la correspondiente adición de las soluciones de medio mineral, de forma que presente un COD inicial de 200-500 mg/L. Transcurridos unos días (alrededor de 7 días), el COD habrá descendido a sus valores mínimos de entre 20 y 30 mg/L. Esta etapa resulta especialmente importante, puesto que en ella, se consigue un crecimiento de la biomasa adherida a los soportes y un espesor de biopelícula idóneo para afrontar la degradación biológica aerobia de las aguas residuales industriales en óptimas condiciones. En el caso de no disponer de un agua residual de entrada a una EDAR, es posible afrontar esta etapa de alimentación de la biomasa con la adición de una sustancia biodegradable como puede ser la glucosa, manteniendo los valores de COD detallados anteriormente.

Esta etapa se repetirá siempre que se detecte un descenso en la actividad de la biomasa fijada o en su concentración adherida a los soportes (aumento de STS), con objeto de regenerar el sistema recuperando las condiciones óptimas iniciales.

- d. Por último y previamente a rellenar el sistema con cargas completas de aguas residuales parcialmente tratadas mediante PPOA, se recomienda adaptar la biomasa al nuevo efluente industrial que va a recibir, de forma que se pueda evitar la pérdida de una cantidad importante de biomasa activa debido a un posible "shock" provocado por un cambio brusco de efluente (condiciones de biodegradabilidad limitantes). Para ello, basta con llevar a cabo un par de adiciones de efluente pre-oxidado mediante un POA sobre el tanque de acondicionamiento, que supongan un COD ya en el sistema, primero de alrededor de 70 mg/L y en segundo lugar de 200 mg/L aproximadamente.

En caso de vaciar completamente el sistema y añadir directamente todo el volumen de efluente procedente del POA, es posible que una cantidad de la biomasa fijada se vea dañada, aumentando el valor de los STS. Esto ralentizará la degradación biológica de esas aguas, hasta que la biomasa se adapte y utilice esa nueva fuente de carbono (características de biodegradabilidad no óptimas), para recuperarse y aumentar la concentración de biomasa en la biopelícula. Después de este “shock” inicial el resto de cargas que se realicen, serán biodegradadas con mayor rapidez.

Una vez finalizadas estas cuatro etapas, el reactor biológico de lecho fijo se encuentra en condiciones óptimas para llevar a cabo la degradación biológica de efluentes previamente oxidados mediante un POA, ya sea en un modo de operación discontinuo o discontinuo.

#### ***3.7.4 Combinación de fotocátalisis homogénea y tratamiento biológico aerobio (modo discontinuo o continuo), para la depuración de aguas residuales***

La combinación entre el POA y el tratamiento biológico aerobio en lecho fijo, para la depuración de aguas residuales conteniendo plaguicidas o contaminantes persistentes, requiere la realización de una serie de estudios previos. Análisis toxicológicos y ensayos de biodegradabilidad (**apartados 3.3 y 3.4**), son necesarios para la determinación del momento óptimo, durante el proceso fotocatalítico, en el que las condiciones de biodegradabilidad del efluente pre-tratado permitan su traspaso a un reactor biológico. La mineralización del efluente se completará durante el tratamiento biológico.

La combinación de ambos procesos se puede llevar a cabo en modo discontinuo o continuo. El proceso fotocatalítico siempre se lleva a cabo en modo discontinuo, de forma que se tratan parcialmente diversas cargas de agua residual contaminada, que posteriormente, pasan al reactor biológico. En cuanto al proceso biológico, éste puede realizarse en modo discontinuo o continuo, se recomienda comenzar el tratamiento añadiendo cargas de efluente pre-oxidado (cada tres o cuatro días dependiendo del COD a eliminar), para a continuación comenzar con un tratamiento continuo del mismo.

En primer lugar, se procede al tratamiento parcial de las aguas residuales conteniendo plaguicidas o contaminantes recalcitrantes mediante foto-Fenton. El proceso

---

se detiene justo en el punto en el que la mezcla deja de ser tóxica y sea además suficientemente biodegradable como para afrontar un posterior tratamiento biológico. Para ello, inicialmente se añade la cantidad de peróxido de hidrógeno requerida (conocida a partir de la experimentación previa), para alcanzar ese momento específico de la fotocatalisis. De esta forma, una vez que el peróxido de hidrógeno se ha consumido por completo, el efluente puede considerarse en condiciones óptimas para su vertido al biorreactor.

El efluente parcialmente tratado mediante foto-Fenton se recoge inicialmente en el tanque de neutralización (**figuras 3.14 y 3.15**), en el que se ajusta el pH de manera aproximada a 7 usando una disolución de NaOH 2.5 M. En este tanque de fondo cónico se separan también los fangos que se hayan podido formar debido a la precipitación del  $\text{Fe}^{3+}$  en forma de hidróxido férrico al neutralizar la mezcla. Antes de pasar al reactor biológico propiamente dicho, se añaden las soluciones del medio mineral que sean necesarias en función de los valores medidos de:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , presentes en el efluente pre-tratado, y teniendo en cuenta las relaciones que deben cumplirse entre el COD y el N, P, Fe, Ca, Mg y Na (**apartado 3.1.2**).

A continuación se trasvasa la mezcla al tanque de acondicionamiento (**figuras 3.14 y 3.15**), en el que se ajusta el pH de manera más fina entre 6.5 y 7.5, bien manualmente o mediante un control automático dependiendo del sistema empleado (RLF-I y RLF-II, respectivamente). En el modo de operación discontinuo, el sistema formado por el tanque de acondicionamiento y el RLF habrán sido previamente vaciados para después llenarse completamente con el efluente parcialmente oxidado. La recirculación entre ambos tanques se mantiene hasta reducir el COD del efluente a un valor cercano al procedente del propio metabolismo de la biomasa (20-30 mg/L). Diariamente se toma una muestra para medir el COD, STS y se controla el pH, la temperatura del sistema y la concentración de oxígeno disuelto. En condiciones normales el valor de COD debe ir descendiendo a medida que el pH y el oxígeno disuelto también decrecen, parámetros que deberán ser corregidos automáticamente o de manera manual para garantizar que el sistema continúe funcionando correctamente. Además, con objeto de evaluar los procesos de nitrificación o desnitrificación que puedan estar ocurriendo en el biorreactor, se miden también diariamente las concentraciones de  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NO}_2^-$ .

Una vez que el valor mínimo de COD se mantiene durante un día, el tratamiento ha terminado y se puede verter el efluente directamente al desagüe sin que se produzca un arrastre significativo de biomasa y cumpliendo perfectamente con los límites de vertido legales.

En cuanto al modo de operación en continuo, el tanque de acondicionamiento y el RLF (**figuras 3.14**), deben de encontrarse completamente llenos, de forma que al introducir continuamente un caudal de efluente parcialmente oxidado procedente del tanque de neutralización, el sistema alcanza el estado estacionario y al mismo tiempo, un caudal equivalente sale por el rebosadero del RLF hacia el decantador. A su vez, por el rebosadero del decantador se obtiene el agua completamente tratada, y cumpliendo los límites legales de vertido. La posible biomasa que haya sido arrastrada a la salida del RLF es recogida a través de la purga situada al fondo del decantador.

En este caso la periodicidad de toma de muestras se aumenta a dos o tres veces al día, de forma que se garantice que sea cual sea el caudal de entrada al tanque de acondicionamiento, y por consiguiente el de salida al decantador, las condiciones de COD y concentraciones de  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NO}_2^-$ , cumplen la normativa vigente. Además, y con objeto de comprobar que las condiciones óptimas de crecimiento y actividad de la biomasa se mantienen en el interior del RLF, es necesario controlar periódicamente (una vez al día), no sólo los valores de pH, oxígeno disuelto y STS, sino también la concentración de todos los aniones y cationes detallados anteriormente, cuya presencia en el medio resulta imprescindible para conseguir que la biomasa se mantenga activa y correctamente fijada sobre los soportes de polipropileno. Cualquier alteración en los valores considerados como óptimos para estos parámetros puede traducirse como algún fallo en el biorreactor que puede dar lugar a la muerte y desorción de la biomasa.

En general siempre que se detecte pérdida de actividad o disminución de la cantidad de biomasa fijada en los soportes, bien por un cambio en las características del efluente a tratar (aumento de la toxicidad o disminución de la biodegradabilidad), o por un fallo técnico que provoque alteraciones en la concentración de oxígeno o en el valor de pH del sistema biológico, la recuperación de la biomasa se puede conseguir adicionando al reactor las aguas de entrada de una depuradora municipal (o glucosa), lo que permite proporcionar al sistema una carga de carbono orgánico completamente biodegradable (COD entre 200 y 500 mg/L).

---



## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---





## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Caracterización de los plaguicidas seleccionados

La persistencia en el medio ambiente y la no-biodegradabilidad de los plaguicidas seleccionados justifican la necesidad de su degradación usando tecnologías alternativas a los tratamientos biológicos convencionales, siendo el objetivo de esta Tesis la aplicación de Procesos de Oxidación Avanzada mediante fotocátalisis solar.

Para ello, resulta necesaria la caracterización de los plaguicidas cuyo tratamiento será objeto de estudio destacando la importancia de determinar la toxicidad ( $EC_{50}$ ) y biodegradabilidad que presentan los plaguicidas seleccionados para este estudio a la concentración escogida (50 mg/L).

#### **4.1.1 Determinación de la $EC_{50}$ mediante ensayos con *Vibrio fischeri***

En primer lugar se determina la concentración efectiva que inhibe al 50% de las bacterias luminiscentes *Vibrio fischeri* ( $EC_{50}$ ), siguiendo el procedimiento descrito en la **sección 3.3.1**. Se trata, pues, de un método estándar que permite obtener un parámetro de toxicidad característico para cada plaguicida. En la **tabla 4.1** se muestran los

---

resultados obtenidos en este análisis. Para el caso del oxamilo se ha determinado la toxicidad no sólo del compuesto puro sino también del comercial, teniendo en cuenta que este último será el tratado por fotocatalisis solar.

**Tabla 4.1.** Porcentaje de inhibición y  $EC_{50}$  para cada uno de los plaguicidas seleccionados

Plaguicida (producto técnico)	Concentración de principio activo (mg/L)	pH	% inhibición	$EC_{50}$ (mg/L)
Oxamilo (99.6%)	61.6	6,86	92	7.0
Vydate (oxamilo 24%)	50.5	6.85	77	9.1
Cimoxanilo (98.2%)	50.7	6.77	59	38.9
Metomilo (99.4%)	51.9	7.61	61	34.1
Dimetoato (98.2%)	51.0	7.68	71	15.0
Pirimetanil (98.2%)	50.1	6.58	61	36.0
Telone (90%)	54.9	6.15	32	81.1

Como se puede observar en la tabla anterior, la concentración efectiva que inhibe al 50% de las bacterias resulta ser inferior a la concentración de plaguicidas seleccionada para el estudio de la degradación de los mismos (50 mg/L), en todos los casos excepto para el telone (1,3-dicloropropeno), en el que el  $EC_{50}$  es superior a 80 mg/L. Esto se traduce en que todos los plaguicidas analizados, a excepción del telone, pueden considerarse tóxicos con respecto a la bacteria luminiscente *Vibrio fischeri*.

Los valores de  $EC_{50}$  obtenidos para la mayoría de los plaguicidas se encuentran en el orden de decenas de mg/L, concentración lo suficientemente elevada como para que resulte difícil de encontrarse en aguas naturales o residuales municipales, pero que sin embargo, pueden encontrarse fácilmente en aguas residuales industriales procedentes por ejemplo de la agricultura intensiva o de las fábricas de producción o formulación de plaguicidas.

---

#### **4.1.2 Evaluación de la toxicidad de cada plaguicida por inhibición en fangos activos procedentes de una EDAR**

Teniendo en cuenta la mayor sensibilidad de la bacteria marina *Vibrio fischeri* frente a los fangos activos procedentes de una estación depuradora de aguas residuales (EDAR), se evalúa también la toxicidad aguda que presentan las diluciones de los plaguicidas a 50 mg/L de concentración cada uno, sobre dichos fangos activos mediante respirometría. De esta forma, se pretende conocer la toxicidad que provoca un vertido de aguas residuales conteniendo cada uno de estos plaguicidas sobre una EDAR.

Los ensayos de respirometría se han llevado a cabo para todos los casos excepto para el telone. La alta volatilidad de este plaguicida hace imposible la evaluación de su toxicidad mediante respirometría sobre fangos activos de EDAR, debido a la continua aireación a la que los fangos son sometidos durante este ensayo.

En la **figura 4.1** se muestran los perfiles de tasas de respiración (OUR) obtenidos para cada uno de los plaguicidas durante los ensayos de respirometría. En cada uno de estos gráficos se diferencia claramente la parte que corresponde a la alimentación con acetato hasta alcanzar la tasa de respiración máxima (OUR<sub>max</sub>), de la parte que muestra el descenso de la OUR provocado por la adición del plaguicida.

Por otro lado, en la **tabla 4.2** se resumen los valores de toxicidad aguda sobre fangos activos expresados en porcentaje de inhibición, y calculados a partir de los perfiles de las tasas de respiración mostrados en la **figura 4.1**. Se observa un porcentaje de inhibición inferior al 20% para todos los plaguicidas estudiados, e incluso de cero para el caso particular del oxamilo comercial. Este resultado pone de manifiesto la menor sensibilidad de los fangos activos de EDAR con respecto a la mostrada por la bacteria marina *Vibrio fischeri* en la determinación de la toxicidad. Esto se traduce en la inocuidad de estos plaguicidas para la biomasa que desarrolla la degradación biológica de los contaminantes en una EDAR.

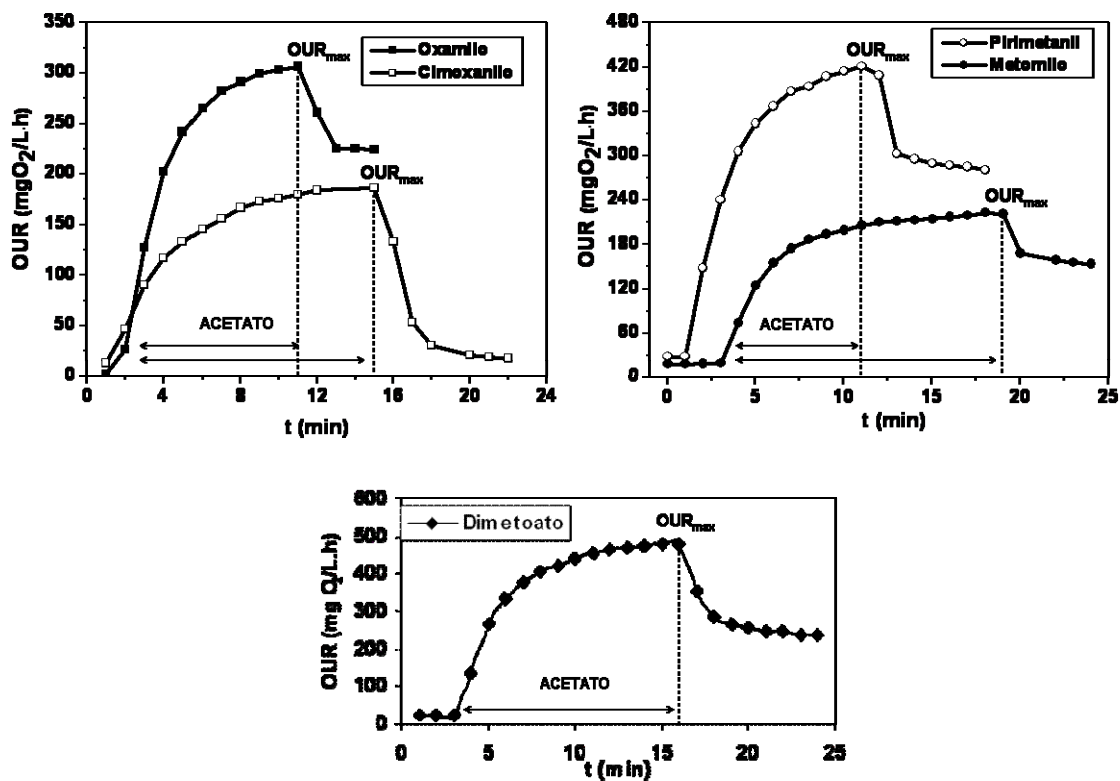


Figura 4.1. Perfiles de tasa de respiración (OUR, mg O<sub>2</sub>/L.h) obtenidos durante los ensayos de respirometría para cada uno de los plaguicidas.

Tabla 4.2. Porcentajes de inhibición sobre fangos activos de EDAR para cada plaguicida a una concentración de 50 mg/L. <sup>(1)</sup> Formulación comercial

Plaguicida	Concentración de principio activo (mg/L)	% inhibición (fangos activos)
Vydate (Oxamilo 24%) <sup>(1)</sup>	47.9	0
Cimoxanilo (98.2%)	61.7	12.4
Metomilo (99.4%)	51.5	17.8
Dimetoato (98.2%)	50.0	9.5
Pirimetanil (98.2%)	50.1	8.5

---

El siguiente paso sería determinar la biodegradabilidad de estos plaguicidas para saber si podrían ser biológicamente degradados en una EDAR.

#### **4.1.3 Estimación y determinación de la biodegradabilidad de cada uno de los plaguicidas seleccionados**

Los valores de toxicidad obtenidos mediante *Vibrio fischeri* y respirometría deben completarse con el estudio de la biodegradabilidad, puesto que, ambos parámetros definen características de los compuestos completamente diferentes. Esto significa que determinados contaminantes pueden no ser biodegradables independientemente de la toxicidad aguda que presenten para ciertos microorganismos.

Existen una serie de métodos para la estimación de la biodegradabilidad (**sección 3.4**), que pueden compararse con los valores que se obtienen a partir de los análisis experimentales de la misma mediante Zahn-Wellens y DBO<sub>5</sub> (este último para contaminantes volátiles como el telone).

##### Estimación cualitativa de la biodegradabilidad

A continuación se presenta la biodegradabilidad estimada con cada uno de los métodos estudiados y para cada uno de los plaguicidas seleccionados en esta tesis doctoral.

a. Modelo cualitativo basado en la subestructura.

Este modelo clasifica la biodegradabilidad de los plaguicidas en función de los grupos funcionales presentes en su estructura y proporcionando el tiempo de vida media del compuesto en el medio ambiente ( $t_{1/2}$ ). En la **tabla 4.3**, se resumen las estimaciones obtenidas para cada plaguicida según la **tabla 3.5** de la **sección 3.4.1**.

Para aquellos plaguicidas cuya estructura química presenta más de un grupo funcional de los clasificados en este método estimativo, se toma el valor de tiempo de vida medio en el ambiente más restrictivo. Para el caso del cimoxanilo, se estima que es biodegradable con un  $t_{1/2} < 16$  días, mientras que para el pirimetanil, se considera no biodegradable con un  $t_{1/2} > 20$  días.

**Tabla 4.3.** Estimación de la biodegradabilidad de los plaguicidas seleccionados mediante el modelo cualitativo basado en la subestructura

Plaguicida	Grupos funcionales	Biodegradabilidad estimada ( $t_{1/2}$ en ambiente)
Oxamilo	Hidrocarbonado	Biodegradable (3-17 días)
Cimoxanilo	Sustitución grupo ciano en cadena no ramificada	Biodegradable (< 10 días)
	Aminas	Biodegradable (2-16 días)
Metomilo	Aminas	Biodegradable (2-16 días)
Dimetoato	Sulfonatos	Biodegradable (2-17 días)
Pirimetanil	Dos anillos	Persistente (> 20 días)
	Aminas	Biodegradable (2-16 días)
	Anillo bencénico con varias sustituciones	Biodegradable (2-16 días)
Telone	Dos sustituciones de halógenos en sustancia no cíclica	Persistente (> 15 días)

b. Programa de probabilidad de biodegradabilidad.

En este modelo se aplican los factores recogidos en la **tabla 3.6** de la **sección 3.4.1**, para el modelo “BIODEG” y el “Survey”, aplicando las ecuaciones lineales y no lineales, y de biodegradabilidad inicial y final, respectivamente. En la **tabla 4.4**, se muestran los resultados obtenidos para ambos modelos aplicados a cada uno de los plaguicidas seleccionados.

Se observa en este caso, que la biodegradabilidad final para todos los plaguicidas empleando el modelo “Survey” resulta ser de meses a semanas, lo que significa que se degradan biológicamente en ese tiempo. Sin embargo el modelo BIODEG muestra resultados más dispares, diferenciando incluso entre los valores obtenidos con la ecuación lineal y la no lineal, como es el caso del metomilo, dimetoato y pirimetanil.

**Tabla 4.4.** Estimación de la biodegradabilidad de los plaguicidas seleccionados mediante el programa de probabilidad de biodegradabilidad

<b>Plaguicida (producto técnico)</b>	<b>Modelo BIODEG</b>	<b>Modelo Survey</b>
Oxamilo	Lineal: $y = 1.06 > 0.5$ Rápidamente biodegradable	Biodeg. Primaria: $y = 3.9$ Biodegradable en días
	No lineal: $y = 0.99 > 0.5$ Rápidamente biodegradable	Biodg. Final: $y = 2.6$ Biodegradable meses-semanas
Cimoxanilo	Lineal: $y = 1.38 > 0.5$ Rápidamente biodegradable	Biodeg. Primaria: $y = 3.9$ Biodegradable en días
	No lineal: $y = 1.00 > 0.5$ Rápidamente biodegradable	Biodg. Final: $y = 2.6$ Biodegradable meses-semanas
Metomilo	Lineal: $y = 0.62 > 0.5$ Rápidamente biodegradable	Biodeg. Primaria: $y = 3.9$ Biodegradable semanas-días
	No lineal: $y = 0.40 < 0.5$ No Rápidamente biodegradable	Biodg. Final: $y = 2.6$ Biodegradable meses-semanas
Dimetoato	Lineal: $y = 0.15 < 0.5$ No Rápidamente biodegradable	Biodeg. Primaria: $y = 3.7$ Biodegradable semanas-días
	No lineal: $y = 0.01 < 0.5$ No Rápidamente biodegradable	Biodg. Final: $y = 2.6$ Biodegradable meses-semanas
Pirimetanil	Lineal: $y = 0.53 > 0.5$ Rápidamente biodegradable	Biodeg. Primaria: $y = 3.3$ Biodegradable en semanas
	No lineal: $y = 0.36 < 0.5$ No Rápidamente biodegradable	Biodg. Final: $y = 2.5$ Biodegradable meses-semanas
Telone	Lineal: $y = 0.47 < 0.5$ No Rápidamente biodegradable	Biodeg. Primaria: $y = 3.5$ Biodegradable semanas-días
	No lineal: $y = 0.09 < 0.5$ No Rápidamente biodegradable	Biodg. Final: $y = 2.6$ Biodegradable meses-semanas

**Tabla 4.5.** Estimación de la biodegradabilidad de los plaguicidas seleccionados mediante el modelo alifático acíclico y aromático monocíclico

Plaguicida	Alifáticos acíclicos	Alifáticos acíclicos con ácido fosfórico o aminas terciarias	Aromáticos monocíclicos
Oxamilo	B = 0.09 > 0 Fácilmente biodegradable	No pertenece	No pertenece
Cimoxanilo	B = 0.31 > 0 Fácilmente biodegradable	No pertenece	No pertenece
Metomilo (contiene aminas terciarias)	No pertenece	B = -3.59 < 0 Difícilmente biodegradable	No pertenece
Dimetoato	B = 0.13 > 0 Fácilmente biodegradable	No pertenece	No pertenece
Pirimetanil	No pertenece	No pertenece	B = 0.30 > 0 Fácilmente biodegradable
Telone	B = -0.01 < 0 Difícilmente biodegradable	No pertenece	No pertenece

c. Modelo alifático acíclico y aromático monocíclico.

Este modelo emplea una serie de factores (**tablas 3.7, 3.8 y 3.9** de la **sección 3.4.1**), correspondientes a las subestructuras presentes en las formulaciones químicas de cada plaguicida para el cálculo del factor de biodegradabilidad. Estos factores son función del modelo que se aplique, que, a su vez, depende del grupo funcional presente en la sustancia química. En la **tabla 4.5**, se muestran los resultados obtenidos en la estimación del factor de biodegradabilidad de cada plaguicida mediante el modelo alifático acíclico y aromático monocíclico.

Estos modelos clasifican a la mayoría de plaguicidas como biodegradables, excepto el metomilo y el telone que se clasifican como difícilmente biodegradables.



---

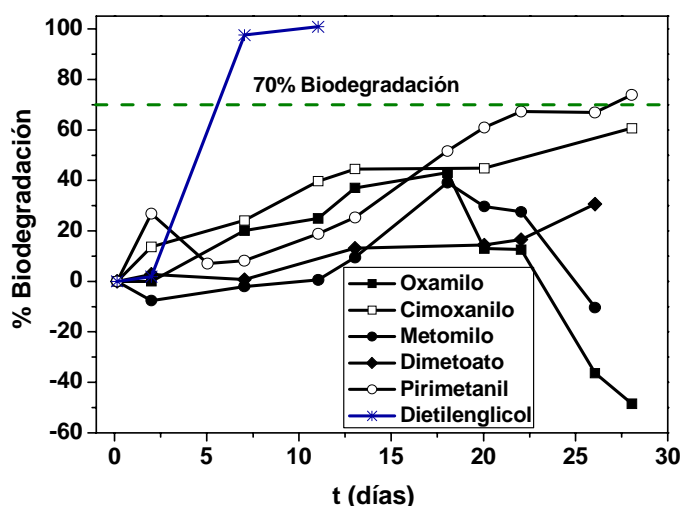
A partir de estos resultados cualitativos se puede apreciar, que éstos métodos no siempre coinciden en su estimación de la biodegradabilidad de cada plaguicida, a pesar de que todos ellos son dependientes de la estructura química del contaminante. Por tanto, y debido a esta disparidad de resultados, se decidió aplicar métodos empíricos, que a priori resultan más largos y costosos pero que proporcionan una gran fiabilidad, como se verá a lo largo de este trabajo.

#### Análisis de la biodegradabilidad inherente. Ensayo de Zahn Wellens

El método de Zahn-Wellens se usa para la determinación de la biodegradabilidad inherente de los contaminantes no volátiles (**sección 3.4.3**). Para ello, se preparan disoluciones de cada uno de los plaguicidas a una concentración aproximada de 50 mg/L, y se someten al ensayo de Zahn-Wellens durante 28 días (**figura 4.2**). Este método se puede aplicar para un intervalo de COD entre 0 y 400 mg/L, de forma que se escogieron los 50 mg/L por ser la concentración de plaguicida seleccionada para los ensayos de fotocátalisis.

Aquellos contaminantes cuyo porcentaje de biodegradación supera el 70% (línea discontinua en la **figura 4.2**), son considerados biodegradables después de un determinado número de días (máximo 28 días) en contacto con los fangos activos procedentes de EDAR. En la **tabla 4.6**, se recogen las conclusiones extraídas de la **figura 4.2** sobre el porcentaje de biodegradación correspondiente a cada disolución de plaguicida.

De acuerdo con esta tabla, únicamente el cimoxanilo y el pirimetanil serían clasificados como muy lentamente biodegradables, puesto que son los únicos que alcanzan el 70% de biodegradación a los 28 días de tratamiento biológico. El resto de plaguicidas no sólo no alcanzan nunca este valor, sino que además en el caso del oxamilo y el metomilo, el porcentaje de biodegradación comienza a descender bruscamente al final del ensayo, lo que se traduce en un aumento del COD en disolución debido a la muerte masiva de la población bacteriana que constituye los fangos activos. La muerte de la población bacteriana viene provocada por la ausencia de carbono orgánico biodegradable en disolución. Si esto ocurriera al inicio del ensayo, también sería un indicio de toxicidad. Como el aumento del COD (descenso de % de biodegradación) ocurre mucho más tarde, la falta de carbono orgánico biodegradable es la razón más plausible. La baja toxicidad ya se demostró en el ensayo de respirometría.



**Figura 4.2.** Porcentaje de biodegradación obtenido mediante Zahn-Wellens para cada plaguicida individual (50 mg/L). Dietilenglicol es la sustancia patrón recomendada por el método.

**Tabla 4.6.** Porcentajes de biodegradación obtenidos a partir del ensayo de Zahn-Wellens para cada disolución de plaguicida. <sup>(1)</sup> Formulación comercial

Plaguicida	Concentración del principio activo (mg/L)	% biodegradación (días de tratamiento biológico)
Vydate (Oxamilo 24%) <sup>(1)</sup>	59.5	40 (18 días)/-48(28 días)
Cimoxanilo (98.2%)	57.1	45 ( 20 días)/60 (28 días)
Metomilo (99.4%)	60.6	39 (18 días)/-10 (28 días)
Dimetoato (98.2%)	62.7	14 (20 días)/26 (28 días)
Pirimetanil (98.2%)	45.5	60 (20 días)/74 (28 días)

El dimetoato, sin embargo, presenta un ligero aumento en el porcentaje de biodegradación al final del tratamiento, no alcanzando, en ningún caso, el mínimo requerido para ser considerado biodegradable. Este aumento se produce por una adaptación de la población bacteriana a la muestra conteniendo dimetoato, lo cual permite una biodegradación lenta de este plaguicida transcurridos 28 días de adaptación.

**Tabla 4.7.** Concentraciones finales y porcentajes de eliminación de plaguicidas, transcurridos 28 días de Zahn-Wellens. <sup>(1)</sup> Formulación comercial

<b>Plaguicida</b>	<b>Concentración final del principio activo (mg/L)</b>	<b>% eliminación (transcurridos 28 días de tratamiento biológico)</b>
Vydate (Oxamilo 24%) <sup>(1)</sup>	0	Hidrólisis (ver texto)
Cimoxanilo (98.2%)	0	70% hidrólisis (ver texto)
Metomilo (99.4%)	36.8	39
Dimetoato (98.2%)	53.4	15
Pirimetanil (98.2%)	13.6	70 (adsorción, ver texto)

Sin embargo, y puesto que los porcentajes de biodegradación se calculan a partir de la variación del COD a lo largo de los días de tratamiento biológico y con respecto al blanco (agua con medio mineral en presencia de fangos activos), es necesario medir también la variación de concentración de cada plaguicida mediante el HPLC-UV transcurridos los 28 días de ensayo. De esta forma se puede comprobar qué parte del porcentaje de biodegradación obtenido procede realmente de la degradación biológica del contaminante, qué parte se debe a la adsorción de los plaguicidas sobre la biomasa, y qué fracción corresponde a la degradación del COD generado por lisis celular de la población bacteriana debido a posibles efectos tóxicos del plaguicida, o simplemente a la falta de carbono orgánico potencialmente biodegradable. En la **tabla 4.7**, se muestran las concentraciones de cada plaguicida al final del ensayo de Zahn-Wellens y el porcentaje de eliminación con respecto a las concentraciones iniciales.

Transcurridos cuatro días del ensayo, el cromatograma del oxamilo obtenido por HPLC-UV muestra la completa desaparición del mismo y la aparición de un producto de hidrólisis que otros autores han identificado previamente como oximino (metil N-hidroxi-N', N'dimetil-1-tioxamidata) [Harvey y Han, 1978]. Al final del experimento, el producto de hidrólisis se mantiene constante con lo que se considera no biodegradable. Además, y puesto que en el caso del oxamilo no se ha empleado producto técnico sino comercial (Vydate, 24%), el porcentaje de biodegradación del 40% detectado tras 18 días de tratamiento biológico, procede fundamentalmente de la degradación de los excipientes biodegradables presentes en el producto comercial. Esto se corrobora al observar un

descenso del porcentaje de biodegradación hasta valores negativos, debido a la falta de compuestos orgánicos biodegradables para los fangos activos al final del ensayo (cuando sólo hay oximino), lo que provoca un aumento del COD procedente del material orgánico liberado con motivo de la lisis celular de la flora bacteriana.

También en el caso del cimoxanilo se observa una completa desaparición del compuesto original tras aproximadamente cinco días de tratamiento. Estudios previos [Morrice y col., 2004], demuestran la hidrólisis del 70% de este plaguicida (4 mg/L) en tan sólo 0.42 días (10 horas), a un pH de 7, dando lugar al compuesto: 1-etildihidro-6-imino-2,3,5(3H)-pirimidinetrión-5-(O-metiloxima). La hidrólisis del cimoxanilo presenta tres principales rutas de degradación en las que el producto final es siempre el ácido oxálico [Morrice y col., 2004], de forma que el elevado porcentaje final de biodegradación obtenido mediante Zahn-Wellens se explica por la alta biodegradación del ácido oxálico en fangos activos.

En cuanto al metomilo y el dimetoato, ambos presentan un porcentaje de eliminación (concentración de cada compuesto medida por HPLC-UV) al finalizar el ensayo muy similar al porcentaje de biodegradación alcanzado tras 18 y 20 días de tratamiento biológico, respectivamente. Esto pone de manifiesto la no biodegradabilidad de ambos plaguicidas.

Por último, el pirimetanil presenta un porcentaje de eliminación del 70% que se corresponde con el porcentaje de biodegradación obtenido mediante Zahn-Wellens. Sin embargo, la evaluación final de la adsorción de este plaguicida sobre la biomasa mediante su extracción con acetonitrilo y posterior medida en HPLC-UV, da lugar a un valor del 68% de la concentración inicial del contaminante. Debido a este fenómeno, el porcentaje de biodegradación obtenido no es real, sino que se corresponde con la desaparición del compuesto por adsorción sobre la biomasa. De estos resultados se deduce la no biodegradabilidad del pirimetanil.

Este fenómeno de adsorción no fue detectado de forma significativa para el resto de plaguicidas estudiados.

---

### Medida de la DBO<sub>5</sub>

El análisis de la demanda biológica de oxígeno (DBO<sub>5</sub>), además de tener una aplicabilidad general en la determinación de la biodegradabilidad, se puede utilizar para determinar la biodegradabilidad inherente de contaminantes volátiles (**sección 3.4.2**), como es el caso del plaguicida telone (1,3-dicloropropeno, punto de ebullición: 93° C, presión de vapor. 40 mbar a 20° C), seleccionado para el estudio de su degradación en esta tesis doctoral.

La disolución de telone preparada para la medida de su DBO<sub>5</sub> presenta un valor de DQO de 50.6 mg/L y una concentración de plaguicida de 50.3 mg/L. A partir de estos datos, se supone un valor de DBO<sub>5</sub> del 50% de la DQO (25.3 mg O<sub>2</sub>/L), suponiendo una baja biodegradabilidad del contaminante:

Según la **tabla 3.10** de la **sección 3.4.2**, este valor estimado de la DBO<sub>5</sub>, se encuentra en el intervalo de 0-40 mg O<sub>2</sub>/L, que se corresponde con un volumen de muestra para el ensayo de 432 mL y un factor de corrección de 1. Se escogen cuatro diluciones de la muestra inicial (50.3 mg/L de telone), tomando 33, 66, 100 y 133 mL, completando hasta 432 mL con agua destilada y añadiendo el volumen correspondiente a cada disolución que conforma el medio mineral y la N-Aliltiurea como inhibidor de la nitrificación (**sección 3.4.2**). Además, se prepara uno de los biómetros con un blanco que contiene únicamente agua destilada y el resto de reactivos que se adicionan en el ensayo de la DBO<sub>5</sub>.

Una vez transcurridos los cinco días del experimento, todas las diluciones registraron la misma diferencia de presión ( $\Delta P$ ) acumulada de 3 mbar, esto se traduce en un valor de DBO<sub>5</sub> de 3 mg O<sub>2</sub>/L una vez multiplicado por el factor de corrección.

Para estimar la biodegradabilidad inherente de este plaguicida se divide la DBO<sub>5</sub> calculada y la DQO correspondiente según la **ecuación 4.1**. Cuando esta relación es superior a 0.4, la muestra se considera biodegradable, mientras que si es igual o inferior a 0.4 se considera no biodegradable. Para el caso particular del telone, la relación DBO<sub>5</sub>/DQO es muy inferior a 0.4, con lo que este plaguicida no es biodegradable.

$$\frac{DBO_5}{DQO} = \frac{3}{50.6} = 0.06 < 0.4 \Rightarrow \text{No biodegradable} \quad (4.1)$$

La combinación de los resultados obtenidos en la evaluación de la toxicidad mediante *Vibrio fischeri* y fangos activados, y la biodegradabilidad inherente de los plaguicidas, permite clasificarlos como tóxicos y/o biodegradables o no biodegradables. Para el caso del oxamilo resulta ser tóxico para *Vibrio fischeri*, aunque no para fangos activos de EDAR, pero sin embargo se convierte completamente a un producto de hidrólisis claramente no biodegradable. En cuanto al cimoxanilo, éste también es tóxico para *Vibrio fischeri* aunque no para fangos activos, mientras que los productos de hidrólisis que se forman parecen ser lentamente biodegradables. Esto supone un largo tiempo de adaptación de la biomasa para la degradación biológica de este plaguicida, lo cual resulta inviable para los tiempos de residencia que normalmente se emplean en las estaciones depuradoras de aguas residuales. En contraposición, los métodos de estimación de la biodegradabilidad consideran, en el peor de los casos, a estos plaguicidas como biodegradables en semanas o meses, lo cual difiere de los resultados obtenidos experimentalmente.

El metomilo y el dimetoato resultan tóxicos para *Vibrio fischeri* pero no para fangos activos procedentes de EDAR, además, se consideran no biodegradables por alcanzar sólo un 40% y un 26% de biodegradación, respectivamente, durante el ensayo de Zahn-Wellens. También en estos dos casos, los métodos de estimación de la biodegradabilidad clasifican como biodegradables en semanas o meses a estos plaguicidas, y para el caso del metomilo el último método lo estima como difícilmente biodegradable, acercándose así, más a la realidad.

En cuanto al pirimetanil es también únicamente tóxico para *Vibrio fischeri*, y llega a parecer biodegradable al final del ensayo, aunque esto es debido, como se ha comentado anteriormente, al fenómeno de adsorción de este plaguicida sobre la biomasa del sistema. De acuerdo con este resultado, el pirimetanil se puede clasificar como no biodegradable. El primer método de estimación de la biodegradabilidad (modelo cualitativo basado en la subestructura), considera este plaguicida como persistente.

Por último, el telone resulta ser no tóxico a una concentración de 50 mg/L, para *Vibrio fischeri*, aunque tampoco es biodegradable de acuerdo al valor obtenido de la relación DBO<sub>5</sub>/DQO. En este caso, son dos los métodos de estimación de la biodegradabilidad que coinciden en clasificarlo como persistente o no biodegradable, el modelo cualitativo basado en la subestructura y el modelo alifático acíclico y aromático

monocíclico, coincidiendo así, con los resultados obtenidos a partir de los ensayos experimentales.

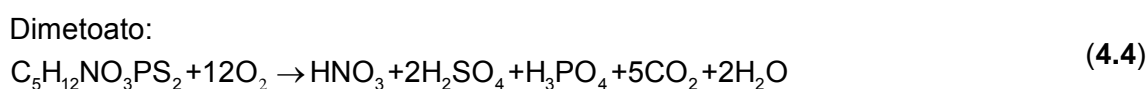
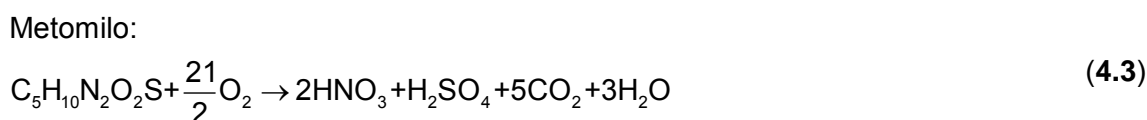
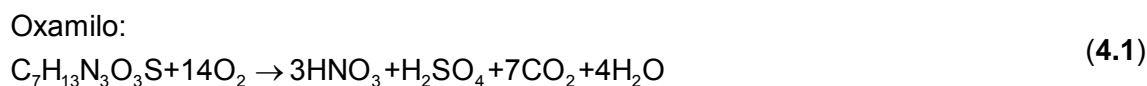
En general, se comprueba el carácter nada preciso y sólo orientativo de los métodos cualitativos empleados para la estimación de la biodegradabilidad de los contaminantes estudiados, en función únicamente de su estructura química. Se recomienda, por tanto, realizar análisis biológicos: DBO<sub>5</sub> o Zahn-Wellens, siempre que se pretenda obtener valores reales de biodegradabilidad de contaminantes puros o aguas residuales.

## 4.2 Tratamiento de los plaguicidas seleccionados mediante fotocátalisis solar

La degradación y mineralización de cada uno de los plaguicidas mediante fotocátalisis solar, viene determinada por el seguimiento de la desaparición del contaminante propiamente dicho mediante HPLC-UV (**sección 3.2.2**), la evolución del carbono orgánico disuelto (COD, **sección 3.2.1**) a lo largo del proceso, y la detección y cuantificación por cromatografía iónica (**sección 3.2.3**), de especies inorgánicas (cloruro, nitrato, amonio, sulfato y fosfato) en disolución procedentes de la liberación de los heteroátomos que forman parte de la molécula original de contaminante.

### 4.2.1 Cinética de degradación de plaguicidas individuales mediante fotocátalisis heterogénea: TiO<sub>2</sub>/UV

La mineralización de cada uno de los plaguicidas mediante fotocátalisis heterogénea (TiO<sub>2</sub>/UV), obedece a las relaciones estequiométricas mostradas en las **reacciones 4.1-4.6**:



Pirimetamil:



Telone (1,3-dicloropropeno) :



Previamente a los experimentos de degradación de estos plaguicidas mediante fotocátalisis heterogénea se llevaron a cabo estudios de hidrólisis y fotólisis para cada uno de ellos, en las condiciones de pH iniciales para el tratamiento fotocatalítico con  $\text{TiO}_2$ . De esta forma resulta posible identificar el porcentaje de plaguicida que desaparece por el efecto de la hidrólisis o de la fotólisis y no por la acción del proceso fotocatalítico en sí.

Estos ensayos se llevaron a cabo en frascos de 250 mL y se mantuvieron el tiempo necesario en oscuridad o bajo la radiación solar hasta no detectar cambios en la concentración del plaguicida durante varios días.

#### Oxamilo

En el experimento de hidrólisis una disolución de 50 mg/L de oxamilo comercial en agua destilada se mantuvo en la oscuridad durante 12 días y a un pH de 7. Una vez transcurridos 7 días, el 70% del oxamilo comercial se hidrolizó dando lugar a un conocido producto de hidrólisis: oximino [Harvey y Han, 1978].

Por otro lado, otra disolución de 50 mg/L de oxamilo comercial en agua destilada y al mismo pH inicial que en el experimento de hidrólisis, fue expuesta a la radiación solar durante 11 horas (en 2 días de ensayo). El resultado obtenido fue una degradación final del plaguicida del 35%, lo que se corresponde con el porcentaje de hidrólisis que se detectó tras tres días de ensayo. Este resultado lleva a la conclusión de que el oxamilo no sufre prácticamente degradación por fotólisis. El pH se mantuvo durante todo el experimento prácticamente constante y alrededor de 6.3.

#### Cimoxanilo

En este caso los ensayos de hidrólisis y fotólisis se llevaron a cabo a un pH entre 5.4 y 6, que es el pH que presenta la disolución de cimoxanilo y, por tanto, el inicial en su tratamiento mediante fotocátalisis heterogénea. El porcentaje de hidrólisis obtenido tras un período de seis días, fue del 62% del cimoxanilo con respecto a una concentración inicial de 48.5 mg/L. Mientras que la degradación alcanzada por este plaguicida durante

---



---

el ensayo de fotólisis fue del 50% a un pH inicial de 5.4 y una vez transcurrido cinco días (14 horas de exposición a la radiación solar). Este porcentaje de degradación se atribuye, por tanto, exclusivamente al fenómeno de hidrólisis sufrido por este plaguicida y no a una fotólisis del mismo. Existen también otros estudios sobre la hidrólisis y fotólisis del cimoxanilo que se han desarrollado para diferentes condiciones de pH y temperatura, gracias a los cuales se ha establecido el tiempo de vida media de este plaguicida en el medio ambiente dependiendo del pH (a pH 6.6, condiciones similares a las empleadas en este trabajo, y 4 mg/L de cimoxanilo el  $t_{1/2} = 2.62$  días) [Morrice y cols., 2004 y 2005].

#### Metomilo

Los fenómenos de hidrólisis y fotólisis del metomilo han sido anteriormente estudiados por otros investigadores [Malato y cols., 2002], encontrándose, en todo caso, que este plaguicida no desaparece ni por efecto de la hidrólisis ni de la fotólisis, a un pH de 6.

#### Dimetoato

Para el caso de este plaguicida, no se han llevado a cabo ensayos de hidrólisis y fotólisis en esta Tesis doctoral, puesto que ambos procesos han sido ampliamente estudiados por otros investigadores. El dimetoato no se degrada en la oscuridad, siendo el efecto de la exposición a la radiación solar insignificante independientemente del valor del pH [Domínguez y cols., 1998; Evgenidou y cols., 2005].

#### Pirimetamil

La evaluación de la degradación del pirimetamil por hidrólisis y fotólisis ha dado como resultado la no degradación del mismo para un pH de 6.3, que es el pH inicial que se mide en el tratamiento de este plaguicida con  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ .

#### Telone

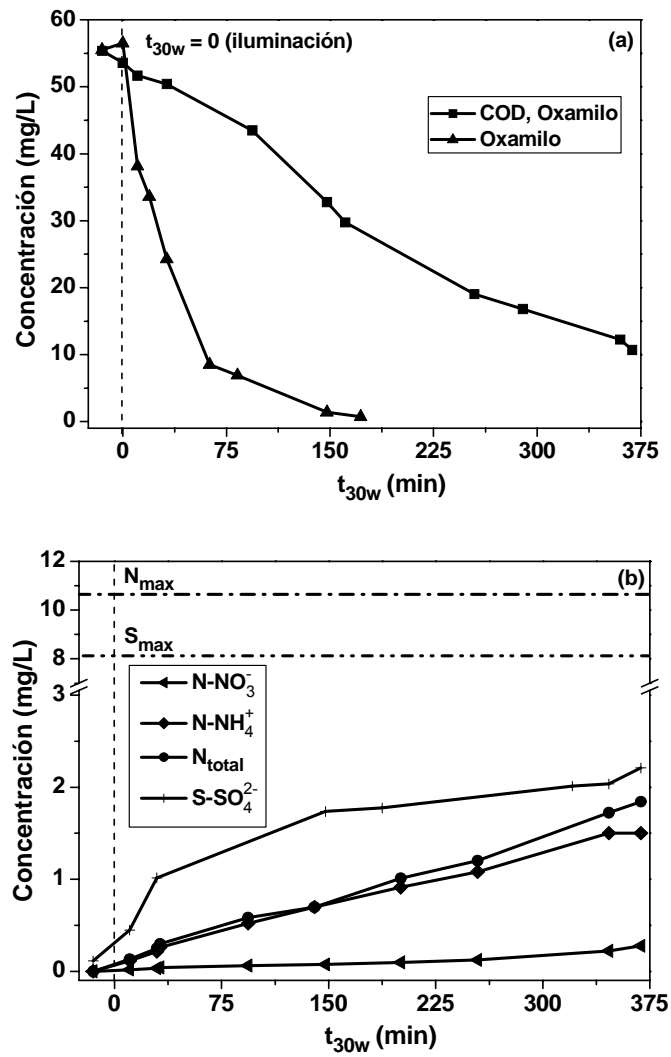
El experimento de hidrólisis desarrollado para el telone muestra un porcentaje de reducción del COD del 30% tras 3 días de ensayo a un pH inicial de 6.1. En este caso se utilizó el COD como parámetro de medida, puesto que el análisis del plaguicida por HPLC resulta inviable. Además, la medida de iones cloruro en disolución mostró una liberación sólo del 10% del cloro presente en la molécula original en forma de ión cloruro, lo que causó un descenso en el pH hasta 4.5. Estos resultados demuestran que la mayor parte

de la reducción del COD procede principalmente de la volatilización de este contaminante.

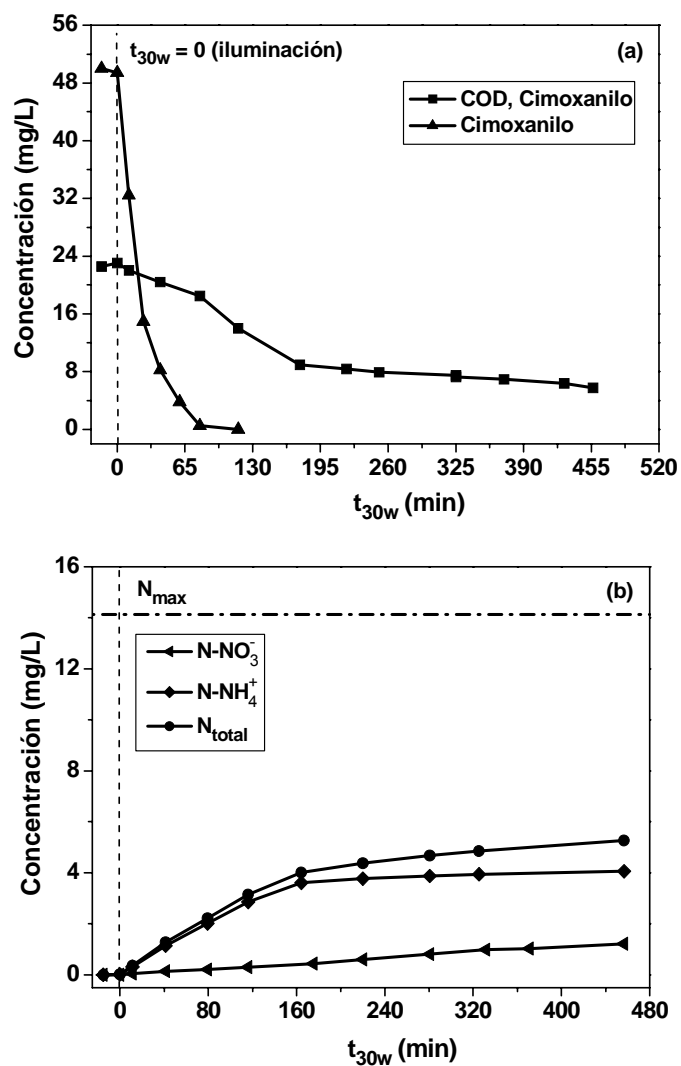
Debido a la alta volatilidad del telone, resulta necesario llevar a cabo además de experimentos de fotólisis, un ensayo en la oscuridad que permita establecer el porcentaje de telone que se libera al medio ambiente por evaporación, en el mismo reactor fotocatalítico donde se efectuarán los ensayos con  $\text{TiO}_2$  y con la misma duración que éstos. En este experimento se ha observado un efecto igual al obtenido durante el ensayo de hidrólisis en un frasco de 250 mL. Por un lado, no se produce fotólisis del plaguicida debido a que éste no absorbe radiación UV, y por otro, la volatilización detectada es también del 30% en aproximadamente 4 horas, liberándose en este caso sólo el 6% del cloro inicialmente presente en la molécula, en forma de ión cloruro, y detectándose una variación de pH desde 5.4 a 4.0. Se puede concluir por tanto, que el telone no solamente sufre una pequeña hidrólisis sino que principalmente presenta una elevada volatilización. Este efecto debe tenerse en cuenta a la hora de llevar a cabo los experimentos fotocatalíticos.

Es común a todos los plaguicidas un porcentaje de hidrólisis o fotólisis muy pequeño o nulo, tras un elevado número de días, lo que pone de manifiesto la permanencia de una cantidad significativa de los mismos al verse en el medio ambiente. Esto justifica el tratamiento de todos ellos mediante un POA, que puede ser un proceso de fotocatalisis heterogénea ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) u homogénea (foto-Fenton). En esta sección se analizan los resultados obtenidos en el tratamiento de los plaguicidas mediante fotocatalisis heterogénea.

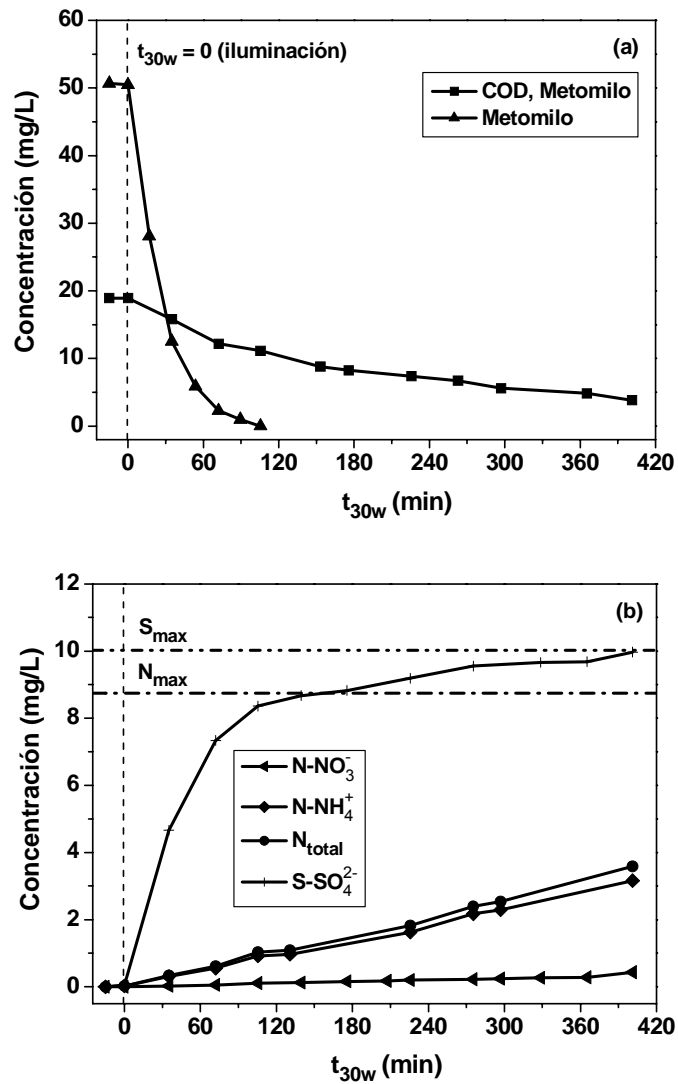
En las **figuras 4.3-4.8 (a)**, se muestran los perfiles de degradación y mineralización de cada plaguicida en función del tiempo de iluminación. Mientras que en las **figuras 4.3-4.8 (b)**, se presenta la evolución de las concentraciones de iones inorgánicos en disolución: nitrógeno en forma de nitrato y amonio, azufre en forma de sulfato y fósforo en forma de fosfato, liberados a partir de las moléculas originales de plaguicida durante el proceso fotocatalítico.



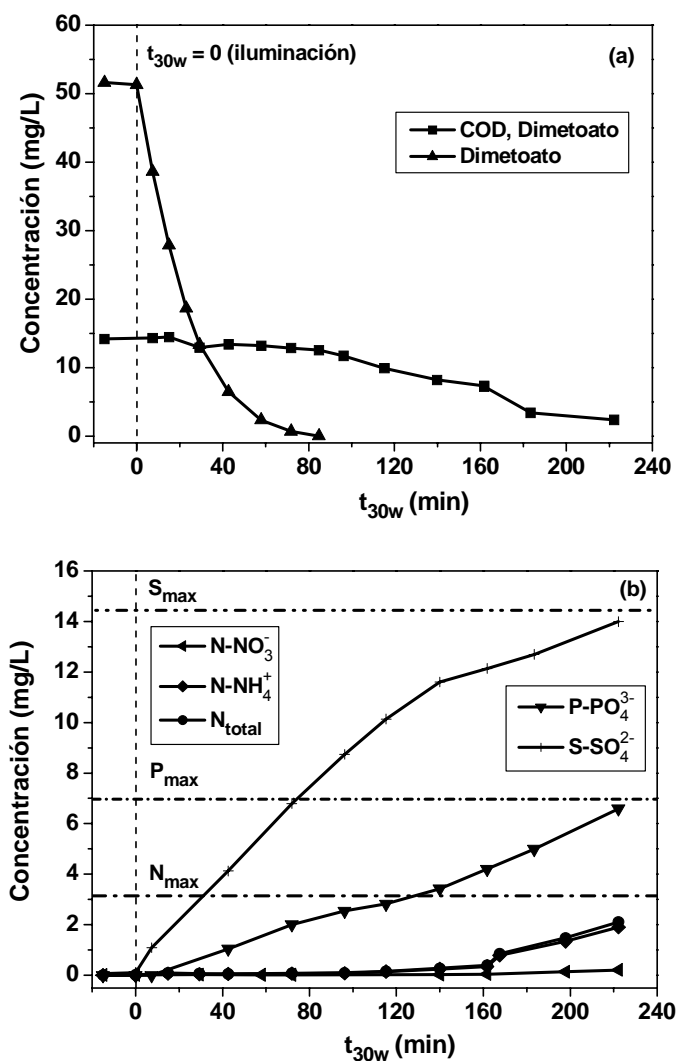
**Figura 4.3.** (a) Degradación y mineralización del oxamilo mediante fotocatalisis heterogénea ( $TiO_2 = 200$  mg/L/Radiación solar). (b) Iones inorgánicos procedentes de la molécula inicial.



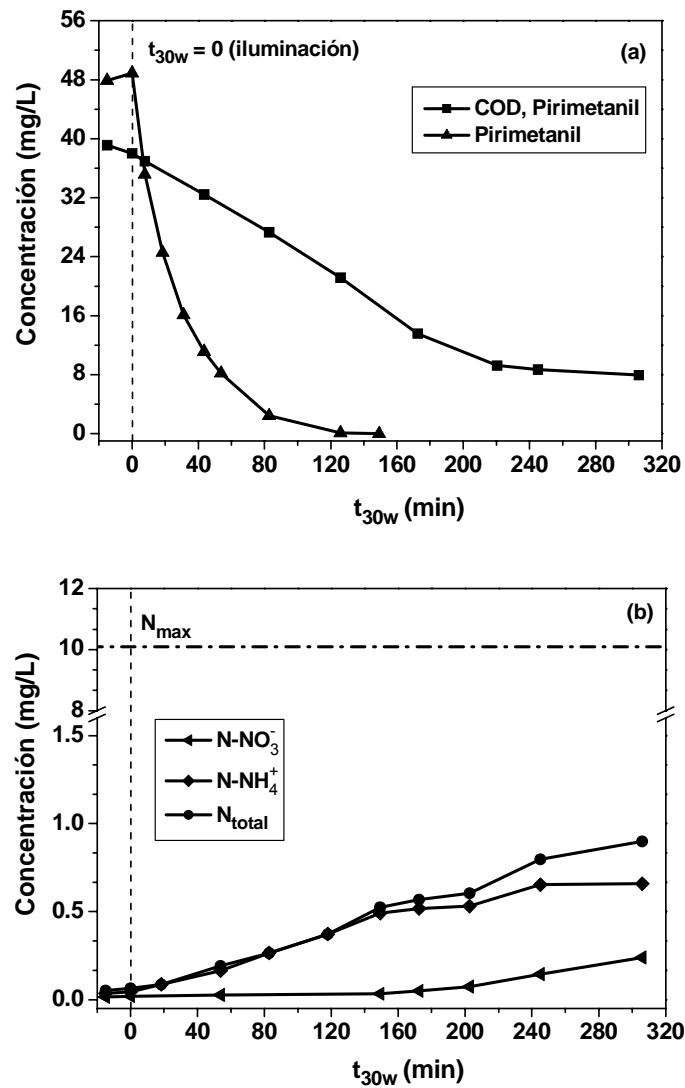
**Figura 4.4.** (a) Degradación y mineralización del cinoxanilo mediante fotocatalisis heterogénea ( $TiO_2 = 200$  mg/L/Radiación solar). (b) Iones inorgánicos procedentes de la molécula inicial.



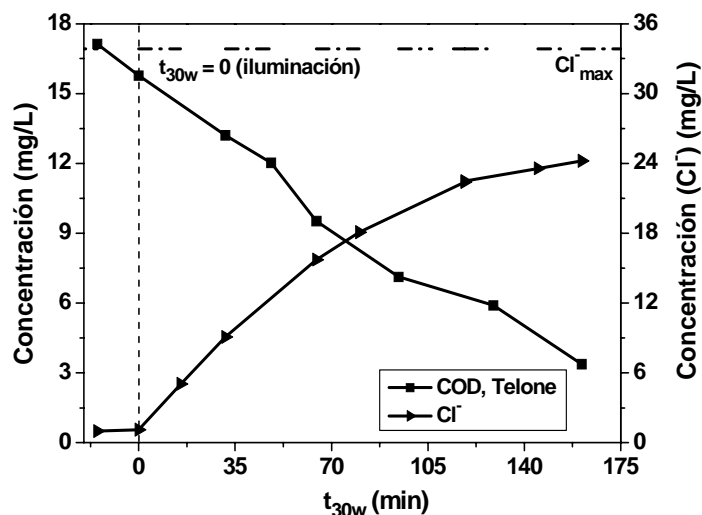
**Figura 4.5.** (a) Degradación y mineralización del metomilo mediante fotocatalisis heterogénea ( $TiO_2 = 200$  mg/L/Radiación solar). (b) Iones inorgánicos procedentes de la molécula inicial.



**Figura 4.6.** (a) Degradación y mineralización del dimetoato mediante fotocatalisis heterogénea ( $TiO_2 = 200 \text{ mg/L/Radiación solar}$ ). (b) Iones inorgánicos procedentes de la molécula inicial.



**Figura 4.7.** (a) Degradación y mineralización del pirimetanil mediante fotocatalisis heterogénea ( $TiO_2 = 200$  mg/L/Radiación solar). (b) Iones inorgánicos procedentes de la molécula inicial.



**Figura 4.8.** Mineralización del telone mediante fotocatalisis heterogénea ( $TiO_2 = 200$  mg/L/Radiación solar) y evolución de la concentración de iones cloruro procedentes de la molécula inicial.

Por otro lado, en la **tabla 4.8**, se resumen todos los parámetros característicos relacionados con la degradación y mineralización de cada uno de los plaguicidas mediante su fotooxidación con  $TiO_2/UV$ . Estos parámetros corresponden al tiempo de iluminación necesario para la eliminación completa de cada plaguicida y para la mineralización del 80% del COD inicial, y al porcentaje de cada especie iónica medida en disolución al final del tratamiento.

La completa degradación de cada plaguicida se logra en todos los casos tras un tiempo de iluminación comprendido entre 80 y 170 minutos (**tabla 4.8**). Por otro lado, el tiempo requerido para alcanzar una reducción del 80% del COD inicial, difiere de unos plaguicidas a otros, siendo claramente mayor para el cimoxanilo y el metomilo. Esto puede ser debido a la formación de intermedios de reacción, tales como las alquilaminas, más resistentes a su mineralización con  $TiO_2$ . El mayor tiempo de degradación se obtiene para el oxamilo y después el pirimetanil. En el caso del oxamilo, esto se explica por la utilización de la formulación comercial (Vydate<sup>®</sup>) para llevar a cabo los experimentos en lugar del producto técnico (no disponible en el mercado), de forma que se encuentran presentes en disolución una gran cantidad de compuestos orgánicos cuya composición no es conocida (ni proporcionada por el fabricante). El 76% del COD inicial (55.5 mg/L) corresponde a los compuestos de la formulación comercial. En cuanto al pirimetanil, los anillos aromáticos que conforman su estructura química presentan una



mayor resistencia a la oxidación mediante fotocatalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$ , esto hace necesario un mayor tiempo de tratamiento para alcanzar la completa eliminación del plaguicida.

**Tabla 4.8.** Parámetros fotocatalíticos característicos de la degradación de cada plaguicida mediante  $\text{TiO}_2/\text{UV}$

Plaguicida (producto técnico)	Concentración inicial (mg/L)		$t_{30w}^{(2)}$ (min)	$t_{30w,80}^{(3)}$ (min)	% $N_{\text{total}}$ ( $\text{NH}_4^+$ , $\text{NO}_3^-$ )	% S ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	% P ( $\text{PO}_4^{3-}$ )	% $\text{Cl}^-$
	$C_0$	COD						
Vydate (Oxamilo 24%) <sup>(1)</sup> (figura 4.3)	56.5	53.6	172	369	17	27	-	-
Cimoxanilo (98.2%) (figura 4.4)	50.0	23.1	116	457	37	-	-	-
Metomilo (99.4%) (figura 4.5)	50.7	18.9	105	401	43	100	-	-
Dimetoato (98.2%) (figura 4.6)	51.6	14.3	85	222	67	100	100	-
Pirimetanil (98.2%) (figura 4.7)	48.9	39.1	149	306	9	-	-	-
Telone (99%) (figura 4.8)	52.8	17.1	-	161	-	-	-	72

<sup>(1)</sup> Formulación comercial. <sup>(2)</sup> Tiempo de iluminación necesario para la completa degradación del plaguicida <sup>(3)</sup> Tiempo de iluminación necesario para eliminar el 80% del COD inicial.

Con respecto a los balances de materia del nitrógeno total, en forma de amonio y nitrato, liberado a lo largo del proceso fotocatalítico, se observa un efecto común a todos los plaguicidas pertenecientes a la familia de los carbamatos (oxamilo, cimoxanilo y metomilo) y al dimetoato, y es que no se consigue detectar en ningún caso el 100% de la cantidad teórica esperada en disolución (**tabla 4.8**). Esto se debe a la presencia de nitrógeno formando parte de ciertos intermedios de reacción que no sufren una completa mineralización al final del tratamiento, como pueden ser las alquil-aminas. De hecho, el análisis de las muestras en los cromatógrafos iónicos, detecta claramente un pico cromatográfico prácticamente solapado al de amonio. Se trata del compuesto metilamina, cuya permanencia al final del proceso explicaría no sólo la falta de nitrógeno inorgánico obtenido con respecto al teórico, sino también la elevada cantidad de este elemento en relación al poco COD residual que permanece al final de la fotocátalisis para la mayoría de los plaguicidas. Además, la generación de esta amina como producto de degradación, utilizando  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Cu}^+$ , de carbamatos tales como el oxamilo y el metomilo, ha sido previamente demostrada por otros investigadores [Strathmann y Stone, 2001]. Este efecto será detectado también en el tratamiento fotocatalítico homogéneo mediante foto-Fenton de los plaguicidas.

En cuanto al azufre y al fosfato, liberados en forma de iones sulfato y fosfato respectivamente, el porcentaje obtenido al final del proceso con  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  es del 100% de la cantidad teórica esperada para todos los plaguicidas que contienen estos átomos en su estructura, excepto en el caso del azufre liberado a partir de la molécula de oxamilo (27%). Este balance incompleto del azufre se justifica mediante la aparición de otro intermedio de reacción detectado en el cromatograma correspondiente a los aniones: el metilsulfonato. La inequívoca identificación y cuantificación de la metilamina y el metilsulfonato, así como la de otros posibles compuestos de degradación, será necesaria en futuros trabajos con objeto de cerrar los balances de materia correspondientes al nitrógeno y al azufre, además de para interpretar porqué se observa una menor velocidad de mineralización en los instantes finales del proceso fotocatalítico.

Por otro lado, el pirimetanil presenta también un balance incompleto de nitrógeno a pesar de no pertenecer a la familia de los carbamatos. Esto podría explicarse por la detección de intermedios alifáticos tales como la acetilurea, acetamida y formamida, generados como resultado de la apertura del anillo de pirimidina, según señalan investigaciones previas [Agüera y cols., 2000]. En dichos estudios se demostró la

---

permanencia de pequeñas concentraciones de acetamida y formamida en disolución, mostrando la elevada estabilidad de estos compuestos frente a la oxidación. Cabe destacar además, la elevada concentración de COD que permanece sin oxidar a elevados tiempos de tratamiento, lo que demuestra claramente la presencia de un elevado número de intermedios fotocatalíticos altamente estables.

En el caso del telone, se mide la variación de concentración del ión cloruro a lo largo del experimento fotocatalítico. Se observa una liberación del 72% (**tabla 4.8**) del cloruro teórico esperado, y puesto que han transcurrido 6 horas de ensayo con  $\text{TiO}_2$ , el 28% restante se justifica a partir de la pérdida de plaguicida provocada por la volatilización del mismo, tal y como se demostró en los experimentos de hidrólisis y en oscuridad. Por tanto, en este caso es preciso remarcar que una planta fotocatalítica diseñada para el tratamiento de agua conteniendo este compuesto debe considerar este efecto y desarrollar mecanismos que eviten dicha evaporación. En todo caso, y como se verá más adelante, la fotocatalisis mediante  $\text{TiO}_2$  no es el tratamiento más adecuado para el telone.

El cálculo de las velocidades de degradación de cada uno de los plaguicidas a partir de los datos mostrados en las **figuras 4.3-4.8**, se ha llevado a cabo usando el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (**sección 3.5.4**), suponiendo que las reacciones son superficiales. Puesto que la concentración de contaminante es, en todos los casos, suficientemente pequeña, el modelo L-H se puede simplificar y asimilarse a un cinética aparente de primer orden. Los valores de la constante aparente  $k_{ap}$  se obtienen a partir de la **ecuación 4.2**:

$$\text{Ln}\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{ap} \cdot t_{30w} \quad (4.2)$$

Donde  $C$  es la concentración de plaguicida,  $k_{ap}$  es la constante cinética de pseudo primer orden y  $t_{30w}$  es el tiempo de iluminación. Los valores de  $k_{ap}$  y de la velocidad de degradación inicial para cada plaguicida ( $r_0$ ), se recogen en la **tabla 4.9**. Mientras que en la **tabla 4.10**, se presentan las  $K_{COD,ap}$  y velocidades iniciales correspondientes a la mineralización del COD procedente de cada plaguicida mediante fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$ , sustituyendo los valores de  $C$  en la **ecuación 4.2** por los de  $COD$  y  $COD_0$ .

**Tabla 4.9.** Fotocatálisis heterogénea (TiO<sub>2</sub>/UV). Parámetros cinéticos correspondientes a la degradación de cada plaguicida

Plaguicida	$k_{ap}$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$r_0^{(2)}$ (mM/min)
Vydate (Oxamilo 24%) <sup>(1)</sup>	0.025 ± 0.001	0.999	0.006 ± 0.001
Cimoxanilo (98.2%)	0.046 ± 0.002	0.997	0.012 ± 0.002
Metomilo (99.4%)	0.044 ± 0.002	0.996	0.014 ± 0.002
Dimetoato (98.2%)	0.062 ± 0.003	0.986	0.014 ± 0.002
Pirimetanil (98.2%)	0.038 ± 0.002	0.983	0.001 ± 0.001
Telone (99%)	-	-	-

<sup>(1)</sup> Formulación comercial. <sup>(2)</sup> Velocidad de degradación inicial de cada plaguicida.

**Tabla 4.10.** Fotocatálisis heterogénea (TiO<sub>2</sub>/UV). Parámetros cinéticos correspondientes a la mineralización del COD procedente de cada plaguicida

Plaguicida	$k_{COD,ap}$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$r_{0,COD}^{(2)}$ (mM/min)
Vydate (Oxamilo 24%) <sup>(1)</sup>	0.0044 ± 0.0004	0.986	0.020 ± 0.002
Cimoxanilo (98.2%)	0.0052 ± 0.0005	0.996	0.010 ± 0.001
Metomilo (99.4%)	0.0036 ± 0.0004	0.988	0.006 ± 0.001
Dimetoato (98.2%)	0.0023 ± 0.0002	0.948	0.003 ± 0.001
Pirimetanil (98.2%)	0.0066 ± 0.0007	0.976	0.021 ± 0.002
Telone (99%)	0.0095 ± 0.0009	0.976	0.013 ± 0.001

<sup>(1)</sup> Formulación comercial. <sup>(2)</sup> Velocidad inicial de mineralización del COD correspondiente a cada plaguicida.

Las velocidades iniciales de degradación resultan ser similares en todos los casos excepto para el oxamilo. En este caso, el uso de su formulación comercial (Vydate<sup>®</sup>) para la realización de los experimentos hace que la velocidad de degradación del mismo sea

---

menor debido a la presencia de otros compuestos orgánicos no especificados por el fabricante. Además al estar expresada en mM, ésta parece ser inferior a la de mineralización debido a que el peso molecular del plaguicida es superior al del carbono.

Sin embargo, la velocidad inicial de degradación del oxamilo es mayor que la de mineralización: 1.40 mg/L·min frente a 0.24 mg/L·min. Efectos similares se observan en la velocidad inicial de eliminación del COD en del resto de plaguicidas.

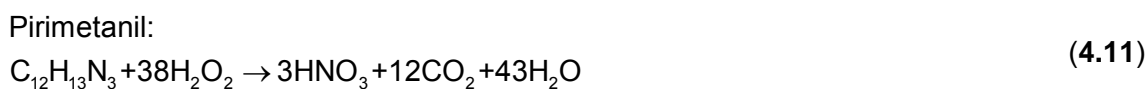
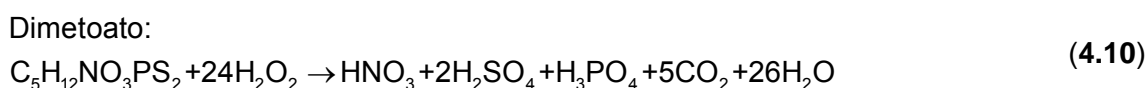
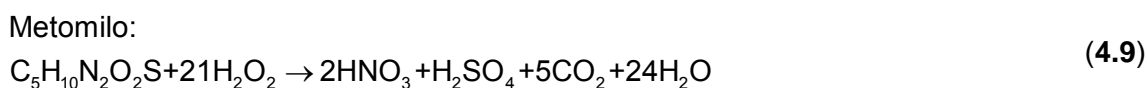
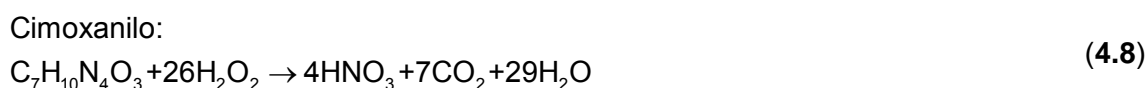
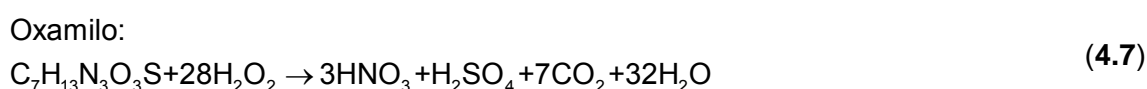
En cuanto a la velocidad inicial de mineralización para cada uno de los plaguicidas, ésta varía entre 0.10 y 0.21 mM/min para todos los plaguicidas excepto para el dimetoato y metomilo, que se mineralizan a una velocidad inicial menor (principalmente para el dimetoato). Estos resultados se confirman con los valores obtenidos para las constantes de pseudo primer orden ( $K_{ap}$ ), máxima para el telone (0.0095 min<sup>-1</sup>) y mínima para el dimetoato (0.0023 min<sup>-1</sup>) seguido del metomilo (0.0036 min<sup>-1</sup>).

Es necesario tener en cuenta que la mineralización de los plaguicidas obedece, en todo caso, a una cinética de pseudo primer orden en la primera etapa del proceso fotocatalítico, al menos hasta alcanzar el 50% de eliminación del COD inicial. De esta forma, es posible que en algunos casos el proceso de mineralización se ralentice tras este período inicial y la eliminación completa del COD requiera un elevado tiempo de iluminación a pesar de que la velocidad inicial de mineralización haya sido elevada. En este sentido, se observa en la **tabla 4.8** que el tiempo de iluminación necesario para alcanzar el 80% de mineralización para el cimoxanilo es superior al del resto de plaguicidas, 457 minutos, a pesar de presentar una velocidad inicial de mineralización elevada (0.010 mM/min). Esto probablemente se debe, según se ha comentado anteriormente, a la generación de intermedios de reacción, tales como alquil-aminas y otros compuestos alifáticos, que ofrecen una mayor resistencia al tratamiento fotocatalítico heterogéneo [Albanis y cols., 2003].

La posterior comparación de estos parámetros cinéticos con los obtenidos para cada plaguicida durante su tratamiento mediante fotocátalisis homogénea (foto-Fenton), permitirá definir el proceso de oxidación avanzada más eficiente en la degradación de dichos contaminantes.

#### 4.2.2 Cinética de degradación de plaguicidas individuales mediante fotocatalisis homogénea: foto-Fenton ( $Fe^{2+}/UV$ )

La mineralización de cada uno de los plaguicidas seleccionados en este estudio mediante fotocatalisis homogénea (foto-Fenton), obedece a las relaciones estequiométricas mostradas en las **reacciones 4.7-4.12**. Estas reacciones difieren de las **reacciones 4.1 a 4.6** en el agente oxidante, que en este caso es el peróxido de hidrógeno, mientras que las especies inorgánicas generadas a partir de los heteroátomos que forman las moléculas de plaguicidas originales son las mismas en ambos PPOA.



Antes de proceder a la degradación de los plaguicidas mediante fotocatalisis homogénea, y siguiendo el mismo razonamiento que en los experimentos de fotocatalisis heterogénea, se llevó a cabo el estudio de los fenómenos de hidrólisis y fotólisis al pH característico del proceso de foto-Fenton (2.7-2.9). Los ensayos de hidrólisis y fotólisis se realizaron también, en este caso, en frascos de 250 mL ajustando el pH inicial mediante  $H_2SO_4$  hasta alcanzar un intervalo entre 2.7 y 2.9. Dichos frascos se mantuvieron en la oscuridad o bajo la radiación solar el tiempo necesario hasta que la concentración del plaguicida permaneció invariable.

##### Oxamilo

En el experimento de hidrólisis, una disolución de 50 mg/L de oxamilo comercial permaneció durante 12 días en oscuridad a pH 2.8, no observándose degradación alguna del plaguicida, a diferencia de lo que se detectó a un pH inicial cercano a 7. Por otro lado,

otra disolución de 50 mg/L de oxamilo en agua destilada y al mismo pH inicial de 2.8, fue expuesta a la radiación solar, encontrándose de nuevo una degradación nula del plaguicida por fotólisis tras siete días de ensayo y aproximadamente 27 horas de exposición a la radiación solar (en días completamente soleados). El pH se mantuvo constante durante el experimento en 2.8.

#### Cimoxanilo

Siguiendo el mismo procedimiento que en el plaguicida anterior, el experimento de hidrólisis con el cimoxanilo, muestra un porcentaje de degradación del 27% después de 7 días a un pH de 2.8. Así como un porcentaje de degradación del 20% a un pH inicial de 2.9 durante el experimento de fotólisis y tras haber transcurrido 6 días de ensayo y aproximadamente 22 horas de exposición a la radiación solar. Al igual que bajo las condiciones de pH naturales de este plaguicida en agua destilada (entre 5.4 y 6), la eliminación de una parte de este plaguicida se produce fundamentalmente por hidrólisis y no por fotólisis.

#### Metomilo

Como ya se ha comentado anteriormente, los experimentos de hidrólisis y fotólisis para este plaguicida no se han llevado a cabo en esta tesis doctoral debido a que ya han sido ampliamente estudiados por otros investigadores [Malato y cols., 2002]. Los resultados obtenidos en ese trabajo demostraron, en ambos casos, una eliminación nula del metomilo a un pH de 2.7.

#### Dimetoato

Para el caso del dimetoato tampoco se han realizado ensayos de hidrólisis y fotólisis, ya que ambos procesos han sido previamente estudiados por otros investigadores [Domínguez y cols., 1998; Evgenidou y cols., 2005]. Estos trabajos presentaron una degradación nula del dimetoato en los experimentos de hidrólisis, y sólo un 2% en los de fotólisis. Ambos resultados son invariables con el pH.

#### Pirimetanil

Los ensayos de hidrólisis y fotólisis con el pirimetanil muestran que a un pH de 2.8 no se produce degradación alguna del mismo en ninguno de los dos procesos.

### Telone

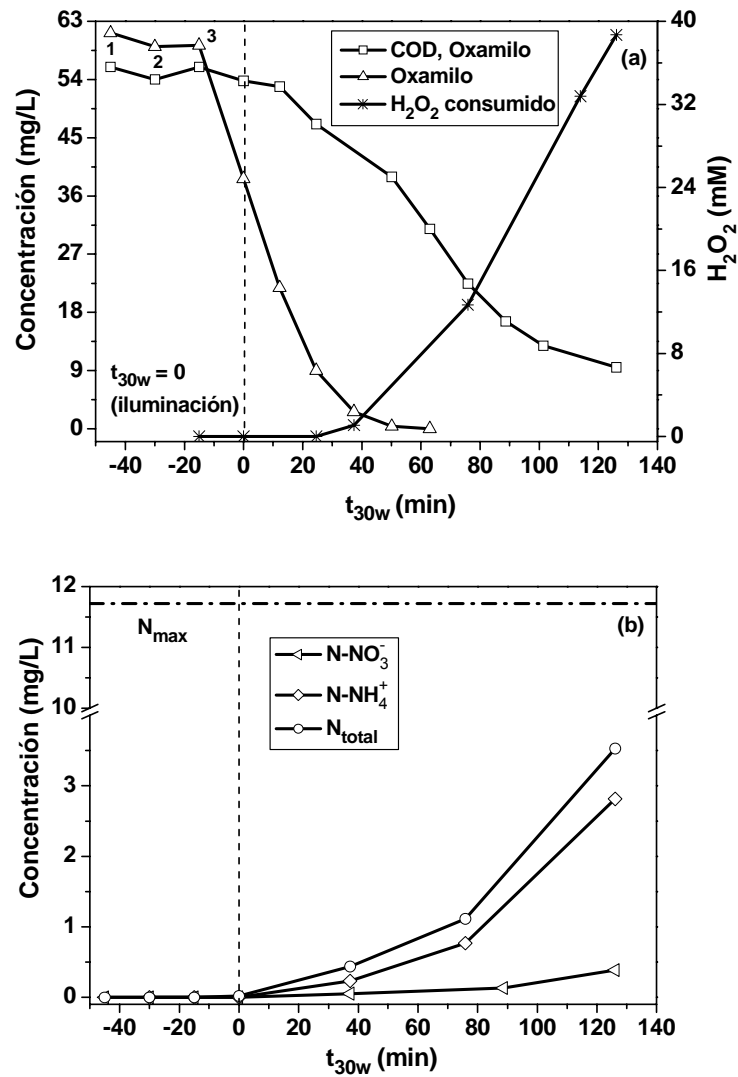
Puesto que en los experimentos de hidrólisis y fotólisis de este plaguicida llevados a cabo previamente a su tratamiento fotocatalítico con  $\text{TiO}_2$ , se atribuyó una pérdida del 30% del COD inicial, principalmente debido a la volatilización del mismo, no se repitieron estos ensayos al pH propio del foto-Fenton, puesto que la alta volatilidad del telone es la misma independientemente del pH.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en el tratamiento de los plaguicidas mediante fotocatalisis homogénea (foto-Fenton).

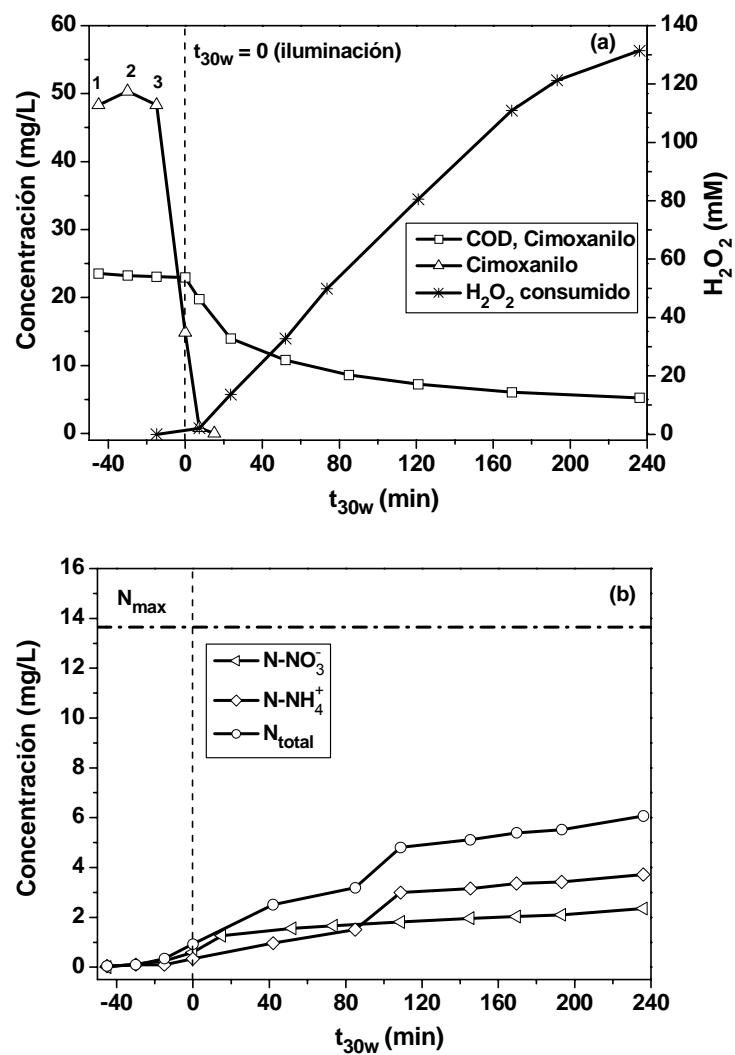
En las **figuras 4.9-4.14**, se muestran los perfiles de degradación y mineralización de cada plaguicida en función del tiempo de iluminación, así como la variación de concentración de los iones inorgánicos en disolución y procedentes de las moléculas originales de plaguicida: nitrógeno total en forma de amonio y nitrato, y fósforo en forma de fosfato. En cuanto a la medida de azufre liberado en forma de sulfato, éste no se evalúa en los experimentos de foto-Fenton debido a que el ajuste de pH se efectúa con ácido sulfúrico, de forma que nos encontramos con elevadas concentraciones de sulfato que enmascaran la pequeña cantidad del mismo generado a partir de la degradación del plaguicida.

Los puntos de la gráfica señalados con los números 1, 2 y 3, corresponden a la adición de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para el ajuste de pH entre 2.7-2.9, a la adición del catalizador (20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ ) y a la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , respectivamente. Estas tres etapas se llevan a cabo en oscuridad manteniendo el fotorreactor tapado con unas cubiertas opacas colocadas sobre los captadores solares. Desde el punto 3 hasta que el reactor se ilumina (se destapan los captadores,  $t_{30w} = 0$ ), se localiza la etapa del tratamiento en la que tiene lugar el proceso Fenton.

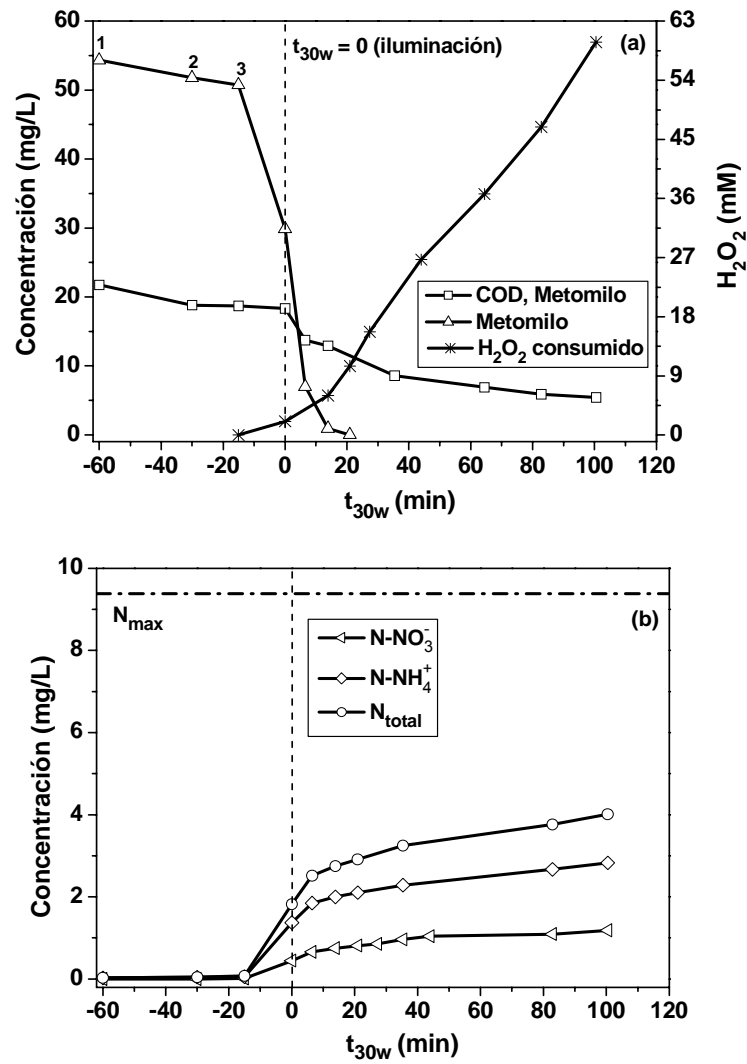




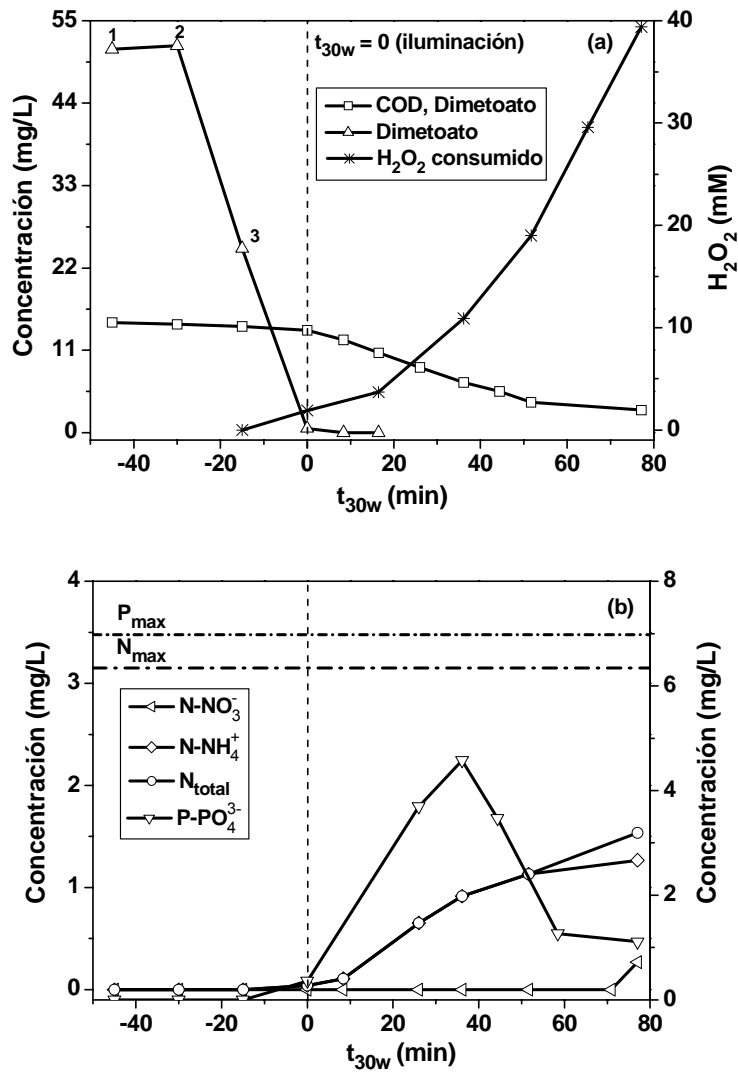
**Figura 4.9.** (a) Degradación y mineralización del oxamilo mediante fotocatalisis homogénea (Foto-Fenton,  $Fe^{2+} = 20$  mg/L). (b) Iones inorgánicos procedentes de la molécula inicial.



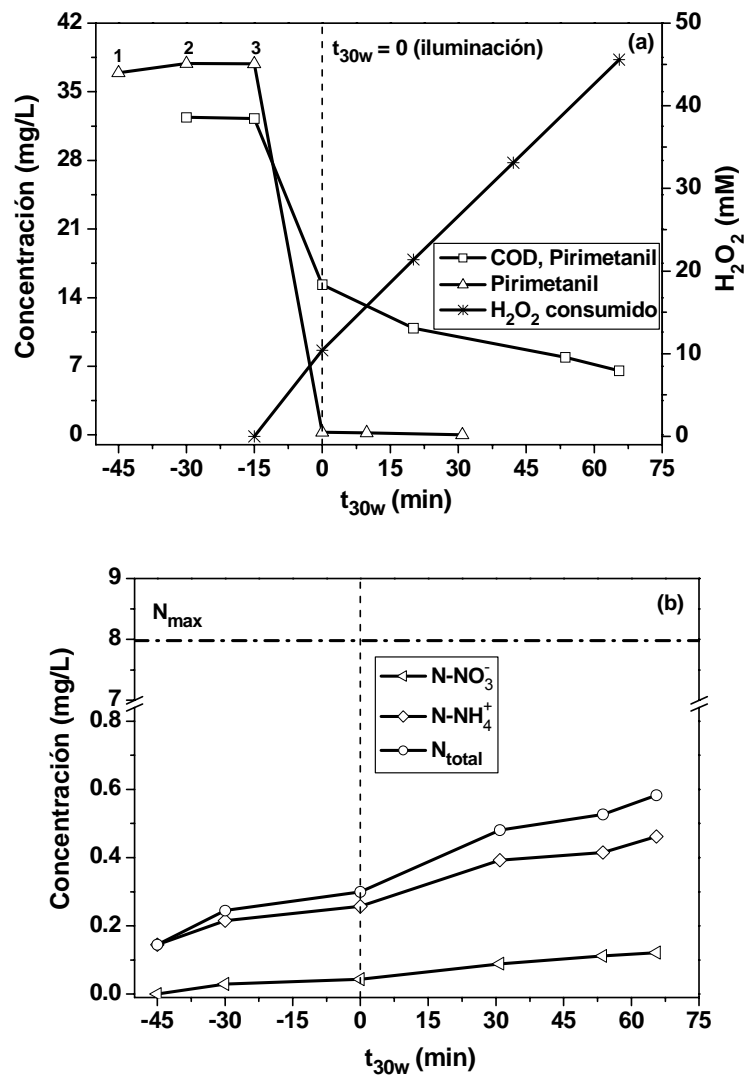
**Figura 4.10.** (a) Degradación y mineralización del cimoxanilo mediante fotocatalisis homogénea (Foto-Fenton,  $Fe^{2+} = 20$  mg/L). (b) Iones inorgánicos procedentes de la molécula inicial.



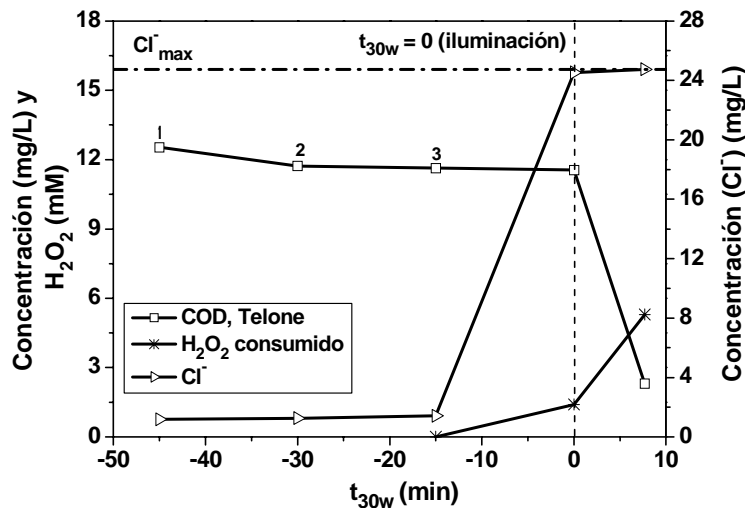
**Figura 4.11.** (a) Degradación y mineralización del metomilo mediante fotocatalisis homogénea (Foto-Fenton,  $Fe^{2+} = 20$  mg/L). (b) Iones inorgánicos procedentes de la molécula inicial.



**Figura 4.12.** (a) Degradación y mineralización del dimetoato mediante fotocatalisis homogénea (Foto-Fenton,  $Fe^{2+} = 20$  mg/L). (b) Iones inorgánicos procedentes de la molécula inicial.



**Figura 4.13.** (a) Degradación y mineralización del pirimetanil mediante fotocatalisis homogénea (Foto-Fenton,  $Fe^{2+} = 20$  mg/L). (b) Iones inorgánicos procedentes de la molécula inicial.



**Figura 4.14.** Mineralización del telone mediante fotocatalisis homogénea (Foto-Fenton,  $Fe^{2+} = 20$  mg/L) y evolución de la concentración de iones cloruro procedentes de la molécula inicial.

En la **tabla 4.11**, se recogen todos los parámetros característicos relacionados con la degradación y mineralización de cada uno de los plaguicidas mediante su tratamiento con foto-Fenton. Estos parámetros corresponden al tiempo de iluminación necesario para la eliminación completa de cada plaguicida y para la mineralización del 80% del COD inicial, el consumo de peróxido de hidrógeno necesario para alcanzar dicho grado de mineralización y al porcentaje de cada especie iónica medida en disolución al final del tratamiento.

El tiempo de iluminación requerido para la completa degradación de cada uno de los plaguicidas es en este caso, ligeramente diferente para cada plaguicida. Destaca sin embargo, el elevado tiempo necesario para la completa eliminación del oxamilo frente al resto de plaguicidas. Al igual que en el tratamiento fotocatalítico heterogéneo, el oxamilo desaparece tras un mayor tiempo de iluminación debido a la presencia de sustancias orgánicas que conforman la formulación comercial del mismo, que compiten por los radicales hidroxilo. Este efecto se pone también de manifiesto en el tiempo de iluminación requerido para mineralizar el 80% del COD inicial y en el mayor consumo de peróxido de hidrógeno.

**Tabla 4.11.** Parámetros fotocatalíticos característicos de la degradación de cada plaguicida mediante foto-Fenton

Plaguicida (producto técnico)	Concentración		$t_{30w}^{(2)}$ (min)	$t_{30w,80}^{(3)}$ (min)	$H_2O_2^{(4)}$ (mM)	% N <sub>total</sub> (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	% P (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	% Cl <sup>-</sup>
	inicial ( $t_{30w}=0$ ) (mg/L)							
	C <sub>0</sub>	COD						
Vydate (Oxamilo 24%) <sup>(1)</sup> (figura 4.9)	38.6	53.8	63	126	39	30	-	-
Cimoxanilo (98.2%) (figura 4.10)	15.0	22.9	15	236	131	44	-	-
Metomilo (99.4%) (figura 4.11)	30	18.3	14	100	60	43	-	-
Dimetoato (98.2%) (figura 4.12)	0	13.7	0	77	39	49	65	-
Pirimetanil (98.2%) (figura 4.13)	0	32.4	0	65	46	7	-	-
Telone (99%) (figura 4.14)	-	12.5	-	8	5	-	-	100

<sup>(1)</sup> Formulación comercial. <sup>(2)</sup> Tiempo de iluminación necesario para la completa degradación del plaguicida <sup>(3)</sup> Tiempo de iluminación necesario para eliminar el 80% del COD inicial. <sup>(4)</sup> Concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumido para eliminar el 80% de COD.

Por otro lado, la estructura química tan sencilla del telone (y, por tanto, rápidamente oxidable como se indica en la **reacción 4.12**), se pone de manifiesto con los

valores extremadamente bajos obtenidos para el tiempo de iluminación necesario para mineralizar el 80% del COD inicial (8 minutos), y para el consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5mM).

Durante la etapa de Fenton se observa una muy significativa degradación de todos los plaguicidas excepto del oxamilo. El cimoxanilo y el metomilo son los que menos se degradan en esta etapa, un 70% y un 45%, respectivamente, mientras que el dimetoato, el pirimetanil y el telone, presentan un 99% de eliminación tras 15 minutos de Fenton. Para el caso del telone, su degradación se ha medido a partir de la concentración de ión cloruro liberada, que permite calcular directamente el porcentaje de desaparición del plaguicida en sí. Sin embargo, la mineralización completa (medida como COD) del telone es más lenta que la liberación del cloro y no ocurre hasta 2.3 minutos después de haberse iluminado el fotorreactor.

Al igual que en los experimentos de fotocatalisis heterogénea con TiO<sub>2</sub>, también aquí se obtienen conversiones de nitrógeno total inferiores a la cantidad teórica esperada una vez mineralizado el 80% del COD inicial. Sólo en el caso del metomilo y el pirimetanil, los porcentajes obtenidos son iguales a los medidos en el tratamiento fotocatalítico heterogéneo. Se puede concluir por tanto, que aplicando el proceso de foto-Fenton tampoco resulta posible cerrar los balances de materia del nitrógeno total, detectando aquí también un pico cromatográfico junto al del amonio correspondiente a la metilamina, para todos los plaguicidas excepto para el pirimetanil. Según lo comentado anteriormente para el pirimetanil, estudios previos explican la determinación de tan poca cantidad de nitrógeno inorgánico en disolución, con la presencia de intermedios alifáticos tales como la acetilurea, acetamida y formamida, generados como resultado de la apertura del anillo de pirimidina [Agüera y cols., 2000].

Cabe destacar el aumento importante que sufre la concentración de nitrógeno total (de 0.9 a 4.8 mg N/L) desde que se destapa el reactor ( $t_{30w} = 0$ ) hasta aproximadamente los 109 minutos de iluminación, en el tratamiento del cimoxanilo, el cual coincide con el descenso de COD más brusco detectado durante el proceso de foto-Fenton (de 22.9 hasta aproximadamente 8 mg C/L), en ese mismo intervalo de tiempo.

En cuanto al perfil de variación de la concentración de fósforo en forma de fosfato medido durante el experimento de dimetoato, resulta claramente diferente al obtenido en el tratamiento de este plaguicida mediante fotocatalisis con TiO<sub>2</sub>. En este caso la



---

concentración de fosfato disminuye antes de alcanzar el máximo del esperado teóricamente, debido a su precipitación con los iones  $\text{Fe}^{3+}$  (fosfato férrico) procedentes de la oxidación del  $\text{Fe}^{2+}$ . Este hecho hace que la concentración de hierro empleada como catalizador en el proceso de foto-Fenton se vea reducida desde 20 mg/L a unos 5 mg/L a lo largo del proceso, con la consecuente reducción en la eficiencia. En consecuencia, este efecto debe tenerse en cuenta en el tratamiento mediante foto-Fenton de sustancias organofosforadas, y aumentar la dosis de hierro cuando se considere necesario.

Por último, es importante comentar que en el tratamiento del telone mediante foto-Fenton la rapidez con la que ocurre la eliminación del plaguicida hace que no de tiempo a que se produzcan pérdidas del mismo por volatilización, llegándose a medir todo el ión cloruro liberado en disolución. Por tanto, y como se apuntaba anteriormente, el tratamiento mediante foto-Fenton es mucho más adecuado, en este caso, que el tratamiento mediante  $\text{TiO}_2$ .

El consumo de peróxido de hidrógeno resulta importante para la evaluación económica del proceso de foto-Fenton. Este consumo depende de la estructura química del contaminante (ver **reacciones 4.7-4.12**), de la eficiencia de conversión del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en radicales hidroxilo y de la rapidez con la que éstos reaccionan. En la **tabla 4.11** se observa que el consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  es del mismo orden para todos los plaguicidas excepto para el cimoxanilo y el telone, mostrándose además, que este parámetro no está directamente relacionado con la velocidad de mineralización del contaminante, salvo para los casos más extremos anteriormente comentados, como son el cimoxanilo y el telone. Para el caso del cimoxanilo el tiempo de iluminación necesario para alcanzar el 80% de eliminación del COD inicial es más elevado que para el resto de plaguicidas, lo que se traduce en una menor eficiencia del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en su acción oxidante y un mayor consumo de éste. Justo lo contrario ocurre en el caso del telone, en el que el bajo  $t_{30w, 80}$ , permite obtener un consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  muy inferior al del resto de plaguicidas.

El estudio de las cinéticas de degradación mediante Fenton y foto-Fenton, se ha realizado a partir de los datos mostrados en las **figuras 4.9-4.14**, para cada plaguicida. Para ello se asume que la reacción entre los radicales hidroxilo y el plaguicida es la etapa dominante que condiciona el valor de la correspondiente velocidad de degradación. La eliminación de cada uno de los plaguicidas se considera en todos los experimentos de pseudo primer orden (**ecuación 4.3**).

$$r = k_{OH} [OH^{\bullet}] C = k_{ap} C \quad (4.3)$$

Donde  $C$  es la concentración de plaguicida,  $k_{OH}$  es la constante cinética de la reacción y  $k_{ap}$  es la constante de pseudo primer orden, asumiendo que la concentración de radicales hidroxilo es constante (la concentración de  $OH^{\bullet}$  depende de la concentración de catalizador, de la concentración de  $H_2O_2$  y de la potencia de iluminación). Estas suposiciones quedan confirmadas por el comportamiento lineal del  $\ln(C_0/C)$  en función de  $t_{30w}$ , que se cumple para todos los experimentos llevados a cabo con los plaguicidas seleccionados. En las **tablas 4.12 y 4.13**, se recogen los valores correspondientes a las constantes de velocidad aparente ( $k_{ap}$ ) y a las velocidades de degradación iniciales para cada plaguicida ( $r_0$ ), durante los procesos de Fenton y foto-Fenton. Durante los 15 minutos de reacción Fenton, entre el 35 y el 70% del plaguicida original es eliminado (excepto en el caso del dimetoato y el pirimetanil que se degradan completamente), por lo que resulta necesario distinguir entre los parámetros cinéticos de degradación obtenidos durante el proceso de Fenton y el de foto-Fenton.

**Tabla 4.12.** Reacción Fenton (20 mg/L de  $Fe^{2+}$ ). Parámetros cinéticos correspondientes a la degradación de cada plaguicida

Plaguicida	$k_{ap}$ ( $min^{-1}$ )	$R^2$	$r_0^{(2)}$ (mM/min)
Vydate (Oxamilo 24%) <sup>(1)</sup>	$0.029 \pm 0.001$	0.998	$0.008 \pm 0.001$
Cimoxanilo (98.2%)	$0.079 \pm 0.004$	0.999	$0.020 \pm 0.002$
Metomilo (99.4%)	$0.035 \pm 0.002$	0.997	$0.012 \pm 0.001$
Dimetoato (98.2%)	$0.251 \pm 0.013$	0.999	$0.057 \pm 0.003$
Pirimetanil (98.2%)	$2.505 \pm 0.125$	0.999	$0.476 \pm 0.024$
Telone (99%)	-	-	-

<sup>(1)</sup> Formulación comercial. <sup>(2)</sup> Velocidad de degradación inicial.

**Tabla 4.13.** Fotocatálisis homogénea (foto-Fenton, 20 mg/L de Fe<sup>2+</sup>). Parámetros cinéticos correspondientes a la degradación de cada plaguicida

Plaguicida	$k_{ap}$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$r_0^{(2)}$ (mM/min)
Vydate (Oxamilo 24%) <sup>(1)</sup>	0.107 ± 0.005	0.969	0.019 ± 0.001
Cimoxanilo (98.2%)	0.274 ± 0.014	0.999	0.021 ± 0.001
Metomilo (99.4%)	0.251 ± 0.013	0.996	0.046 ± 0.002
Dimetoato (98.2%)	Degradación completa durante Fenton	-	-
Pirimetanil (98.2%)	Degradación completa durante Fenton	-	-
Telone (99%)	-	-	-

<sup>(1)</sup> Formulación comercial. <sup>(2)</sup> Velocidad de degradación inicial.

Por otro lado, la cinética de mineralización del COD para cada uno de los plaguicidas es también de pseudo primer orden durante la mayor parte del proceso de foto-Fenton, puesto que durante la reacción de Fenton tiene lugar la eliminación total o parcial del contaminante, manteniéndose constante el valor de COD. En la **tabla 4.13** se recogen los valores obtenidos para la  $k_{ap}$  y la velocidad inicial de mineralización para cada plaguicida durante la fotocatálisis homogénea (foto-Fenton), sustituyendo los valores de concentración de plaguicida por los de COD en la **ecuación 4.3**.

En primer lugar cabe destacar el valor claramente superior de la constante cinética correspondiente al dimetoato y al pirimetanil durante el proceso Fenton (0.251 y 2.505 min<sup>-1</sup>, respectivamente, **tabla 4.12**), lo que explica su degradación completa en esta etapa. Con respecto al resto de plaguicidas, el oxamilo y el metomilo presentan una constante  $k_{ap}$  similar (así como su velocidad inicial de degradación), siendo algo superior la del cimoxanilo. El oxamilo presenta la menor velocidad inicial de degradación durante el proceso de Fenton (0.008 mM/min), debido a la presencia de excipientes desconocidos en la formulación comercial empleada, lo que ralentiza el proceso de eliminación del contaminante original.

**Tabla 4.14.** Fotocatálisis homogénea (foto-Fenton, 20 mg/L de Fe<sup>2+</sup>). Parámetros cinéticos correspondientes a la mineralización del COD procedente de cada plaguicida

Plaguicida	$k_{\text{COD,ap}}$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$r_{0,\text{COD}}$ <sup>(2)</sup> (mM/min)
Vydate (Oxamilo 24%) <sup>(1)</sup>	0.019 ± 0.002	0.989	0.084 ± 0.008
Cimoxanilo (98.2%)	0.009 ± 0.001	0.943	0.018 ± 0.002
Metomilo (99.4%)	0.016 ± 0.002	0.952	0.024 ± 0.002
Dimetoato (98.2%)	0.025 ± 0.003	0.984	0.029 ± 0.003
Pirimetanil (98.2%)	0.050 ± 0.005	0.999	0.134 ± 0.013
Telone (99%)	0.105 ± 0.011	0.999	0.110 ± 0.011

<sup>(1)</sup> Formulación comercial. <sup>(2)</sup> Velocidad inicial de mineralización del COD correspondiente a cada plaguicida.

Una vez transcurridos los primeros minutos de proceso Fenton, sólo quedaron en disolución el 63% del oxamilo, el 30% del cimoxanilo y el 55% del metomilo. En la **tabla 4.13** se muestran los parámetros cinéticos de la degradación de la concentración restante de cada plaguicida mediante foto-Fenton. Para todos ellos la constante cinética es similar, aunque la velocidad inicial de degradación es claramente superior para el metomilo (0.046 mM/min), por lo que éste desaparece rápidamente durante el foto-Fenton.

En cuanto a la mineralización del COD procedente de cada plaguicida, en la **tabla 4.14** se presentan la constante cinética de pseudo primer orden y las velocidades iniciales de eliminación de COD para cada uno de ellos. De nuevo se observa una diferencia clara entre el pirimetanil y el telone, con respecto al resto de plaguicidas, puesto que presentan una velocidad de mineralización inicial más rápida (0.134 y 0.110 mM/min, respectivamente). Destaca también el oxamilo comercial con una velocidad inicial de eliminación del COD elevada (0.084 mM/min), probablemente gracias a que una vez eliminado el contaminante, el COD procedente de los excipientes se degrada rápidamente al inicio del proceso foto-Fenton.

---

La comparación de las **tablas 4.9 y 4.12**, permite llevar a cabo un estudio comparativo entre el tratamiento de cada uno de los plaguicidas mediante fotocátalisis heterogénea y homogénea, de forma que sea posible encontrar el POA más eficiente en cada caso.

Se puede observar cómo la velocidad de mineralización para todos los plaguicidas resulta ser como mínimo dos veces mayor en su tratamiento mediante foto-Fenton que con  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ . Además, para el caso del pirimetanil el tiempo de iluminación requerido para la reducción del 80% del COD inicial es 4.5 veces inferior mediante foto-Fenton que mediante fotocátalisis heterogénea, y de 20 veces menos para el caso del telone.

Por otro lado, se observa que la velocidad inicial de degradación mediante  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  (**tabla 4.9**) es muy similar para todos los plaguicidas excepto para el oxamilo, para el cual es mucho menor debido al uso de la preparación comercial de este plaguicida (Vydate<sup>®</sup>), que presenta una formulación con un 76% de compuestos no descritos por el fabricante, aunque muchos de ellos confirmados como orgánicos a través de la medida del COD. Estas velocidades iniciales de degradación son en general bastante inferiores a las obtenidas mediante Fenton y foto-Fenton (**tabla 4.12 y 4.13**), destacando por encima de todas la del pirimetanil que se presenta muy superior a las demás (0.476 mM/min). Esto confirma que el proceso de foto-Fenton es más eficiente en la degradación de aquellos contaminantes que poseen anillos aromáticos formando parte de su estructura química, lo cual ha sido descrito con anterioridad en multitud de trabajos con contaminantes conteniendo anillos aromáticos y ha sido asumido como algo intrínseco al proceso mismo de foto-Fenton [Pignatello y cols., 2006].

Los resultados recogidos en ambas tablas permiten concluir que el tratamiento mediante Fenton es más eficiente que la fotocátalisis heterogénea para la degradación de todos los plaguicidas. Además, teniendo en cuenta el tiempo de tratamiento requerido para mineralizar el 80% del COD inicial en el proceso de foto-Fenton, éste resulta ser también más eficiente que la fotocátalisis con  $\text{TiO}_2$ . Tanto el proceso de Fenton como el de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  resultan ser menos eficientes que el de foto-Fenton principalmente en términos de tiempo de tratamiento para degradación y mineralización completas.

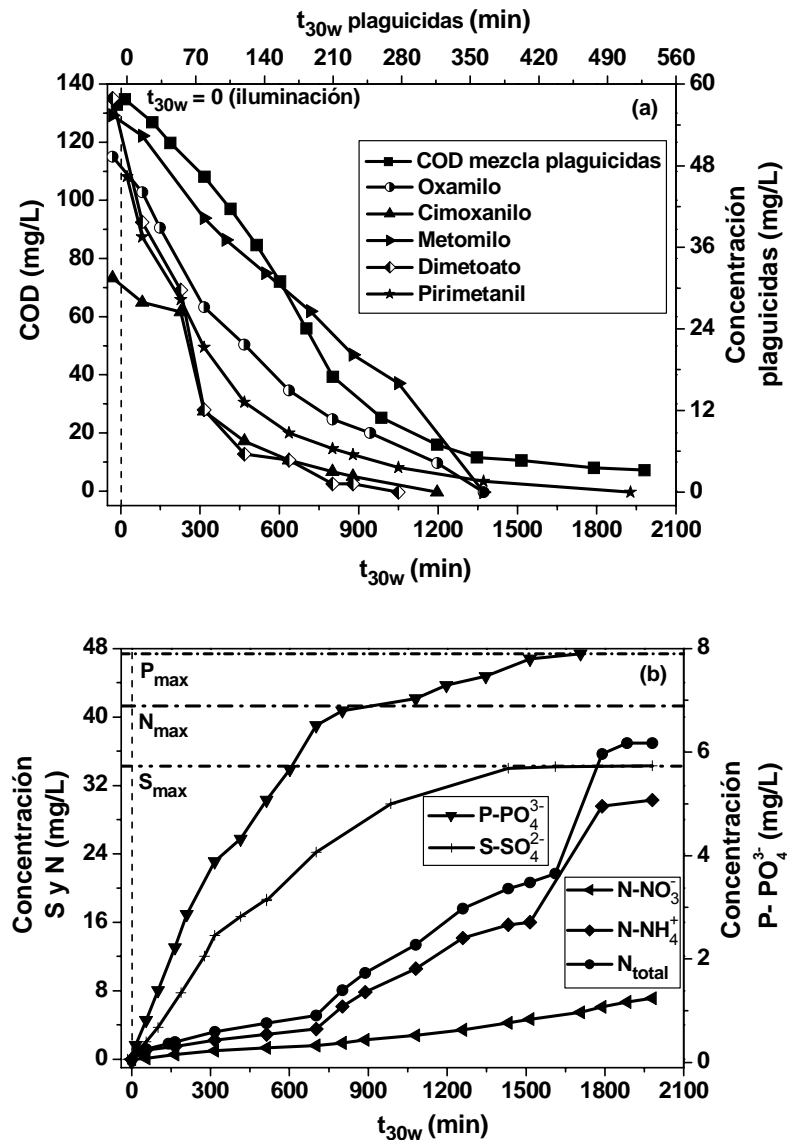
#### **4.2.3 Tratamiento de la mezcla de plaguicidas mediante fotocátalisis heterogénea ( $TiO_2/UV$ )**

El análisis de la degradación de cada uno de los plaguicidas mediante fotocátalisis solar, ha demostrado la mayor eficiencia del tratamiento de los mismos mediante foto-Fenton comparado con la fotocátalisis con  $TiO_2/UV$ . Sin embargo, y con intención de considerar una situación más cercana a la realidad, resulta necesario evaluar el tratamiento de la mezcla de estos plaguicidas cuando todos ellos estén contenidos de manera conjunta en un agua residual real. Esta situación se da, por ejemplo, en la empresa ALBAIDA [Malato y Blanco, 2005], en la que se lleva a cabo el lavado de los envases de plaguicidas utilizados en la agricultura intensiva de la provincia de Almería, y el reciclado de los mismos, generándose en el proceso un agua contaminada con cientos de mg/L de COD correspondientes a restos de plaguicidas.

En esta sección se presenta, por tanto, el tratamiento mediante fotocátalisis heterogénea de la mezcla de los plaguicidas seleccionados en esta tesis doctoral: oxamilo, cimoxanilo, metomilo, dimetoato y pirimetanil, con excepción del telone, que se ha excluido de los experimentos con mezclas debido a la alta volatilidad que presenta.

En la **figura 4.15 (a)**, se muestran los perfiles de degradación por fotocátalisis heterogénea de cada uno de los plaguicidas presentes en la mezcla, así como la mineralización del COD en función del tiempo de iluminación. Por otro lado, en la **figura 4.15 (b)**, se presentan las variaciones de concentración correspondientes a cada uno de los iones inorgánicos liberados a partir de las moléculas originales de plaguicidas a lo largo del proceso de oxidación: el nitrógeno total que aparece en forma de nitrato y amonio, el azufre en forma de sulfato y el fósforo en forma de fosfato.

El grado de mineralización alcanzado en este experimento es del 95% con respecto al COD inicial una vez transcurrido un tiempo de iluminación de 1980 minutos (33 horas).



**Figura 4.15. (a).** Degradación y mineralización de la mezcla de plaguicidas tratada mediante fotocatalisis heterogénea ( $TiO_2 = 200$  mg/L/Radiación solar). **(b).** Iones inorgánicos procedentes de las moléculas originales.

En cuanto a los iones inorgánicos detectados en disolución al finalizar el tratamiento con  $TiO_2$ , se observa el mismo efecto encontrado en los experimentos fotocatalíticos con los plaguicidas individuales, es decir, el balance de materia con respecto al nitrógeno total no se cierra, encontrándose un 89% del nitrógeno total esperado (**figura 4.15 (b)**), cantidad que, en todo caso, es bastante superior a los porcentajes obtenidos en los ensayos con cada plaguicida. El nitrógeno restante permanece ligado a la molécula de metilamina, cuyo pico cromatográfico es de nuevo

detectado. En todo caso, y debido a la mayor duración del tratamiento es importante destacar que la metilamina se degrada significativamente más que en los experimentos con plaguicidas individuales, permitiendo que se libere una mayor cantidad de nitrógeno.

Muy diferente es, sin embargo, la respuesta hallada para el azufre liberado en forma de sulfato, puesto que en este caso, sí que se detecta toda la concentración teórica esperada al finalizar el tratamiento (**figura 4.15 (b)**). Esto supone la no aparición del pico cromatográfico correspondiente al metilsulfonato en los cromatogramas de aniones, puesto que la mayor duración del tratamiento de la mezcla permite alcanzar estados más avanzados de degradación que dan lugar a la completa mineralización de dicha especie.

La cantidad de fósforo liberado en forma de ión fosfato a lo largo del proceso, coincide también con la concentración teórica esperada (**figura 4.15 (b)**).

En cuanto a la degradación de cada uno de los plaguicidas, en la **tabla 4.15**, se recogen los tiempos de iluminación requeridos para su completa eliminación, así como los parámetros cinéticos característicos obtenidos considerando, de nuevo, de pseudo primer orden las reacciones de degradación (**ecuación 4.2**).

La completa eliminación de cada uno de los plaguicidas cuando se tratan con  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  de forma conjunta, requiere en todos los casos un mayor tiempo de iluminación que el necesario cuando se oxidan de manera individual. Para el oxamilo y el cimoxanilo se observa un  $t_{30w}$  para su total degradación de más del doble que el obtenido cuando se trataron individualmente, incluso a pesar de que la concentración inicial de cimoxanilo es menor en la mezcla que cuando se oxidó por separado. En el caso del resto de plaguicidas, el tiempo de iluminación medido para su total desaparición, es más de tres veces mayor que el observado cuando se trataron de forma independiente con  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ .

Además, cabe destacar los valores tan bajos de la velocidad inicial de degradación obtenidos (**tabla 4.15**), en comparación con los calculados en la oxidación de cada plaguicida por separado. Para todos los plaguicidas su velocidad inicial de degradación se ha visto disminuida de forma muy significativa al ser tratados formando parte de la mezcla de todos ellos. Con esto se confirma la competencia directa entre todos ellos para reaccionar con los radicales hidroxilo.



**Tabla 4.15.** Fotocatálisis heterogénea (TiO<sub>2</sub>/UV). Parámetros cinéticos correspondientes a la degradación de cada plaguicida en la mezcla

Plaguicida	Concentración inicial (mg/L)	t <sub>30w</sub> <sup>(2)</sup> (min)	k <sub>ap</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	r <sub>0</sub> <sup>(3)</sup> (M/min)
Vydate (Oxamilo 24%) <sup>(1)</sup>	49.5	363	0.0070 ± 0.0004	0.990	0.0016 ± 0.0001
Cimoxanilo (98.2%)	31.5	316	0.0108 ± 0.0005	0.993	0.0017 ± 0.0001
Metomilo (99.4%)	55.4	363	0.0044 ± 0.0002	0.990	0.0015 ± 0.0001
Dimetoato (98.2%)	57.9	277	0.0176 ± 0.0009	0.971	0.0044 ± 0.0002
Pirimetanil (98.2%)	46.4	513	0.0092 ± 0.0005	0.995	0.0021 ± 0.0001

(<sup>1</sup>) Formulación comercial. (<sup>2</sup>) Tiempo de tratamiento necesario para la completa eliminación de cada uno de los plaguicidas. (<sup>3</sup>) Velocidad de degradación inicial.

En cuanto a los parámetros característicos correspondientes a la mineralización del COD procedente de la mezcla de plaguicidas, éstos se calculan aplicando la **ecuación 4.2**, en la que se sustituye la concentración de plaguicida por el COD:  $k_{COD,ap} = 0.0019 \pm 0.0002 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2 = 0.981$ ) y  $r_{o,COD} = 0.0196 \pm 0.0020 \text{ mM/min}$ . Estos parámetros cinéticos permitirán la comparación directa de la mineralización mediante fotocatalisis heterogénea y homogénea. De momento, es importante destacar que el valor obtenido para  $k_{COD,ap}$  es inferior que las velocidades calculadas cuando los plaguicidas fueron tratados de forma individual mediante TiO<sub>2</sub>/UV, lo que demuestra los efectos sinérgicos sobre la degradación de cada plaguicida que pueden derivarse de su tratamiento de forma conjunta.

Por otro lado, se observa claramente que la eficiencia del proceso fotocatalítico heterogéneo (TiO<sub>2</sub>/UV) resulta ser inferior cuando nos aproximamos a la situación más real que supone el tratamiento conjunto de todos los plaguicidas, como contaminantes

contenidos en agua residuales reales procedentes de las actividades propias de la agricultura intensiva, que al ser tratados de forma individual.

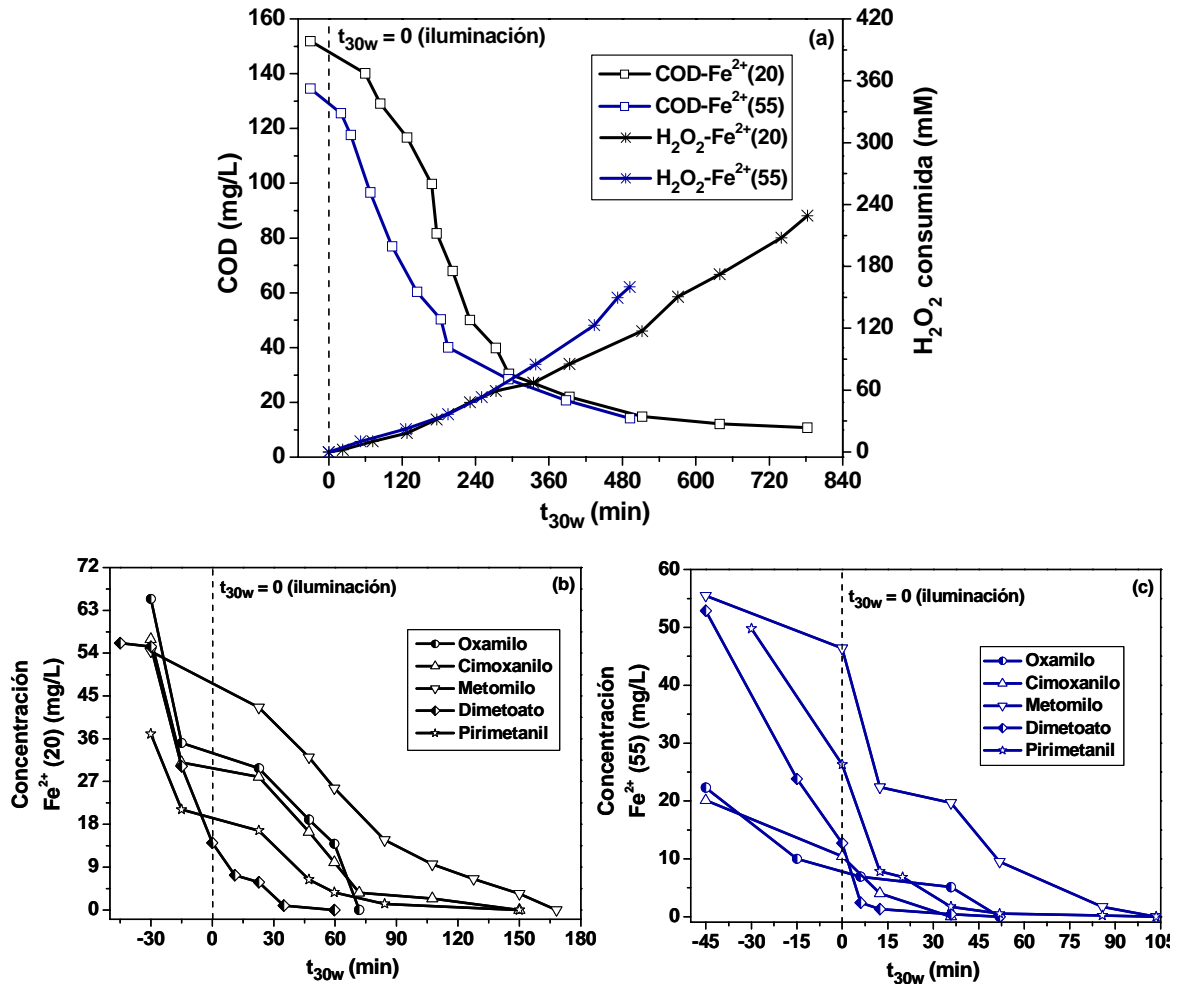
#### **4.2.4 Tratamiento de la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton ( $Fe^{2+}/UV$ )**

El tratamiento de la mezcla de plaguicidas se lleva a cabo también mediante fotocátalisis homogénea (foto-Fenton), con objeto de comparar la eficiencia de este proceso frente al de fotocátalisis heterogénea, y seleccionar el POA solar más adecuado, que se vaya a emplear en la degradación y mineralización de estos contaminantes. Las concentraciones de catalizador empleadas en base a estudios previos desarrollados para la degradación de otros plaguicidas, son 20 mg/L y 55 mg/L de  $Fe^{2+}$  [Maldonado Rubio y cols., 2006; Lapertot y cols., 2006].

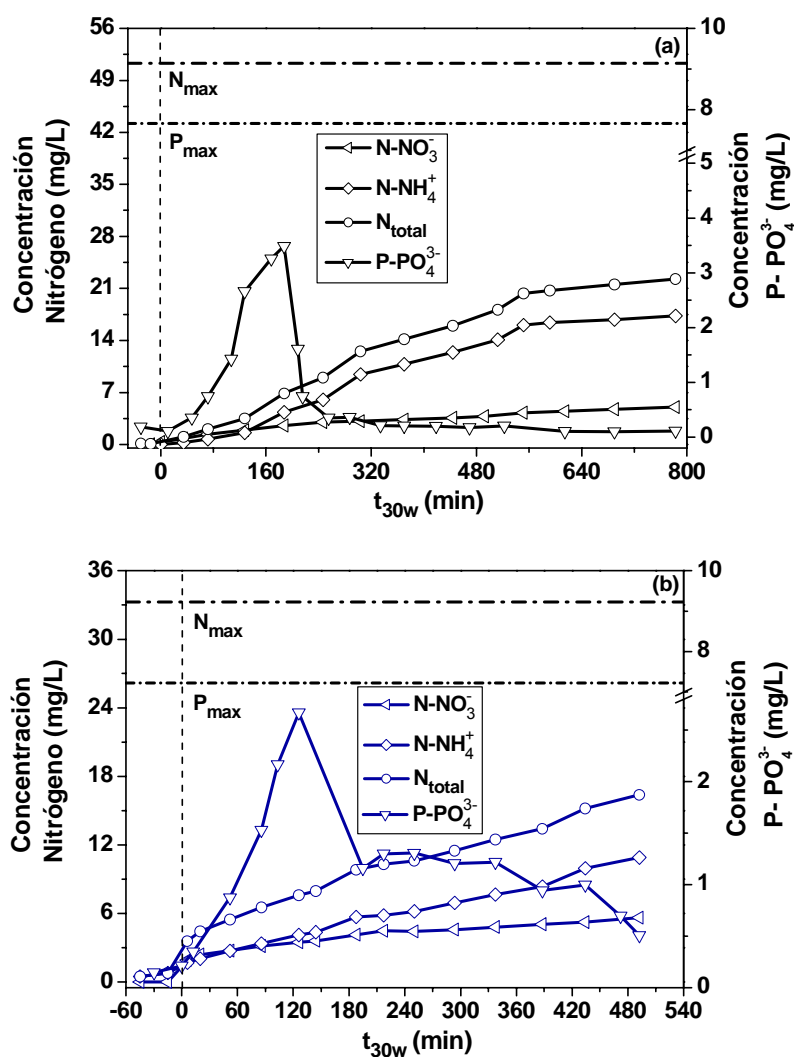
En la **figura 4.16 (a)** se muestran los perfiles de mineralización del COD procedente de la mezcla de plaguicidas, usando 20 mg/L y 55 mg/L de catalizador. Además se presenta la variación del consumo de peróxido de hidrógeno a lo largo de ambos procesos. La comparación directa entre ambas concentraciones de  $Fe^{2+}$  empleadas, muestra la gran similitud que se establece entre ambos casos. Sin embargo, a tiempos de iluminación cortos, la velocidad de mineralización es ligeramente mayor cuando se utilizan 55 mg/L de  $Fe^{2+}$ , reduciéndose el 70% del COD inicial para esta concentración de catalizador y el 55% para 20 mg/L de  $Fe^{2+}$  a  $t_{30w} = 200$  minutos. A raíz de estos resultados se puede concluir que la absorción de luz es muy similar para ambas concentraciones de  $Fe^{2+}$  en un fotorreactor solar especialmente diseñado para aplicaciones de foto-Fenton (5 cm de paso de luz), y utilizando cantidades de hierro bajas [Malato y cols., 2004].

La variación del consumo de peróxido de hidrógeno durante ambos procesos de foto-Fenton se presenta también en la **figura 4.16 (a)**, donde se observa un consumo de 117 mM para alcanzar un 90% de mineralización del COD inicial ( $t_{30w} = 500$  minutos) cuando se emplean 20 mg/L de  $Fe^{2+}$ . Mientras que, si se usa una concentración de catalizador de 55 mg/L, el consumo de  $H_2O_2$  medido para eliminar también el 90% del COD inicial tras el mismo tiempo de iluminación es de 160 mM. Es decir, que empleando una menor concentración de catalizador, se alcanza el mismo grado de mineralización con un menor consumo de peróxido de hidrógeno y con el mismo tiempo de exposición a la radiación solar. Con esto se demuestra un aprovechamiento más eficiente del oxidante

a concentraciones más bajas de hierro, sobre todo cuando la concentración de contaminantes es menor.



**Figura 4.16. (a).** Mineralización de la mezcla de plaguicidas y consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante su tratamiento mediante foto-Fenton con 20 mg/L y 55 mg/L de Fe<sup>2+</sup>. **(b).** Degradación de cada plaguicida en el tratamiento de la mezcla mediante foto-Fenton con 20 mg/L y **(c)** 55 mg/L de Fe<sup>2+</sup>.



**Figura 4.17.** Evolución de los iones inorgánicos procedentes de las moléculas originales de los plaguicidas durante el proceso de **(a)** foto-Fenton con  $\text{Fe}^{2+} = 20 \text{ mg/L}$ , y **(b)** foto-Fenton con  $\text{Fe}^{2+} = 55 \text{ mg/L}$ .

En las **figuras 4.16 (b) y (c)**, se muestra la degradación de cada uno de los plaguicidas presentes en la mezcla mediante el tratamiento de foto-Fenton con 20 mg/L y 55 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ . El tiempo de iluminación necesario para la completa eliminación de estos contaminantes es ligeramente inferior cuando se incrementa la concentración de catalizador (**tablas 4.17 y 4.19**), excepto para el caso del cimoxanilo cuyo tiempo resulta ser cuatro veces inferior al emplear 55 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ . Estos resultados demuestran también, la escasa mejora lograda en la eficiencia del proceso al aumentar en más del doble la concentración de catalizador. En todo caso, ambos tratamientos fotocatalíticos con  $\text{Fe}^{2+}$  presentan tiempos de degradación, para cada plaguicida, significativamente menores que en el tratamiento fotocatalítico con  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  (**tabla 4.15**).

---

En cuanto a la concentración de iones inorgánicos que aparecen en disolución formados a partir de los heteroátomos liberados de las moléculas originales de plaguicidas, la evolución de su concentración a lo largo de ambos ensayos de foto-Fenton se muestra en las **figuras 4.17 (a) y (b)**. En ningún caso llega a cerrarse el balance de materia al nitrógeno, pero sin embargo el porcentaje de nitrógeno alcanzado con respecto al teóricamente esperado en ambos experimentos no sólo es similar, 57% con 20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$  y 51% con 55 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ , sino que además es superior al obtenido en el tratamiento individual de cada uno de los plaguicidas. Es importante destacar, al igual que en los ensayos con  $\text{TiO}_2$ , que la mayor duración del tratamiento de la mezcla, permite una degradación más significativa de aquellos compuestos intermedios nitrogenados y resistentes, en comparación con los experimentos con plaguicidas individuales.

El seguimiento del ión sulfato obtenido a partir del azufre liberado del metomilo y del dimetoato, no se lleva a cabo en los experimentos de foto-Fenton debido a las razones comentadas en secciones anteriores. Cabe destacar además, la detección incompleta de la cantidad teórica esperada de fósforo en forma de fosfato procedente del dimetoato, debido a la precipitación de éste con el ión  $\text{Fe}^{3+}$  como fosfato férrico, que aparece tras la oxidación del  $\text{Fe}^{2+}$ . En el experimento de foto-Fenton realizado con 20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ , la concentración de este ión desciende hasta 4 mg/L de forma que fue preciso añadir la cantidad necesaria para volver a alcanzar la concentración de 20 mg/L a  $t_{30w} = 287$  minutos. En el experimento llevado a cabo con 55 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ , la concentración del catalizador decrece hasta 2 mg/L, añadiéndose más cantidad en  $t_{30w} = 183$  minutos. La liberación del fósforo en forma de fosfato se produce más rápidamente cuando la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  es mayor, de manera que la desaparición del catalizador por precipitación también es más rápida.

La degradación de cada uno de los plaguicidas mostrada en las **figuras 4.16 (b) y (c)**, se produce parte durante el proceso de Fenton (que tiene lugar en los 15 primeros minutos del tratamiento), y la otra parte mediante el de foto-Fenton. En el tratamiento de la mezcla usando 20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ , se ha determinado un 62% de eliminación para el oxamilo, cimoxanilo y pirimetanil, un 58% para el metomilo y, finalmente, un 75% para el dimetoato. Valores similares se observan en el tratamiento de la mezcla empleando una concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  de 55 mg/L: 55% de degradación para el oxamilo, el metomilo y el pirimetanil, el 58% para el cimoxanilo y, por último, el 76% para el dimetoato. Se observa una eficiencia similar en la eliminación de cada plaguicida presente en la mezcla

---

mediante Fenton para ambas concentraciones de catalizador, con un requerimiento de tiempo de reacción siempre algo mayor a menor concentración de  $\text{Fe}^{2+}$ . Este efecto queda demostrado a partir de los valores obtenidos para las constantes cinéticas  $k_{ap}$  en el proceso de Fenton con 20 mg/L y 55 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$  (tablas 4.16 y 4.18).

**Tabla 4.16.** Reacción Fenton (20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ ). Parámetros cinéticos correspondientes a la degradación de cada plaguicida en la mezcla

Plaguicida	Concentración inicial (mg/L)	$k_{ap}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$r_0^{(2)}$ (mM/min)
Vydate (Oxamilo 24%) <sup>(1)</sup>	65.4	$0.033 \pm 0.002$	0.976	$0.0097 \pm 0.0004$
Cimoxanilo (98.2%)	56.9	$0.034 \pm 0.002$	0.988	$0.0097 \pm 0.0004$
Metomilo (99.4%)	54.4	$0.029 \pm 0.001$	0.941	$0.0097 \pm 0.0004$
Dimetoato (98.2%)	56.1	$0.045 \pm 0.002$	0.995	$0.0112 \pm 0.0006$
Pirimetanil (98.2%)	37.0	$0.032 \pm 0.002$	0.992	$0.0060 \pm 0.0003$

<sup>(1)</sup> Formulación comercial. <sup>(2)</sup> Velocidad de degradación inicial.

En el primer caso, las constantes cinéticas para cada plaguicida son similares ( $0.029$  a  $0.045 \text{ min}^{-1}$ ) e inferiores a las obtenidas en la etapa de Fenton con mayor concentración de catalizador ( $0.046$  a  $0.057 \text{ min}^{-1}$ ). En relación a las velocidades iniciales de degradación, éstas resultan ser claramente superiores en el proceso de Fenton con 20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$  para el oxamilo y el cimoxanilo, y similares a las obtenidas en la etapa de Fenton con 55 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$  para el metomilo y el dimetoato, lo que demuestra que este incremento en la concentración de catalizador no favorece significativamente la eliminación de estos plaguicidas. Únicamente la velocidad inicial de degradación ( $r_0$ ) del pirimetanil resulta ser mayor del doble al incrementar la concentración de catalizar durante el proceso de Fenton.

**Tabla 4.17.** Fotocatálisis homogénea (foto-Fenton, 20 mg/L de Fe<sup>2+</sup>). Parámetros cinéticos correspondientes a la degradación de cada plaguicida en la mezcla

Plaguicida	Concentración inicial (mg/L)	t <sub>30w</sub> <sup>(2)</sup> (min)	k <sub>ap</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	r <sub>0</sub> <sup>(3)</sup> (mM/min)
Vydate (Oxamilo 24%) <sup>(1)</sup>	24.6	72	0.022 ± 0.001	0.973	0.0025 ± 0.0001
Cimoxanilo (98.2%)	20.6	150	0.031 ± 0.002	0.995	0.0032 ± 0.0002
Metomilo (99.4%)	22.9	168	0.022 ± 0.001	0.988	0.0031 ± 0.0002
Dimetoato (98.2%)	14.1	47	0.076 ± 0.004	0.889	0.0047 ± 0.0002
Pirimetanol (98.2%)	16.7	150	0.029 ± 0.001	0.963	0.0024 ± 0.0001

(<sup>1</sup>) Formulación comercial. (<sup>2</sup>) Tiempo de iluminación necesario para la completa eliminación de cada uno de los plaguicidas. (<sup>3</sup>) Velocidad de degradación inicial.

**Tabla 4.18.** Reacción Fenton (55 mg/L de Fe<sup>2+</sup>). Parámetros cinéticos correspondientes a la degradación de cada plaguicida en la mezcla

Plaguicida	Concentración inicial (mg/L)	k <sub>ap</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	r <sub>0</sub> <sup>(2)</sup> (mM/min)
Vydate (Oxamilo 24%) <sup>(1)</sup>	22.3	0.050 ± 0.003	0.999	0.0051 ± 0.0003
Cimoxanilo (98.2%)	20.2	0.057 ± 0.003	0.998	0.0058 ± 0.0003
Metomilo (99.4%)	55.5	0.052 ± 0.003	0.997	0.0178 ± 0.0009
Dimetoato (98.2%)	52.9	0.046 ± 0.002	0.997	0.0106 ± 0.0005
Pirimetanol (98.2%)	49.8	0.052 ± 0.003	0.996	0.0130 ± 0.0006

(<sup>1</sup>) Formulación comercial. (<sup>2</sup>) Velocidad de degradación inicial.

**Tabla 4.19.** Fotocatálisis homogénea (foto-Fenton, 55 mg/L de Fe<sup>2+</sup>). Parámetros cinéticos correspondientes a la degradación de cada plaguicida en la mezcla

Plaguicida	Concentración inicial (mg/L)	t <sub>30w</sub> <sup>(2)</sup> (min)	k <sub>ap</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	r <sub>0</sub> <sup>(3)</sup> (mM/min)
Vydate (Oxamilo 24%) <sup>(1)</sup>	18.1	52	0.026 ± 0.001	0.976	0.0022 ± 0.0001
Cimoxanilo (98.2%)	10.4	36	0.151 ± 0.008	0.999	0.0079 ± 0.0004
Metomilo (99.4%)	22.4	104	0.049 ± 0.002	0.999	0.0068 ± 0.0003
Dimetoato (98.2%)	12.7	52	0.185 ± 0.009	0.929	0.0102 ± 0.0005
Pirimetanil (98.2%)	26.3	104	0.073 ± 0.004	0.991	0.0096 ± 0.0005

<sup>(1)</sup> Formulación comercial. <sup>(2)</sup> Tiempo de iluminación necesario para la completa eliminación de cada uno de los plaguicidas. <sup>(3)</sup> Velocidad de degradación inicial.

La comparación entre la degradación de cada plaguicida mediante Fenton y foto-Fenton con 20 mg/L de Fe<sup>2+</sup>, muestra una constante cinética  $k_{ap}$  similar para ambos procesos (**tablas 4.16 y 4.17**), aunque la velocidad inicial de degradación resulta ser inferior en la etapa de foto-Fenton debido a la presencia de intermedios de reacción que compiten con los plaguicidas originales cuando la reacción ya está en un estado avanzado. Sólo el dimetoato destaca por presentar una constante cinética de degradación claramente mayor en el caso del foto-Fenton (0.076 min<sup>-1</sup>) frente al Fenton (0.045 min<sup>-1</sup>), probablemente debido a que este compuesto compite favorablemente con los intermedios de degradación por su sencilla estructura.

En cuanto a la eliminación de cada plaguicida mediante Fenton y foto-Fenton usando 55 mg/L de Fe<sup>2+</sup>, la comparación entre las **tablas 4.18 y 4.19**, muestra una constante cinética de degradación claramente superior en el caso del foto-Fenton, únicamente para el cimoxanilo, el dimetoato y el pirimetanil. En el caso del oxamilo éste



---

reduce su constante de degradación durante el foto-Fenton (de 0.050 a 0.026  $\text{min}^{-1}$ ), probablemente debido a la desfavorable competición del oxamilo por los radicales hidroxilo frente a los intermedios de reacción ya generados durante el proceso Fenton. Este efecto se observa también en su velocidad inicial de degradación, cuyo valor disminuye también durante la etapa de foto-Fenton (0.022 mM/min) en comparación con la de Fenton (0.051 mM/min).

Para ambas concentraciones de catalizador empleadas en el proceso de foto-Fenton, se obtienen valores de  $k_{ap}$  y  $r_0$  superiores a los determinados en el tratamiento fotocatalítico de la mezcla de plaguicidas con  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ . Esto sigue demostrando la mayor eficiencia del tratamiento mediante foto-Fenton.

En cuanto a la comparación entre el uso de 20 mg/L o 55 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$  como catalizador para la fotocatálisis homogénea, cabe destacar la gran similitud existente entre las constantes cinéticas obtenidas mediante ambos procesos, excepto para el caso del pirimetanil, en cuyo caso la constante cinética es dos veces superior cuando se emplea la mayor concentración de catalizador. Esto se atribuye al incremento de eficiencia de este proceso conforme se aumenta la concentración de catalizador, para aquellos contaminantes que presentan anillos aromáticos en su estructura química, como es el caso del pirimetanil.

Por otro lado, los valores obtenidos para las velocidades iniciales de degradación de cada uno de los plaguicidas en el tratamiento con foto-Fenton (20 mg/L y 55 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ ), siguen siendo superiores a los calculados para el tratamiento fotocatalítico heterogéneo. La comparación directa entre las velocidades iniciales de degradación durante el proceso de foto-Fenton para ambas concentraciones de catalizador, muestra valores de este parámetro similares para el caso del metomilo y el dimetoato, mientras que para el oxamilo y cimoxanilo son aproximadamente tres veces menores cuando se usan 55 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ . En el caso del pirimetanil se comprueba la mayor eficiencia del foto-Fenton cuanto mayor es la concentración de catalizador, al obtenerse una velocidad inicial de degradación más de dos veces superior a la calculada durante el tratamiento con 20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ .

Estos resultados muestran el mínimo incremento en la eficiencia de degradación de los plaguicidas en el proceso foto-Fenton cuando se emplea una mayor concentración

---

de catalizador, siempre y cuando el fotorreactor empleado esté diseñado para concentraciones bajas de fotocatalizador. Esto se traduce en que el fotorreactor permita un paso de luz suficientemente largo para que todos los fotones disponibles se absorban utilizando una concentración de catalizador baja. Por lo tanto, se observa que desde un punto de vista económico no resulta rentable incrementar la concentración de catalizador para obtener un escaso aumento de la velocidad de reacción. Por otro lado, y desde un punto de vista práctico, es necesario tener siempre presentes los objetivos que se persiguen en esta tesis doctoral, entre los cuales se encuentra la degradación parcial de esta mezcla de plaguicidas hasta un punto en el que la biodegradabilidad haya mejorado lo suficiente como para su vertido a un tratamiento biológico aerobio. De esta forma, una concentración tan elevada de  $\text{Fe}^{2+}$  como son 55 mg/L resultaría excesiva para ser introducida en un sistema biológico convencional con fangos activos. Sin embargo, 20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$  pueden verse sin provocar efectos adversos sobre el sistema biológico.

En cuanto a la cinética de mineralización del COD procedente de la mezcla de plaguicidas, como se ha comentado anteriormente, se aplica la **ecuación 4.3**, sustituyendo la concentración de plaguicida por el COD. Para el experimento de foto-Fenton en el que se ha usado una concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  de 20 mg/L las constantes cinéticas son:  $k_{\text{COD},ap} = 0.0026 \pm 0.0003 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2 = 0.980$ ) y  $r_{o,COD} = 0.0327 \pm 0.0033 \text{ mM/min}$ , mientras que para aquel en el que se han utilizado 55 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ , las constantes cinéticas obtenidas son:  $k_{\text{COD},ap} = 0.0057 \pm 0.0006 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2 = 0.996$ ) y  $r_{o,COD} = 0.0621 \pm 0.0062 \text{ mM/min}$ . A diferencia de la degradación de cada uno de los plaguicidas en la mezcla, la eliminación del COD procedente de todos ellos hasta  $\text{CO}_2$  sí que resulta significativamente más eficiente cuando se incrementa la concentración de catalizador. La constante cinética de mineralización en los primeros minutos del foto-Fenton y la velocidad inicial de mineralización resultan ser el doble cuando se aumenta la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$ . Sin embargo, el consumo de peróxido de hidrógeno cuando se incrementa la concentración de catalizador a 55 mg/L es mayor, 85 mM para la eliminación de 110.1 mg/L de COD (80% de mineralización), que cuando se emplean 20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ , 64 mM para la eliminación de 124.4 mg/L de COD (80% de mineralización). Por otro lado, la comparación de estos resultados cinéticos con los obtenidos para la fotocatalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$ , muestran claramente la mayor eficiencia también en la eliminación del COD de la fotocatalisis homogénea mediante foto-Fenton, sea cual sea la concentración de catalizador que en ésta se emplee.

---

Por último, es necesario remarcar que a pesar de la mayor eficiencia en la mineralización del COD obtenida con el incremento de catalizador en el foto-Fenton, se mantiene el uso de 20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$  como concentración más adecuada de catalizador en los experimentos de combinación entre fotocatalisis y oxidación biológica, puesto que en éstos no se pretende la eliminación completa del COD, sino sólo un tratamiento parcial de la mezcla hasta una mejora de la biodegradabilidad de la misma. En cuyo caso, siempre resulta más recomendable el empleo de una mínima concentración de  $\text{Fe}^{2+}$ .

#### **4.2.5 Evolución de la toxicidad aguda (*Vibrio fischeri* y respirometría en fangos activos) de cada plaguicida tratado mediante foto-Fenton**

Los estudios realizados con respecto al tratamiento de los plaguicidas individuales y la mezcla de los mismos mediante fotocatalisis heterogénea y homogénea (foto-Fenton), han demostrado la mayor eficiencia, en todos los casos, de la fotocatalisis homogénea, y en particular del proceso de foto-Fenton utilizando 20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ .

Uno de los objetivos de esta tesis doctoral se basa en la determinación del momento óptimo durante el tratamiento de los plaguicidas con fotocatalisis solar, en el que la toxicidad de los mismos se haya reducido y la biodegradabilidad haya aumentado lo suficiente para permitir un posterior proceso biológico convencional (EDAR). De esta forma, se pretende reducir los costes de operación ligados al tratamiento completo de los plaguicidas por fotocatalisis solar homogénea (foto-Fenton).

En las **figuras 4.18-4.22**, se muestra la degradación, mineralización, DQO, estado de oxidación media (EOM) y porcentajes de inhibición con respecto a *Vibrio fischeri* y a los fangos activados procedentes de EDAR, de cada uno de los plaguicidas durante su tratamiento mediante foto-Fenton con 20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ . Combinando los resultados extraídos de los perfiles de variación para estos parámetros, es posible determinar el momento más conveniente a partir del cual podría detenerse el proceso fotocatalítico y verter los contaminantes parcialmente degradados a un tratamiento biológico. Este estudio no se ha llevado a cabo para el telone debido a que los resultados obtenidos en su tratamiento mediante foto-Fenton muestran una degradación y mineralización prácticamente completas en muy poco tiempo de iluminación. Según esto, una integración entre foto-Fenton y tratamiento biológico no tendría sentido para la eliminación del telone presente en aguas residuales, sino que sería suficiente con la aplicación del proceso fotocatalítico.

El comportamiento de la DQO y el COD para cada uno de los plaguicidas tratados con foto-Fenton se muestra en las **figuras 4.18-4.22 (a)**, la comparación entre ambos permite observar cómo la velocidad de reducción de estos dos parámetros es muy similar a partir de la completa eliminación del contaminante. Sin embargo, al inicio del tratamiento esta velocidad es muy superior para la DQO puesto que se está produciendo la oxidación de las moléculas de plaguicida, transformándose en compuestos intermedios más oxidados, y no la mineralización del carbono orgánico (oxidación completa). En estas mismas gráficas se muestra el estado de oxidación media (EOM) que se ha calculado para cada uno de los plaguicidas a partir de los valores de COD y DQO medidos a lo largo del experimento de foto-Fenton con 20 mg/L de Fe<sup>2+</sup>, según **ecuación 4.4** [Scott y Ollis, 1995; Mantzavinou y Psillakis, 2004]:

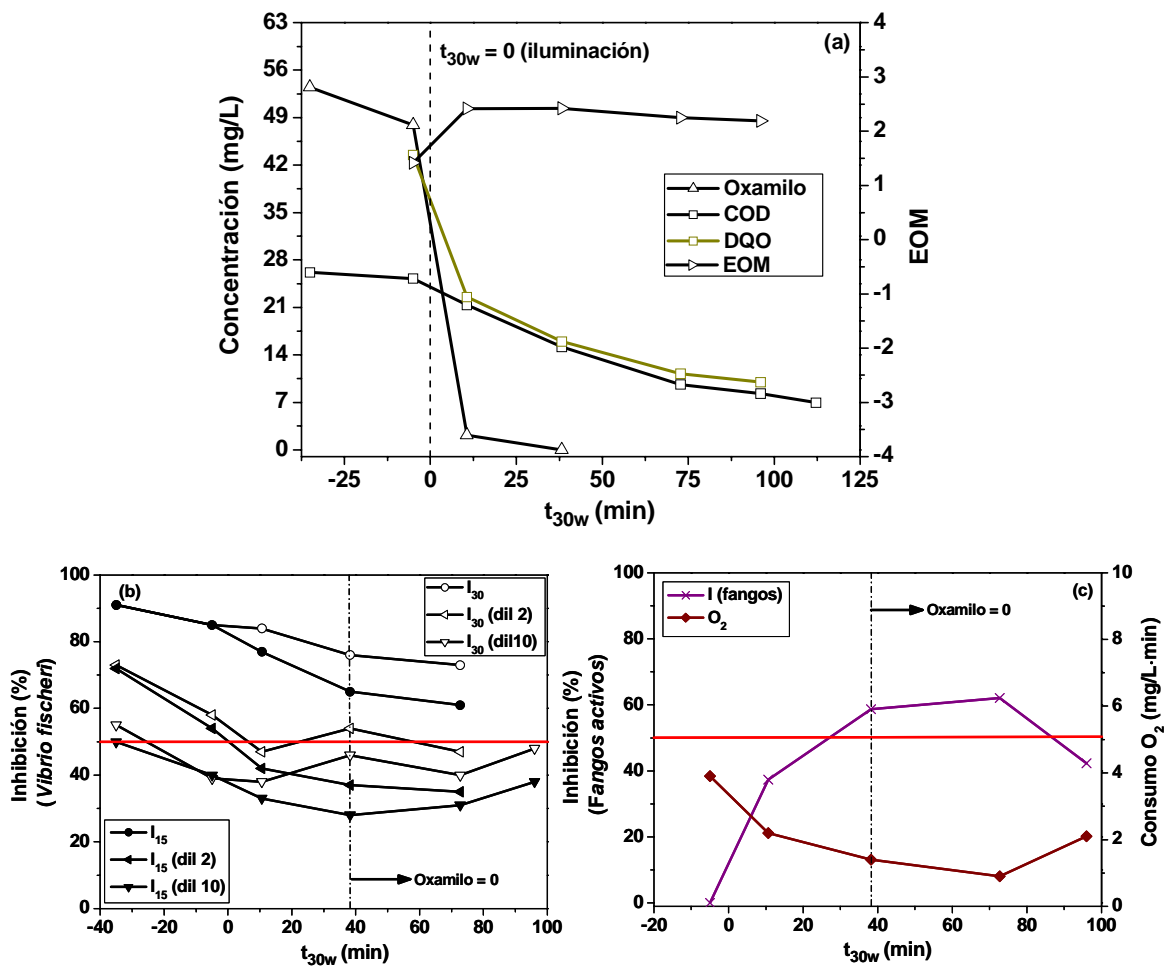
$$EOM = \frac{4(COD - DQO)}{COD} \quad (4.4)$$

En general, el EOM presenta una subida significativa al inicio del proceso, mientras que una vez que el plaguicida comienza a mineralizarse significativamente, el EOM empieza a estabilizarse o a subir muy lentamente. A partir de este momento es cuando el estado de oxidación de la mezcla puede considerarse ya muy avanzado, lo cual puede ser significativo de un aumento en la biodegradabilidad de la misma. Sólo restaría, por tanto, realizar el seguimiento de la toxicidad de cada plaguicida a lo largo del tratamiento mediante foto-Fenton para acotar el momento en el que sería factible integrar un proceso biológico, sin riesgo para la población bacteriana del mismo.

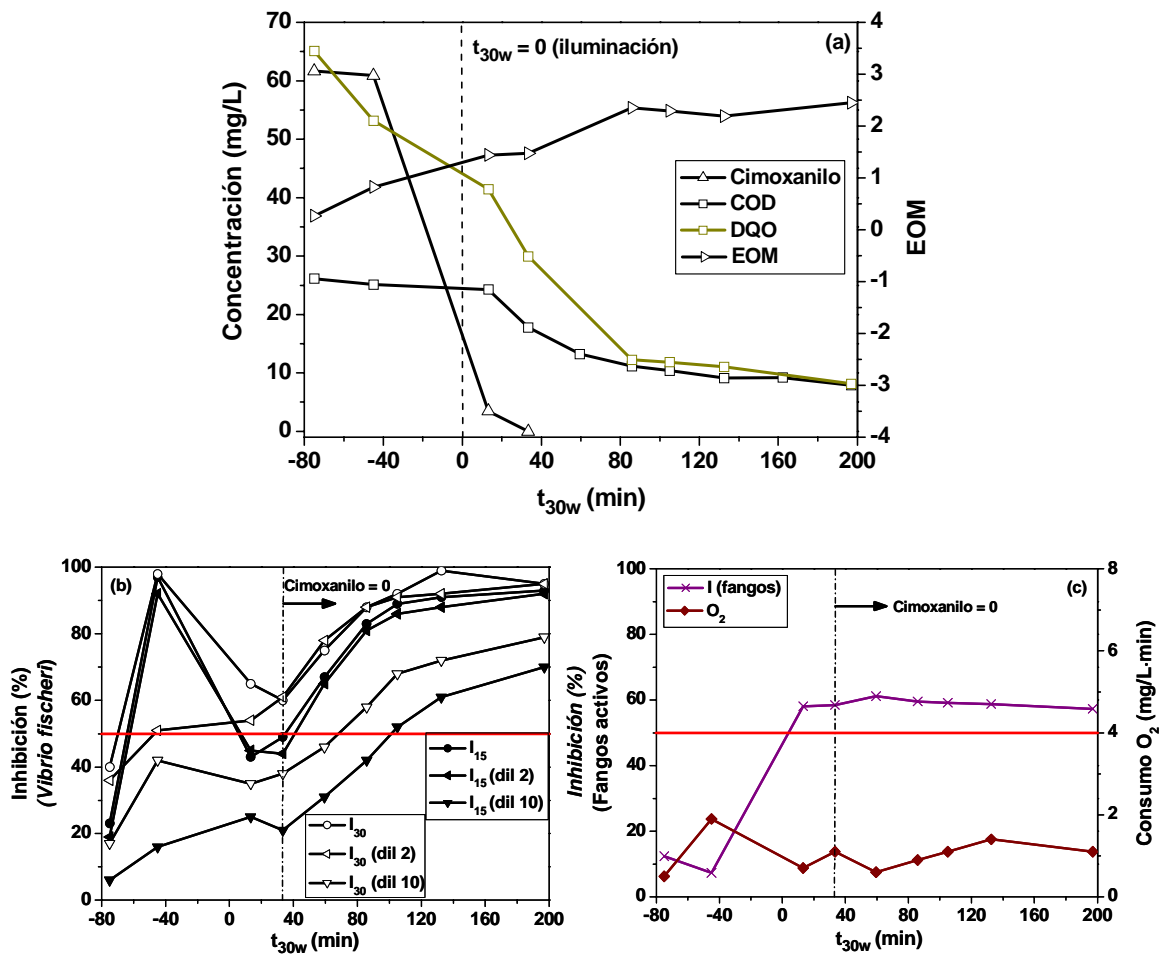
Los análisis de toxicidad se llevaron a cabo sobre dos especies de organismos, la bacteria marina *Vibrio fischeri* y los fangos activos procedentes de una EDAR. Para ello, las adiciones de peróxido de hidrógeno durante los experimentos de foto-Fenton se efectuaron poco a poco de forma que las muestras tomadas estuvieran exentas de este reactivo (15 -70 mg/L cada vez que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se agota). De esta forma se evita que la toxicidad sobre estos organismos se vea alterada por la presencia del peróxido de hidrógeno.

Los ensayos con *Vibrio fischeri* se llevaron a cabo en el luminómetro Biofix®Lumi-10 (**sección 3.3.1**, UNE\_EN\_ISO-11348-3\_1998), mientras que los de toxicidad en fangos activos se realizaron en el respirómetro Neurtek BM3-LAB (**sección 3.3.2**), los

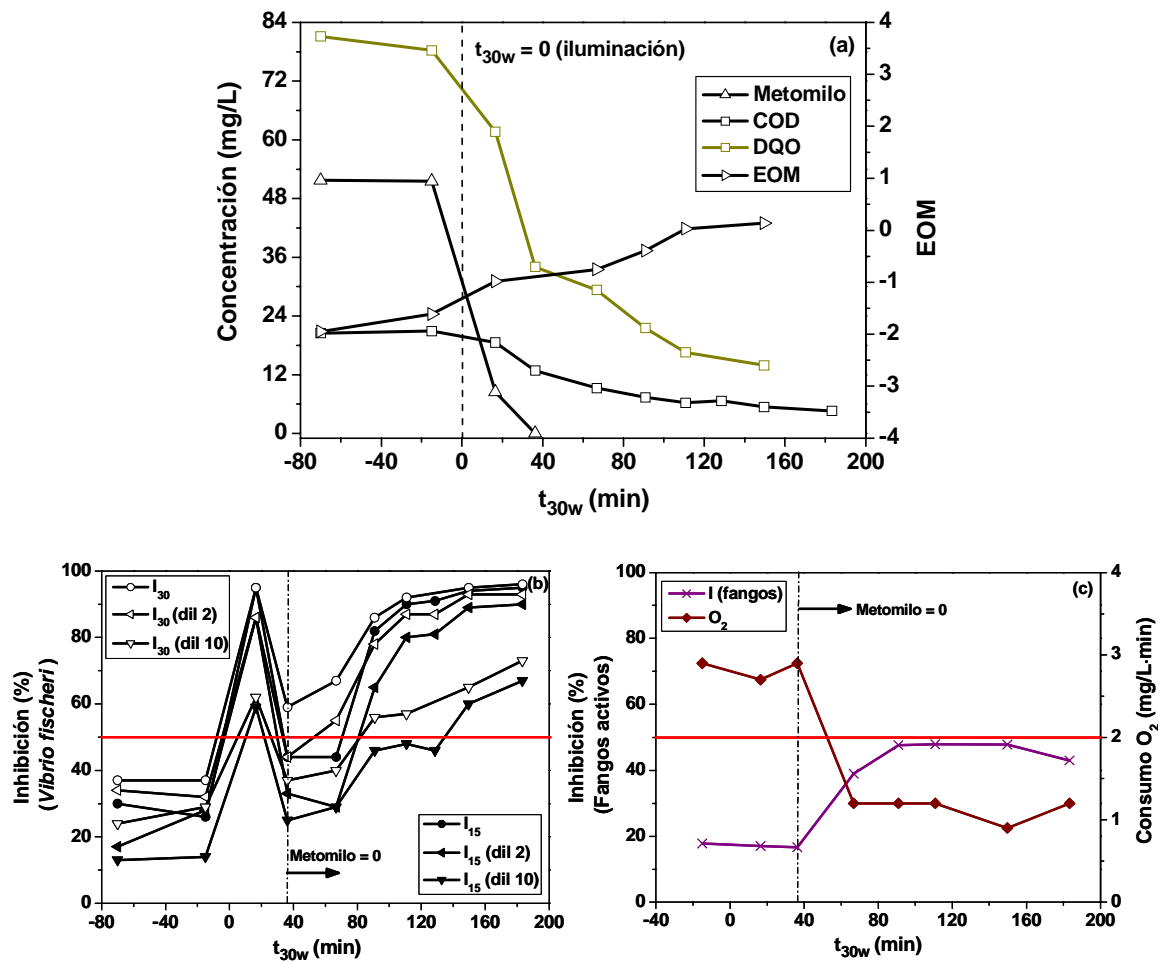
resultados de ambas medidas para la degradación de cada uno de los plaguicidas se muestran en las **figuras 4.18-4.22 (b) y (c)**, respectivamente. La línea roja que aparece en todas las figuras señala el umbral del 50% de inhibición bien sobre *Vibrio fischeri* o bien sobre fangos activos. Los análisis de toxicidad en fangos activos se realizan sin diluir la muestra, mientras que en *Vibrio fischeri* se han llevado a cabo con las muestras sin diluir, diluidas a la mitad y diez veces. En todas las gráficas se observa un comportamiento paralelo de los porcentajes de inhibición de la luminiscencia emitida por *Vibrio fischeri* correspondientes a cada dilución, tras un tiempo de exposición de 15 y 30 minutos.



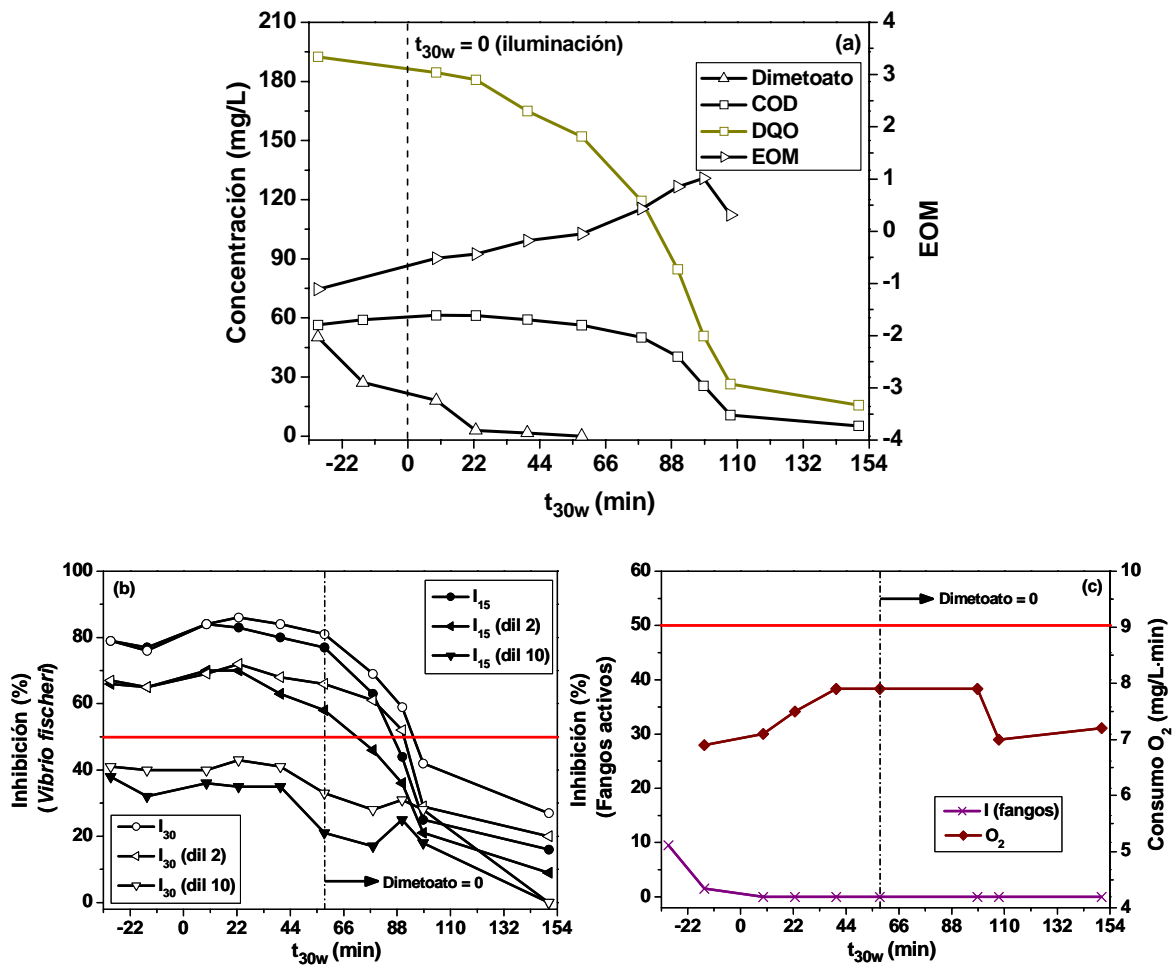
**Figura 4.18. (a).** Degradación y mineralización del oxamilo mediante foto-Fenton ( $20 \text{ mg/L Fe}^{2+}$ ). Evolución de la DQO y el EOM a lo largo proceso. **(b).** Toxicidad mediante *Vibrio fischeri* (símbolos rellenos corresponden a  $I_{15}$ , símbolos vacíos a  $I_{30}$ ) y **(c)** en fangos activos durante el tratamiento de oxamilo con foto-Fenton.



**Figura 4.19. (a).** Degradación y mineralización del cimoxanilo mediante foto-Fenton (20 mg/L Fe<sup>2+</sup>). Evolución de la DQO y el EOM a lo largo proceso. **(b).** Toxicidad mediante *Vibrio fischeri* (símbolos rellenos corresponden a I<sub>15</sub>, símbolos vacíos a I<sub>30</sub>) y **(c)** en fangos activos durante el tratamiento de cimoxanilo con foto-Fenton.

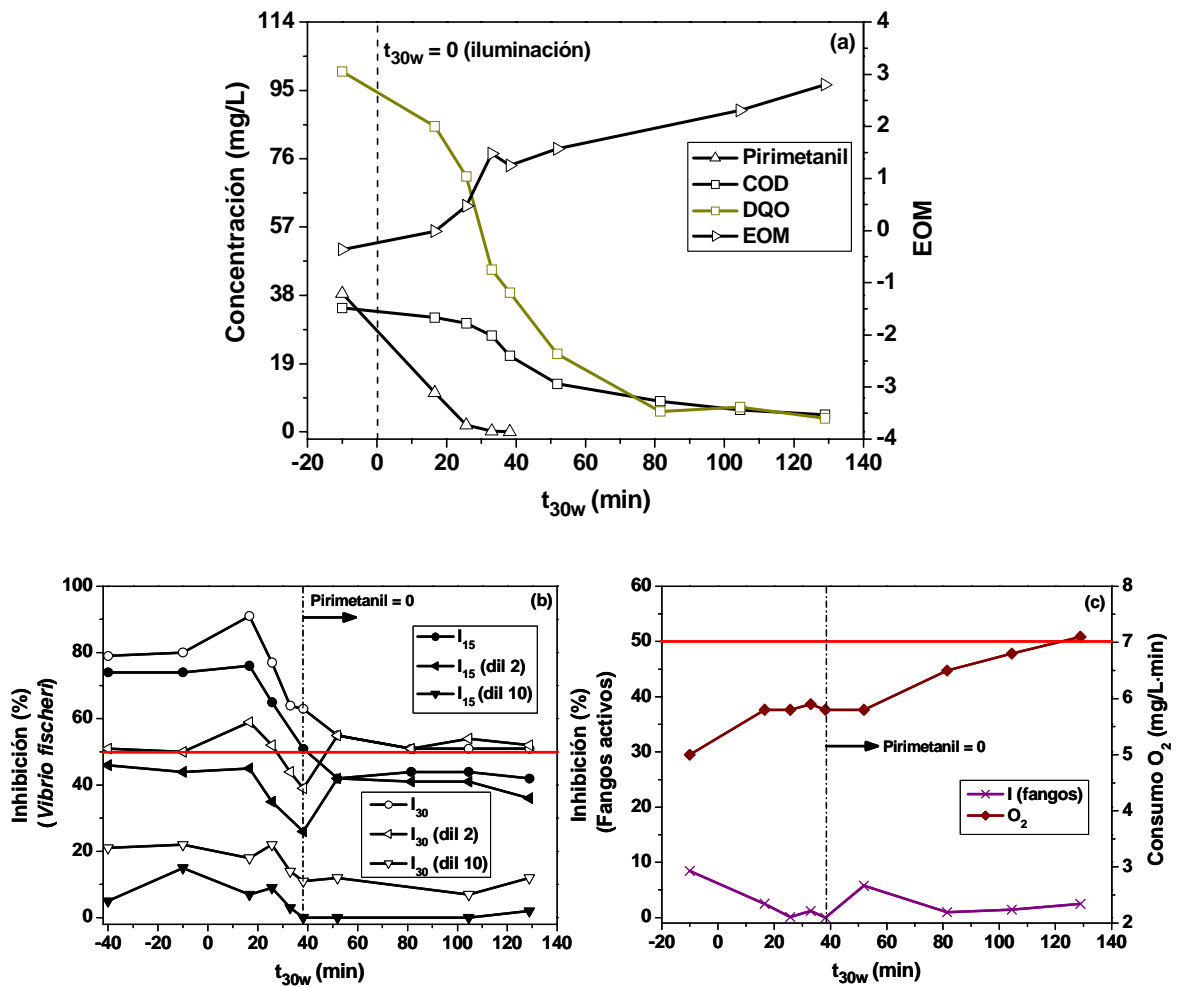


**Figura 4.20. (a).** Degradación y mineralización del metomilo mediante foto-Fenton (20 mg/L  $\text{Fe}^{2+}$ ). Evolución de la DQO y el EOM a lo largo proceso. **(b).** Toxicidad mediante *Vibrio fischeri* (símbolos rellenos corresponden a  $I_{15}$ , símbolos vacíos a  $I_{30}$ ) y **(c)** en fangos activos durante el tratamiento de metomilo con foto-Fenton.



**Figura 4.21. (a).** Degradación y mineralización del dimetoato mediante foto-Fenton (20 mg/L Fe<sup>2+</sup>). Evolución de la DQO y el EOM a lo largo proceso. **(b).** Toxicidad mediante *Vibrio fischeri* (símbolos rellenos corresponden a I<sub>15</sub>, símbolos vacíos a I<sub>30</sub>) y en fangos activos durante el tratamiento de dimetoato con foto-Fenton.





**Figura 4.22.** (a). Degradación y mineralización del pirimetanil mediante foto-Fenton ( $20 \text{ mg/L Fe}^{2+}$ ). Evolución de la DQO y el EOM a lo largo proceso. (b). Toxicidad mediante *Vibrio fischeri* (símbolos rellenos corresponden a  $I_{15}$ , símbolos vacíos a  $I_{30}$ ) y (c) en fangos activos durante el tratamiento de pirimetanil con foto-Fenton.

Los tres plaguicidas pertenecientes a la familia de los carbamatos, oxamilo, cimoxanilo y metomilo (figuras 4.18-4.20 (b)), presentan un incremento significativo en el porcentaje de inhibición con respecto a *Vibrio fischeri* en las etapas finales de su tratamiento mediante foto-Fenton, especialmente, una vez eliminados los plaguicidas. Este incremento supera siempre el 50% de inhibición incluso para las muestras diluidas, excepto en el caso del oxamilo, en el que únicamente las muestras sin diluir son las que superan este 50% de toxicidad. Este efecto puede deberse a la aparición de una gran cantidad de metilamina como producto de degradación de estos contaminantes.

Como ya se ha comentado anteriormente, el nitrógeno liberado en forma de amonio y nitrato nunca llega a ser el teóricamente esperado, puesto que éste se mantiene en disolución en forma de metilamina. Este compuesto presenta una ecotoxicidad en *Daphnia magna* de  $EC_{50} = 163$  mg/L tras 48 horas de exposición [Hoja de Seguridad, página web Airgas], y dada la mayor sensibilidad de la bacteria marina *Vibrio fischeri*, cabe esperar un porcentaje de inhibición muy elevado, incluso por encima del 50% para concentraciones de metilamina bastante inferiores.

Por otro lado, los porcentajes de inhibición obtenidos durante el tratamiento fotocatalítico del dimetoato y el pirimetanil (**figuras 4.21 y 4.22 (b)**), son radicalmente diferentes a los de los demás plaguicidas, puesto que en ellos sí se observa un descenso importante de la toxicidad en las etapas finales del foto-Fenton. En el caso del dimetoato este descenso tiene lugar justo a partir de la completa eliminación del mismo, alcanzando un valor inferior al 50% en  $t_{30w} = 90$  minutos. Por el contrario, el porcentaje de inhibición en el pirimetanil comienza a disminuir unos 15 minutos antes de su completa degradación. Esto demuestra la generación de intermedios de reacción menos tóxicos en el caso del pirimetanil y el dimetoato, comparados con el oxamilo, el cimoxanilo y el metomilo.

Sin embargo, y como ya se ha apuntado anteriormente, el carácter excesivamente sensible de la bacteria *Vibrio fischeri*, hace necesario llevar a cabo un análisis adicional de la inhibición con respecto a la tasa de respiración (OUR) en fangos activos procedentes de EDAR, de forma que los resultados se asemejen algo más a la situación real de combinación entre el proceso de foto-Fenton y un tratamiento biológico convencional (**figuras 4.18-4.22 (c)**). De nuevo se observa el mismo comportamiento para los plaguicidas pertenecientes a la familia de los carbamatos, encontrándose un aumento del porcentaje de inhibición en la OUR de los fangos activos por encima del 50%, incluso antes de la completa eliminación de los plaguicidas. Esto se explica teniendo en cuenta el carácter fuertemente nitrificante de la biomasa empleada en el respirómetro (en continua saturación de oxígeno disuelto), puesto que el alto contenido en metilamina de las muestras inhibe la respiración de los fangos por exceso de nitrógeno. La adaptación previa de estos fangos sería suficiente para reducir este porcentaje de inhibición, de forma que la respiración y la degradación del COD se lograrían una vez que la población bacteriana mayoritaria fuera no nitrificante.

---

En cuanto al dimetoato y el pirimetanil (**figuras 4.21 y 4.22 (c)**), de nuevo se observa un comportamiento totalmente diferente con respecto al resto de plaguicidas, puesto que en estos casos el porcentaje de inhibición con respecto a la OUR de los fangos es siempre mínima, e incluso cero en muchos momentos del proceso fotocatalítico. Estos resultados muestran la no toxicidad para fangos activos procedentes de una EDAR, no sólo del dimetoato y el pirimetanil, sino también de los intermedios de reacción generados en su tratamiento con foto-Fenton.

Además del porcentaje de inhibición, también se muestra el perfil del consumo de oxígeno por parte de los fangos durante los ensayos de respirometría, para cada una de las muestras a lo largo del tratamiento con foto-Fenton (**figuras 4.18-4.22 (c)**). Estos valores son siempre concordantes con la toxicidad mostrada sobre la OUR de los fangos activos, de forma que cuando el porcentaje de inhibición es elevado, la velocidad de consumo de oxígeno es baja, mientras que en el caso contrario, éste es elevada llegando a un máximo de 7.2 mg O<sub>2</sub>/L·min.

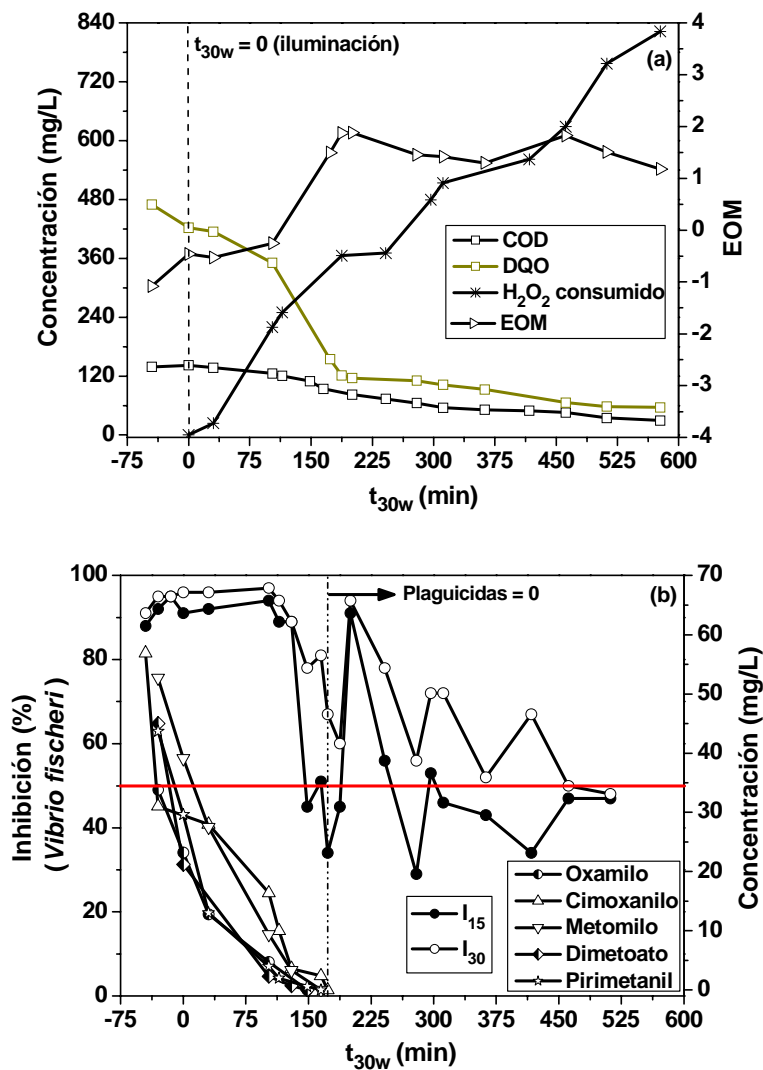
Teniendo en cuenta estos resultados queda demostrada la no toxicidad tanto para *Vibrio fischeri* como para fangos activos, de los productos de degradación del dimetoato y el pirimetanil, con lo que se podría realizar un estudio de biodegradabilidad en el momento en el que se alcanza la completa eliminación del contaminante. Con respecto al resto de plaguicidas (carbamatos), el incremento de la toxicidad tras la completa degradación de los mismos, hace necesaria, según lo comentado anteriormente, una etapa previa de adaptación de los fangos activos procedentes de EDAR, de forma que se permita el estudio de la biodegradabilidad de las muestras intermedias del foto-Fenton. Sin embargo, considerando los límites de determinación para el método de análisis mediante Zahn-Wellens (50 -400 mg/L de COD), el estudio de la biodegradabilidad de dichas muestras resulta imposible debido a los valores de COD tan bajos que presentan (siempre inferiores a 50 mg/L). Se concluye pues, que la integración entre el proceso de foto-Fenton y el tratamiento biológico debe llevarse a cabo para aguas con un contenido en COD elevado, como pueden ser aquellas que contengan una mezcla de todos los plaguicidas seleccionados.

#### **4.2.6 Evaluación de la toxicidad aguda (*Vibrio fischeri*) de la mezcla de plaguicidas tratada mediante foto-Fenton**

Los resultados obtenidos en el tratamiento de la mezcla de los plaguicidas seleccionados mediante fotocátalisis heterogénea y homogénea (foto-Fenton), han demostrado la mayor eficiencia de esta última para la degradación y mineralización de cada uno de los plaguicidas, así como para la mezcla de ellos. Además, y teniendo en cuenta la mínima mejora de la eficiencia al aumentar la concentración del catalizador en el proceso de foto-Fenton, resulta más adecuado el empleo de 20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$  en lugar de 55 mg/L, con objeto no sólo de reducir la cantidad de hierro necesaria, sino también con la idea de no tener que separar el catalizador del agua previamente tratada con foto-Fenton de cara a un posible tratamiento biológico posterior (la concentración de hierro admisible en EDAR es de decenas de mg/L).

De acuerdo a lo comentado anteriormente, se lleva a cabo el tratamiento de la mezcla de plaguicidas (oxamilo, cimoxanilo, metomilo, dimetoato y pirimetanil), no sólo con objeto de disponer de un agua residual más acorde con la realidad, sino también con el objetivo de disponer de una concentración de COD inicial lo suficientemente elevada como para evaluar correctamente un posterior tratamiento biológico aerobio. Para ello es esencial llevar a cabo el seguimiento de la toxicidad y biodegradabilidad de la mezcla de plaguicidas durante su tratamiento fotocatalítico.

En la **figura 4.23 (a)**, se muestra la mineralización de la mezcla de plaguicidas partiendo de un COD inicial de 138.7mg/L, la evolución de la DQO ( $\text{DQO}_{\text{inicial}} = 470 \text{ mg/L}$ ) y el consumo de peróxido de hidrógeno durante el proceso de foto-Fenton (20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ ). El comportamiento de la DQO frente a la reducción del COD es igual al observado en el tratamiento de los plaguicidas individuales, al inicio del foto-Fenton el descenso de la DQO es mucho más acusado que el del COD, hasta llegar a presentar una velocidad de descenso muy similar a partir del momento en que todos los plaguicidas han sido completamente eliminados y la mineralización de los mismos es más acusada (descenso de COD). En esta gráfica se representa también la variación del EOM a lo largo del proceso de foto-Fenton, este parámetro asciende de forma significativa al inicio del tratamiento, y una vez eliminados todos los plaguicidas que conforman la mezcla alcanza su valor máximo ( $t_{30w} = 188 \text{ minutos}$ ). A partir de este momento el EOM permanece prácticamente constante, lo cual es indicativo de haber alcanzado un estado de oxidación muy avanzado y un posible aumento de la biodegradabilidad de la mezcla.



**Figura 4.23. (a).** Mineralización de la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton ( $20 \text{ mg/L Fe}^{2+}$ ). Evolución de la DQO y el EOM a lo largo proceso. **(b).** Toxicidad mediante *Vibrio fischeri* (símbolos rellenos corresponden a  $I_{15}$ , símbolos vacíos a  $I_{30}$ ) y degradación de cada uno de los plaguicidas durante el tratamiento de la mezcla de éstos con foto-Fenton ( $20 \text{ mg/L Fe}^{2+}$ ).

Considerando los resultados de toxicidad obtenidos en el tratamiento de los plaguicidas individuales, es decir, la inhibición de la OUR en fangos activos provocada por la presencia de metilamina y la no toxicidad para aquellos plaguicidas que no generaron metilamina, se decide llevar a cabo los análisis de toxicidad únicamente con la bacteria marina *Vibrio fischeri*, debido a su carácter de estándar de toxicidad (UNE\_EN\_ISO-11348-3\_1998) y a su mayor sensibilidad. Estos datos se utilizarán como referencia para los futuros ensayos de biodegradabilidad.

En la **figura 4.23 (b)**, se muestran los porcentajes de inhibición de la bioluminiscencia emitida por la bacteria *Vibrio fischeri* tras 15 minutos ( $I_{15}$ ) y 30 minutos ( $I_{30}$ ) de exposición a las diferentes muestras tomadas a lo largo del proceso de foto-Fenton (20 mg/L de  $Fe^{2+}$ ). En este caso se realizaron los ensayos directamente con las muestras sin diluir, puesto que los valores de inhibición obtenidos no son demasiado elevados y permiten discernir claramente la evolución de la toxicidad de la mezcla a medida que avanza el tratamiento fotocatalítico. Al igual que en los experimentos de foto-Fenton con los plaguicidas individuales, en este caso también se adicionó el peróxido de hidrógeno poco a poco (60-200 mg/L cada vez que el  $H_2O_2$  se agotaba) con objeto de que las muestras analizadas no contuvieran peróxido de hidrógeno.

El porcentaje de inhibición es inicialmente muy alto, del 95%, y éste se mantiene más o menos constante durante la degradación de los plaguicidas hasta que se alcanza más del 90% de eliminación de los mismos, en cuyo momento el porcentaje de inhibición comienza a descender bruscamente. Sin embargo, justo cuando todos los plaguicidas son completamente eliminados, el porcentaje de inhibición asciende de nuevo hasta su valor original debido a la formación de intermedios de reacción tan tóxicos como los plaguicidas iniciales. Finalmente la toxicidad va descendiendo hasta alcanzar valores por debajo del 50% de inhibición al final del tratamiento mediante foto-Fenton.

Se concluye, por tanto, que, desde el punto de vista de la toxicidad, la aplicación del proceso de foto-Fenton para el tratamiento de la mezcla de plaguicidas debe mantenerse al menos unos minutos más tarde de la completa degradación de los mismos, momento a partir del cual comienza a descender la toxicidad sobre *Vibrio fischeri*. A partir de aquí, sería necesario realizar ensayos de biodegradabilidad con fangos activos (Zahn-Wellens) y acotar, así, el intervalo de COD en el que podría verterse el agua en un tratamiento biológico.

#### **4.2.7 Determinación de la biodegradabilidad en diferentes etapas del proceso fotocatalítico para la mezcla de plaguicidas (foto-Fenton)**

Considerando los resultados de toxicidad presentados en la sección anterior, se procede a la determinación del porcentaje de biodegradación de la mezcla de plaguicidas en diferentes etapas del tratamiento fotocatalítico mediante foto-Fenton (20 mg/L de  $Fe^{2+}$ ). Se escogen diferentes puntos del tratamiento con distintos valores de COD (siempre por encima de 50 mg/L), y alguno de ellos con presencia de plaguicidas a una

concentración del 50% inferior a la inicial. De esta forma, se pretende hacer un barrido del porcentaje de biodegradación que presenta la mezcla parcialmente tratada en diferentes etapas del foto-Fenton, con respecto a los fangos activos procedentes de EDAR.

**Tabla 4.20.** Muestras tomadas durante el tratamiento de la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton (20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ ), para el análisis de su porcentaje de biodegradación (Zahn-Wellens)

COD (mg/L)	Inhibición (%, $I_{30}$ )	Oxamilo (mg/L)	Cimoxanilo (mg/L)	Metomilo (mg/L)	Dimetoato (mg/L)	Pirimetanil (mg/L)
137.4	96	12.8	28.0	27.5	3.3	13
125.7	97	4.7	20.2	15.0	2.8	7.4
107.3	81	0	2.4	0	0	0
92.4	67	0	0	0	0	0
85.8	60	0	0	0	0	0
82.3	94	0	0	0	0	0
73.9	78	0	0	0	0	0
65.3	56	0	0	0	0	0
51.4	52	0	0	0	0	0

En la **tabla 4.20** se detallan todas las muestras escogidas para el análisis de su biodegradabilidad, según los valores de COD, porcentaje de inhibición y concentración de plaguicidas, obtenidos en el experimento de foto-Fenton realizado para el seguimiento de la toxicidad (**sección 4.2.6**).

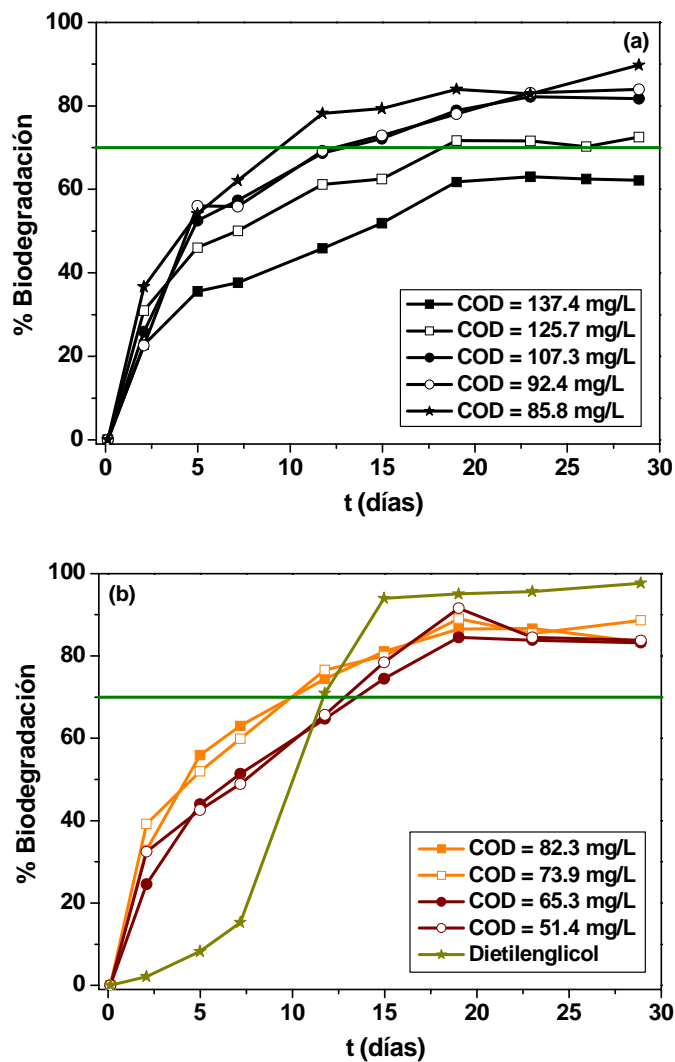
Todas las muestras tienen un valor de COD > 50 mg/L (dentro del límite establecido por el protocolo de Zahn-Wellens). Algunas de ellas contienen aún una pequeña concentración de los plaguicidas y presentan un porcentaje de inhibición de la luminiscencia emitida por *Vibrio fischeri* muy elevado (80-97%). En estas muestras se pretende comprobar la concordancia entre los resultados de Zahn-Wellens y el efecto inhibitorio sobre *Vibrio fischeri*, y validar así los resultados de toxicidad obtenidos. Una vez que se ha alcanzado la completa eliminación de los plaguicidas, las muestras

seleccionadas corresponden a aquellos puntos en los que la bajada de toxicidad ha sido significativa (**figura 4.23 (b)**). Puesto que, además, se observa un aumento importante de la toxicidad una vez que han desaparecido todos los plaguicidas (COD = 82.3 mg/L), se escoge también esta muestra para el análisis de la biodegradabilidad, con objeto de comprobar el efecto de la misma sobre los fangos activos.

Se realiza, pues, el ensayo de biodegradabilidad mediante Zahn-Wellens (**sección 3.4.3**) replicando el experimento de tratamiento de la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton (20 mg/L  $\text{Fe}^{2+}$ ) y adicionando las cantidades de peróxido de hidrógeno exactas para degradar y mineralizar el COD hasta los puntos de interés según la **tabla 4.20**. Estas cantidades de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se conocen a partir del consumo de este reactivo, evaluado durante ensayos previos (**figura 4.23 (a)**). Una vez tomadas las muestras se ajusta el pH de las mismas mediante NaOH hasta un valor entre 6.5 y 7.5, y se adiciona a cada muestra la cantidad calculada de biomasa procedente de los fangos activos de una EDAR en función del COD a degradar, así como las soluciones nutritivas que conforman el medio mineral (**sección 3.4.3**). Además se prepara un frasco adicional con una sustancia de referencia, en este caso dietilenglicol, cuya elevada biodegradabilidad es ampliamente conocida, de forma que se pueda comprobar la correcta actividad de la biomasa.

En el ensayo de biodegradabilidad mediante Zahn-Wellens se ha medido el COD de cada una de las muestras, de los blancos y de la referencia, durante 28 días y se ha calculado el porcentaje de biodegradación alcanzado en cada momento. Estos datos se reflejan en las gráficas de las **figuras 4.24 (a) y (b)**. La línea verde que aparece en los gráficos muestra el umbral a partir del cual las muestras se pueden considerar biodegradables (70% de biodegradación).





**Figura 4.24.** Porcentajes de biodegradación obtenidos mediante Zahn-Wellens para las muestras tomadas durante el tratamiento de la mezcla de plaguicidas con foto-Fenton (20 mg/L  $\text{Fe}^{2+}$ ).

Los experimentos de Zahn-Wellens han validado los resultados de toxicidad obtenidos mediante la bacteria *Vibrio fischeri*, puesto que se demuestra la no biodegradabilidad de aquellas muestras con un COD superior a 125.7 mg/L y que presentan un porcentaje de inhibición por encima del 90% tras 15 y 30 minutos de exposición. Sin embargo, todas las muestras con un COD por debajo o igual a 107.3 mg/L son biodegradables tras 12 a 18 días de tratamiento biológico, a pesar de presentar toxicidades elevadas para *Vibrio fischeri* (siempre por encima del 50%). Estos resultados subrayan la utilidad de la medida de la toxicidad con esta bacteria únicamente para seleccionar las muestras a las que realizar los ensayos de biodegradabilidad, pero no como un buen método de aproximación para la predicción de la biodegradabilidad.

Por otro lado, se comprueba también el buen funcionamiento de la biomasa con la completa degradación del dietilenglicol en menos de doce días.

Con estos ensayos de biodegradabilidad no sólo se han validado los resultados de toxicidad con *Vibrio fischeri*, sino que también los del EOM presentados en la **figura 4.23 (a)**. El EOM alcanza su valor máximo en  $t_{30w} = 187$  minutos (COD = 86 mg/L), lo que significa que el estado de oxidación de la mezcla ya está muy avanzado y que probablemente ya en este punto se haya alcanzado un incremento importante en la biodegradabilidad del sistema. Los resultados del Zahn-Wellens muestran que en este punto del tratamiento con foto-Fenton el porcentaje de biodegradación alcanzado por la mezcla es superior al 70% en sólo 12 días, incluso previamente a este momento, el incremento de la biodegradabilidad del sistema ya se había alcanzado (a partir de  $t_{30w} = 165$  min, COD = 94.3 mg/L). Esta similitud entre los análisis químicos y biológicos no significa que la compatibilidad biológica de las muestras previamente tratadas mediante foto-Fenton pueda ser predicha únicamente con el análisis de la DQO y el cálculo del EOM, pero sí que permite, al igual que el ensayo de toxicidad con *Vibrio fischeri*, acotar el intervalo de muestras a partir del cual pueda llevarse a cabo los ensayos de Zahn-Wellens con resultados positivos. En este sentido es importante remarcar que un ensayo como éste, que puede durar hasta 28 días, debe prepararse con el mayor cuidado seleccionando solo aquellas muestras que puedan dar resultados significativos.

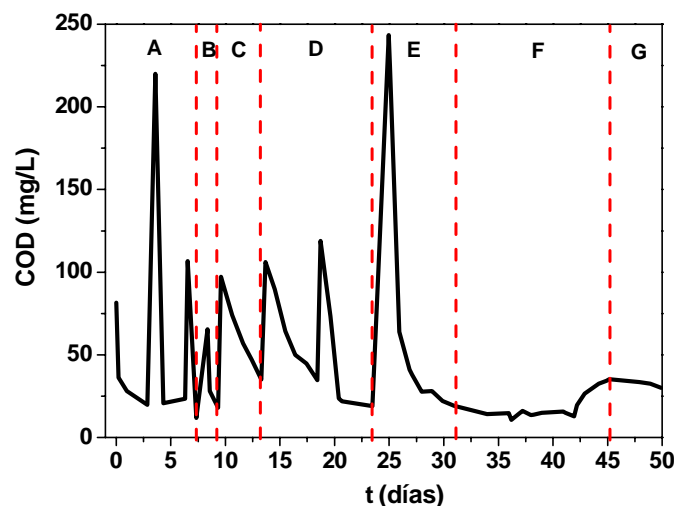
Se puede concluir, por tanto, que mediante la combinación de los análisis toxicológicos y de biodegradabilidad, se ha encontrado el momento óptimo durante el tratamiento fotocatalítico mediante foto-Fenton (20 mg/L  $Fe^{2+}$ ), a partir del cual la biodegradabilidad de la mezcla ha mejorado lo suficiente como para ser vertida a un tratamiento biológico mediante fangos activados. Este momento se corresponde con la completa o casi completa eliminación (escasos mg/L) de todos los plaguicidas y un porcentaje de eliminación del COD  $\geq 20\%$  y de la DQO  $\geq 60\%$  (consumo de  $H_2O_2 \geq 6.5$  mM).

---

#### 4.3 Combinación de fotocatalisis solar (foto-Fenton) y tratamiento biológico aerobio para la depuración de aguas contaminadas con mezcla de plaguicidas

Una vez determinado el proceso fotocatalítico óptimo para el tratamiento de la mezcla de plaguicidas (foto-Fenton), se procede al desarrollo de otro de los objetivos de esta tesis doctoral consistente en la aplicación del sistema combinado foto-Fenton y reactor biológico aerobio de lecho fijo en modo discontinuo y continuo. De este modo se pretende reducir los costes de operación atribuibles a la oxidación completa de esta mezcla de plaguicidas mediante fotocatalisis homogénea.

Sin embargo, y previamente a este estudio, es necesario llevar a cabo la puesta en marcha y acondicionamiento del reactor biológico de lecho fijo empleado (RLF-I **sección 3.7.3**), en este caso, para la degradación biológica de la mezcla de plaguicidas parcialmente tratada mediante foto-Fenton. En primer lugar se inocula el reactor biológico con 30 L de fangos activos procedentes de la EDAR de Almería (cuba de digestión aerobia, El Bobar) (COD = 81.5 mg/L, STS = 9.9 g/L) y se diluyen con 10 L de agua destilada (debido a la elevada concentración que presentan los fangos), manteniéndose en recirculación entre el tanque de acondicionamiento y el RLF-I durante aproximadamente tres días, sin añadir ningún tipo de sustrato orgánico y en condiciones de saturación de oxígeno disuelto (aireación continua). El COD disminuye entonces hasta alcanzar un valor mínimo de 20 mg/L y los sólidos totales en suspensión (STS) varían desde un valor inicial, dentro del reactor, de 0.2 g/L hasta 0.001 g/L, lo cual es indicativo de una completa fijación de la biomasa sobre los soportes de polipropileno que forman el lecho fijo del biorreactor. Puesto que la concentración de biomasa en los fangos activos de partida es muy elevada, en este caso no ha sido necesaria una segunda inoculación para aumentar la cantidad de ésta en el sistema, sino que se ha optado por aumentar la concentración de la biomasa activa ya fijada, mediante la adición de un sustrato altamente biodegradable como es la glucosa (dos adiciones, COD de 220 mg/L y 107 mg/L, respectivamente), así como las cantidades requeridas de cada una de las disoluciones que conforman el medio mineral (**sección 3.1.2**) con objeto de favorecer también el desarrollo y mantenimiento de la población bacteriana nitrificante en el reactor biológico. Esta primera fase de puesta en marcha, se denomina con la letra **A** en el gráfico que recoge las diferentes etapas que se pueden distinguir durante la operación del RLF-I (**figura 4.25**).



**Figura 4.25.** Evolución del COD durante las diferentes operaciones llevadas a cabo en el reactor biológico de lecho fijo RLF-I.

A continuación y con el objetivo de favorecer el crecimiento de la biomasa adherida a los soportes y dar lugar a una bio-película con una población bacteriana adaptada a las condiciones limitantes de biodegradabilidad que presentan ciertas aguas residuales, se vacía completamente el RLF-I y se rellena con una dilución de las aguas residuales de entrada a la EDAR de Almería (3 L con COD = 1 g/L en un volumen total de 47L de agua destilada, junto con la cantidad necesaria de las disoluciones del medio mineral), en lugar de continuar con adiciones de glucosa que generan biomasa poco resistente y con capacidad para degradar únicamente efluentes muy fácilmente biodegradables. El vaciado del reactor se hace lentamente para evitar un arrastre masivo de la biomasa fijada en los soportes. El agua residual de entrada a la EDAR se analiza mediante cromatografía iónica (**tabla 4.21**), con objeto de adicionar sólo las disoluciones del medio mineral que sean necesarias y a la concentración requerida. En este caso, se cumplen todas las relaciones establecidas entre el carbono y el nitrógeno, fósforo y calcio (**tabla 3.2**), con lo que no es necesario añadir una cantidad extra de las disoluciones que forman el medio mineral. En esta fase denominada con la letra **B** en la **figura 4.25**, el COD desciende desde un valor de 65.5 mg/L a 18.2 mg/L.

**Tabla 4.21.** Análisis de las concentraciones de cationes y aniones en aguas residuales de entrada a la EDAR de Almería (El Bobar)

Na <sup>+</sup> (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)
162.6	112.7	28.3	47.4	108.8	254.6	1.7	0	97.8	27.6

Transcurridas estas dos primeras etapas, sería necesario añadir al sistema biológico una pequeña cantidad del agua residual parcialmente degradada mediante foto-Fenton, cuyo tratamiento pretende completarse en el biorreactor. Gracias a estas pequeñas dosis, se pretende evitar las posibles pérdidas de actividad de la población bacteriana soportada en el lecho fijo, provocadas por un cambio brusco en las características del efluente a tratar (condiciones de biodegradabilidad limitantes). Esta fase se denomina de adaptación y aparece marcada con la letra **C** en la **figura 4.25**. En este caso se adicionó al RLF-I una cantidad de efluente procedente del foto-Fenton (20 mg/L de Fe<sup>2+</sup>). El tratamiento de la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton se realizó hasta alcanzar un COD de 124 mg/L, entonces se diluyeron 37 L de este efluente con agua destilada hasta llegar a 47 L de volumen total y obtener un COD inicial de 97 mg/L. El COD disminuyó en el sistema desde 97 mg/L a 35 mg/L en menos de 4 días.

Por último, se llevan a cabo los ensayos de combinación del proceso fotocatalítico foto-Fenton con el tratamiento biológico aerobio en el RLF-I, rellenando en primer lugar todo el sistema con cargas de la mezcla de plaguicidas parcialmente tratadas por foto-Fenton (modo discontinuo, etapas **D** y **E** en **figura 4.25**), y en segundo lugar, procediendo a la operación en continuo del RLF-I para el tratamiento de dicho efluente (etapa **F** en la **figura 4.25**). Una vez finalizado el proceso en continuo, se procede al mantenimiento del sistema, para ello se reduce el COD del reactor desde el valor encontrado al llegar a la máxima capacidad del RLF-I, 35 mg/L hasta 30 mg/L tras permanecer 5 días sin adición de sustrato orgánico (etapa **G** en la **figura 4.25**).

#### **4.3.1 Combinación de foto-Fenton y oxidación biológica aerobia en modo discontinuo**

Una vez finalizada la etapa de adaptación (etapa **C**, **figura 4.25**), se lleva a cabo el tratamiento completo de la mezcla de plaguicidas mediante la combinación del proceso de foto-Fenton (20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ ) y el tratamiento biológico aerobio en el RLF-I en modo discontinuo. Para ello se prepara en primer lugar el efluente parcialmente oxidado por foto-Fenton, manteniendo el proceso hasta alcanzar un valor de COD entre 126 y 110 mg/L. Este intervalo es considerado como biodegradable según los resultados obtenidos en los ensayos de Zahn-Wellens, y está de acuerdo con el objetivo de minimizar la etapa de mineralización mediante foto-Fenton (más costoso). En este caso particular, el COD se reduce algo más de lo deseado, hasta un valor de 105.2 mg/L ( $t_{30w} = 61.5$  min) lo que supone una mineralización del 28% mediante foto-Fenton, y un consumo de peróxido de hidrógeno de 13 mM. Además en este punto aún se detectan pequeñas cantidades de algunos de los plaguicidas, 3.4 mg/L de metomilo, 2.3 mg/L de cimoxanilo y 6.2 mg/L de pirimetanil.

El efluente parcialmente tratado se trasvasa, entonces, al tanque de neutralización y se eleva su pH hasta un valor aproximado de 7. Por el fondo de este tanque cónico se eliminan los posibles fangos generados tras el ajuste de pH debido a la formación del precipitado de especies férricas (fundamentalmente hidróxido férrico). Puesto que el RLF-I se va a operar en modo discontinuo, se vacía muy lentamente el reactor y el tanque de acondicionamiento y se rellenan con una carga del efluente anteriormente descrito, parcialmente oxidado y neutralizado. Esta mezcla presenta, a su salida del proceso foto-Fenton (COD = 105.2 mg/L), unas características en cuanto a su contenido en iones (**tabla 4.22**), que cumple con la relación entre el carbono y estos iones que debe presentar la matriz del sustrato para un reactor biológico aerobio (**tabla 3.2**). Por lo tanto, no se añade medio mineral al efluente con objeto de encontrarnos en una situación lo más cercana posible a la realidad.

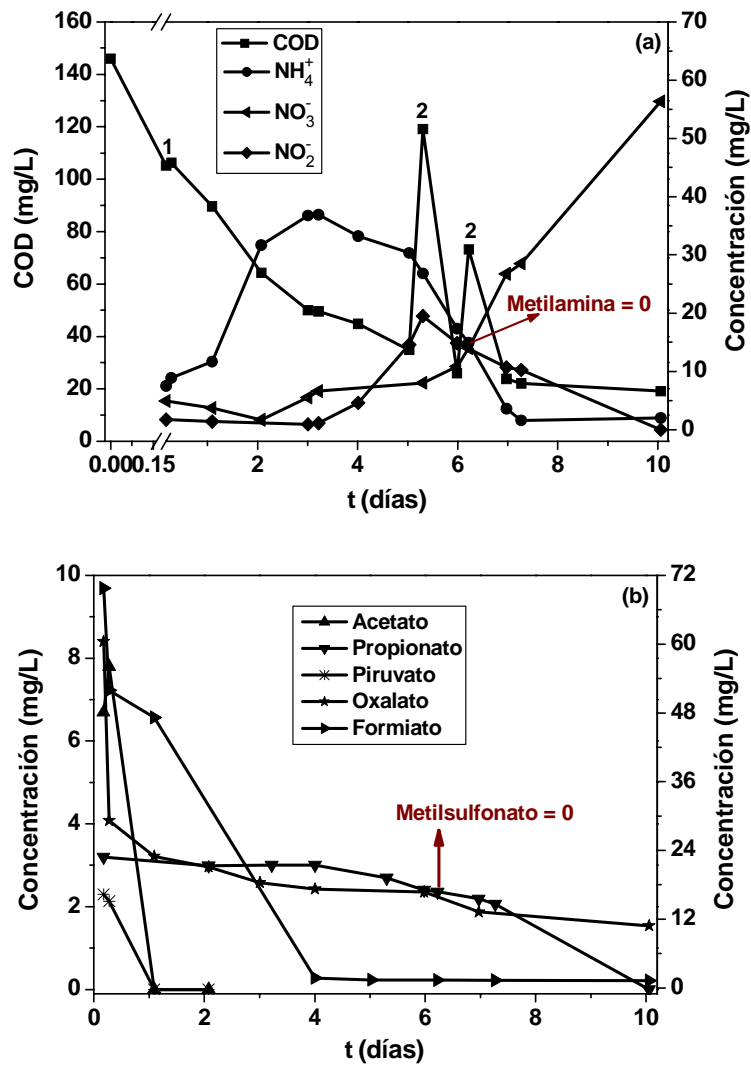
En la **tabla 4.22** se detallan los iones que se han cuantificado gracias a la técnica de cromatografía iónica, pero además de éstos, se ha detectado también la presencia de metilamina y de metilsulfonato, que han sido claramente identificados a pesar de que no se hayan podido cuantificar. Aunque la concentración de amonio es inferior a la necesaria para cumplir la relación C:N, 100:20, para que se produzca una correcta nitrificación, la cantidad de metilamina detectada proporciona el nitrógeno restante, ya que la mayoría

del nitrógeno contenido en los contaminantes originales, se encuentra formando parte de ésta. La concentración de los iones y del COD pueden variar ligeramente de un efluente a otro en función de en qué momento exacto se pare la reacción de oxidación, ya que aunque siempre se añada la misma cantidad de reactivos, peróxido de hidrógeno y  $\text{Fe}^{2+}$  para llegar al punto en que la biodegradabilidad ha mejorado lo suficiente, existen factores ambientales como la radiación solar y la temperatura exterior, que cambian ligeramente el grado de mineralización (y por tanto el EOM) de la mezcla parcialmente tratada.

**Tabla 4.22.** Análisis de las concentraciones de cationes y aniones en el efluente de salida del proceso de foto-Fenton (20 mg/L  $\text{Fe}^{2+}$ )

$\text{Na}^+$ (mg/L)	$\text{NH}_4^+$ (mg/L)	$\text{K}^+$ (mg/L)	$\text{Mg}^{2+}$ (mg/L)	$\text{Ca}^{2+}$ (mg/L)	$\text{Cl}^-$ (mg/L)	$\text{NO}_3^-$ (mg/L)	$\text{NO}_2^-$ (mg/L)	$\text{SO}_4^{2-}$ (mg/L)	$\text{PO}_4^{3-}$ (mg/L)
180.0	6.0	3.0	0.1	3.3	1,1	7.6	2.4	280.0	3.0

Una vez llenos el tanque de acondicionamiento y el RLF-I con el efluente procedente del foto-Fenton, se inicia la recirculación entre ambos y el seguimiento del COD, y las concentraciones de aniones y cationes. En la **figura 4.26 (a)** se muestra la mineralización del COD en el proceso de foto-Fenton y en el RLF-I (punto 1), además de la variación de las concentraciones de amonio, nitrato y nitrito a lo largo del tratamiento biológico. En esta gráfica se observa un descenso significativo del COD aunque acompañado de un incremento en la concentración del ión amonio, lo cual se explica por un mal funcionamiento del proceso de nitrificación (**reacciones 4.13 y 4.14**) en el RLF-I. Este efecto está provocado por un estado de inhibición de la nitrificación provocado por un exceso de nitrógeno en el sistema biológico procedente de la metilamina. Este proceso de inhibición ha sido previamente analizado por otros autores [Pagga y cols., 2006]. Por otro lado, el aumento de la concentración de amonio se debe a que éste ión es el último metabolito que aparece en la degradación de las aminas metiladas como la metilamina [Anthony, 1982]. Determinadas colonias de bacterias (*Paracoccus sp.*) emplean la metilamina como fuente de carbono, de forma que el COD se reduce y el nitrógeno se mantiene formando parte del amonio [Kim y cols., 2001], con lo cual el proceso de nitrificación no tiene lugar ya que el COD no es suficiente para que las bacterias nitrificantes conviertan el  $\text{NH}_4^+$  generado en  $\text{NO}_3^-$ .



**Figura 4.26.** Primer experimento de combinación de los procesos foto-Fenton (20 mg/L Fe<sup>2+</sup>) y RLF-I en modo discontinuo, para el tratamiento completo de la mezcla de plaguicidas. **(a).** Variación global del COD y de las concentraciones de amonio, nitrato y nitrito a lo largo del proceso biológico. Punto 1 corresponde al trasvase hacia el sistema biológico y los puntos 2 a las adiciones de glucosa. **(b).** Variación de las concentraciones de ácidos carboxílicos durante el tratamiento biológico.



En consecuencia, la inhibición de la nitrificación por degradación de la metilamina y exceso de nitrógeno, puede evitarse mediante la adición de un agua residual muy

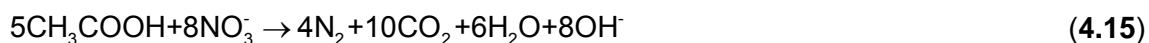


---

biodegradable al efluente procedente del foto-Fenton, o en su defecto, como es el caso de esta tesis doctoral, la adición de glucosa como fuente de carbono orgánico biodegradable extra (punto 2 de la **figura 4.26 (a)**). La primera adición de glucosa aumenta la concentración de COD hasta 119.2 mg/L, el cual tras un día de tratamiento disminuye hasta 26 mg/L, lográndose de forma paralela una disminución del  $\text{NH}_4^+$  desde 30.4 mg/L hasta 17.3 mg/L con el consiguiente aumento de la concentración de  $\text{NO}_3^-$ . Se lleva a cabo, entonces, una segunda adición de glucosa (punto 2,  $\text{COD}_{\text{final}} = 73.2$  mg/L) con objeto de eliminar completamente el amonio restante en disolución, cuya concentración se reduce hasta 1.6 mg/L tras un día de tratamiento y alcanzando un COD final de 22.1 mg/L, procedente en su totalidad del propio metabolismo de la biomasa fijada en los soportes.

En resumen, la cantidad total de glucosa añadida durante el tratamiento biológico corresponde a un COD extra de 131 mg/L, con lo cual se establece como situación de partida la mezcla de este carbono orgánico adicional procedente de la glucosa con el efluente parcialmente oxidado mediante foto-Fenton directamente en el tanque de neutralización, para favorecer así la correcta actividad de las bacterias nitrificantes desde el inicio del tratamiento. Además, el área correspondiente al pico cromatográfico de metilamina (indicación cualitativa de su concentración), va disminuyendo a lo largo del proceso hasta ser completamente eliminado tras la mineralización de la primera adición de glucosa, de forma que con la segunda adición de glucosa se recupera la mayoría de población bacteriana nitrificante al convertir parte del amonio generado en la degradación de metilamina en nitrato. En cuanto al balance del nitrógeno total medido en sus diferentes formas, cabe destacar que sólo el 41% del nitrógeno procedente del amonio ha sufrido proceso de nitrificación y se ha cuantificado como nitrato, mientras que, durante el tratamiento biológico se ha llegado a detectar un 22% del nitrógeno procedente del amonio en forma de nitrito, lo cual es significativo de que el proceso de nitrificación no es completo (falta de oxígeno en determinadas zonas del reactor). Debido a la conformación compacta del lecho fijo del RLF-I, y puesto que la aireación por la base del reactor se lleva a cabo a través de dos tubos con perforaciones en toda su longitud, la distribución de las burbujas de aire no es homogénea. Se generan entonces caminos preferenciales de las burbujas a lo largo del reactor, lo que lleva a la existencia, de zonas a las que llega muy poca cantidad de aire e incluso zonas completamente anaerobias. Esto hace que parte del nitrógeno procedente del amonio (37% en este caso) no se llegue a medir como nitrato, sino que haya sufrido un proceso de denitrificación (condiciones anoxias,

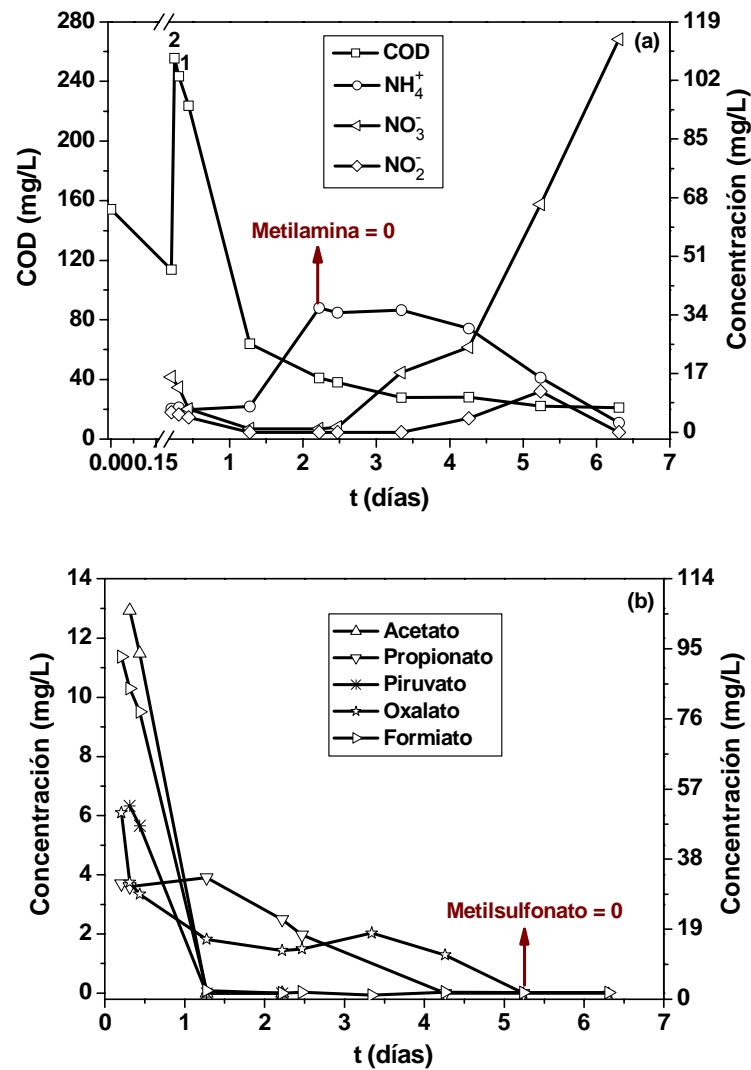
**reacción 4.15**, tomando como ejemplo de fuente de carbono un intermedio de reacción como es el ácido acético) y se haya convertido rápidamente en nitrógeno molecular liberándose al ambiente. Es esperable que los resultados de nitrificación se mejoren en posteriores tratamientos biológicos, a medida que se favorezca la acción de la población bacteriana nitrificante con la adición de carbono orgánico extra al inicio del proceso.



A lo largo del tratamiento biológico se mide también, la variación de la concentración de los ácidos carboxílicos generados durante la oxidación parcial de la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton (**figura 4.26 (b)**). Al finalizar el proceso fotocatalítico se detectan en el efluente iones acetato, propionato, formiato, piruvato y oxalato ( $t = 0$  en la **figura 4.26 (b)**), todos ellos se degradan completamente en el RLF-I, salvo el oxalato, aunque su concentración desciende hasta un mínimo de 1.5 mg/L al finalizar los 10 días de tratamiento. Además de los ácidos carboxílicos también se ha identificado el metilsulfonato, el cual a pesar de no haberse podido cuantificar, sí se ha confirmado su desaparición mediante cromatografía iónica tras seis días de tratamiento biológico.

Teniendo en cuenta estos resultados se lleva a cabo un segundo experimento, en modo discontinuo, de combinación foto-Fenton/RLF-I para el tratamiento completo de la mezcla de plaguicidas, añadiendo en el propio tanque de neutralización la cantidad de glucosa adicional establecida en el anterior ensayo. En la **figura 4.27 (a)** se muestra la disminución del COD en ambos procesos, así como la variación de las concentraciones de amonio, nitrato y nitrito a lo largo del tratamiento biológico.

En este caso el proceso de foto-Fenton (20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ ), se mantiene hasta alcanzar un COD de 113.6 mg/L ( $t_{30w} = 78.6$  min) lo que supone una mineralización del 26% con respecto al COD inicial, con un consumo de peróxido de hidrógeno de 12 mM. Además la concentración de cada plaguicida es mínima en este punto: 3.7 mg/L de metomilo, 1.8 mg/L de cimoxanilo, 0.8 mg/L de oxamilo, 0.8 mg/L de dimetoato y 1.4 mg/L de pirimetanil. La concentración de cada uno de los iones en el efluente de salida del foto-Fenton se muestra en la **tabla 4.23**, valores muy similares a los presentados en la **tabla 4.22** correspondientes al primer experimento de foto-Fenton efectuado para llevar a cabo la combinación con el RLF-I.



**Figura 4.27.** Segundo experimento de combinación de los procesos foto-Fenton (20 mg/L  $\text{Fe}^{2+}$ ) y RLF-I en modo discontinuo, para el tratamiento completo de la mezcla de plaguicidas. **(a).** Variación global del COD y de las concentraciones de amonio, nitrato y nitrito a lo largo del proceso biológico. Punto 1 corresponde al trasvase hacia el sistema biológico y el punto 2 a la adición de glucosa. **(b).** Variación de las concentraciones de ácidos carboxílicos durante el tratamiento biológico.

**Tabla 4.23.** Análisis de las concentraciones de cationes y aniones en el efluente de salida del proceso de foto-Fenton (20 mg/L  $\text{Fe}^{2+}$ )

$\text{Na}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$
(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
135.4	6.8	2.3	0.2	4.0	1,0	16.0	5.8	170.0	3.6

A continuación, se vierte el efluente parcialmente tratado al tanque de neutralización en el que se ajusta el pH alrededor de 7, se separan por el fondo cónico los fangos de  $\text{Fe}^{3+}$  formados y se añade la cantidad extra de carbono orgánico procedente de la glucosa. En este caso se le añade unos 142 mg/L de COD adicionales a los 113.6 mg/L procedentes del foto-Fenton. Esta cantidad de glucosa es algo superior a la añadida en dos etapas en el primer experimento (131 mg/L en total), con el objetivo de tener en cuenta el fenómeno de adsorción de COD sobre la bio-película, y que el COD en disolución no resulte ser inferior al esperado (243.5 mg/L). Tampoco en este caso se le adiciona medio mineral al efluente ya que las relaciones entre el carbono y el resto de iones se cumplen desde el inicio. En este momento, se vacían lentamente el RLF-I y el tanque de acondicionamiento y se rellenan con esta segunda carga de efluente parcialmente oxidado mediante foto-Fenton.

En la **figura 4.27 (a)** se muestra la mineralización del COD hasta 27.8 mg/L tras algo más de tres días de tratamiento biológico, reduciéndose éste a un valor mínimo de 22 mg/L al mantenerse el efluente en el RLF-I dos días más. Por otro lado, el proceso de nitrificación funciona en este caso de forma completa, puesto que casi todo el nitrógeno que se ha llegado a detectar en forma de amonio se ha terminado convirtiendo en nitrato, quedando únicamente 2.7 mg/L de  $\text{NH}_4^+$ . Sin embargo, y puesto que también se ha llegado a medir una pequeña cantidad de nitrito (hasta 12 mg/L), es posible que parte del amonio generado a partir de la degradación de la metilamina se haya eliminado posteriormente a través del proceso de denitrificación. En este caso se puede concluir que la población bacteriana mayoritaria es nitrificante.

Por último, en la **figura 4.27 (b)**, se presenta la disminución de la concentración de cada uno de los ácidos carboxílicos medidos a lo largo del tratamiento biológico. En este caso, se logra la total degradación de todos ellos tras cinco días de tratamiento, excepto para el formiato que requiere un día más para ser completamente eliminado. Además, el pico cromatográfico correspondiente al metilsulfonato desaparece, esta vez al mismo tiempo que los iones carboxílicos.

El sistema combinado foto-Fenton/reactor biológico aerobio de lecho fijo en modo discontinuo, presenta una eficiencia en el tratamiento de la mezcla de plaguicidas del 86% de eliminación del COD inicial, del cual el 26% corresponde íntegramente al proceso fotocatalítico solar y el 60% al tratamiento biológico aerobio.

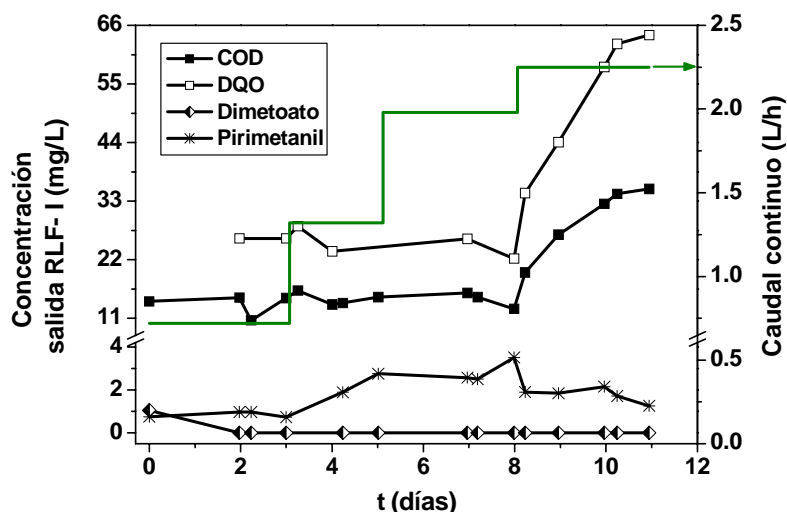
---

#### **4.3.2 Combinación foto-Fenton y oxidación biológica aerobia en modo continuo. Determinación de la velocidad máxima de dilución y la capacidad máxima de tratamiento**

Entre los objetivos de esta tesis doctoral se encuentra no sólo la puesta en marcha y operación del reactor biológico aerobio en modo discontinuo, sino también la aplicación de la tecnología de combinación foto-Fenton/RLF-I para el tratamiento de la mezcla de plaguicidas en modo continuo.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la operación del sistema en modo discontinuo, se prepara volumen suficiente de la mezcla de plaguicidas parcialmente tratado mediante foto-Fenton (20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ ) correspondiente al momento en que dicha mezcla es biodegradable. Puesto que el volumen máximo del fotorreactor diseñado especialmente para aplicaciones de foto-Fenton es sólo de 82 L, se realizan varios ensayos hasta acumular unos 180 L de efluente, que se mezclan directamente con glucosa en el tanque de neutralización hasta alcanzar valores de COD iniciales entre 234 mg/L y 268 mg/L. Previamente se ajusta el pH del efluente a un valor próximo a 7. En este momento comienza la adición continua de la mezcla al tanque de acondicionamiento por la acción de una bomba peristáltica. Mientras tanto, la recirculación entre el tanque de acondicionamiento y el RLF-I se mantiene, de forma que al alcanzarse el estado estacionario, sale del RLF-I hacia el decantador un caudal igual al de entrada. El pH se controla manualmente mediante su medida periódica y su corrección por adición de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y NaOH. En el decantador se separan por precipitación al fondo del mismo, los posibles sólidos en suspensión que haya podido arrastrar el efluente a la salida del RLF-I.

El tiempo de residencia hidráulico de la mezcla de plaguicidas parcialmente tratada en el sistema biológico, depende del caudal de alimentación al tanque de acondicionamiento. Este caudal se ha variado desde 0.72 L/h ( $t_R = 65$  h) hasta 2.25 L/h ( $t_R = 21$  h), con objeto de determinar la capacidad máxima de tratamiento del biorreactor. En la **figura 4.28** se muestran los cambios realizados en el flujo de alimentación al sistema, así como la evolución del COD, la DQO y las concentraciones de algunos plaguicidas presentes en la mezcla original, y detectados en pequeñas concentraciones en el efluente de salida del RLF-I.



**Figura 4.28.** Operación en continuo del RLF-I para la degradación completa de la mezcla de plaguicidas parcialmente tratada mediante foto-Fenton (20 mg/L  $\text{Fe}^{2+}$ ).

El reactor biológico aerobio se ha operado de manera continua durante unos 11 días, en los que cada caudal ensayado se ha mantenido al menos hasta que se ha reemplazado una vez el volumen total del sistema (tanque de acondicionamiento y RLF-I) para los caudales más bajos y dos veces para los caudales 1.98 L/h y 2.25 L/h. Mediante esta forma de operar se ha pretendido asegurar la fiabilidad de los resultados obtenidos.

Durante toda la operación en continuo del sistema biológico, el COD del efluente de salida tomado del decantador estuvo comprendido entre 13 y 16 mg/L, excepto en el momento en que se incrementa el caudal de alimentación a 2.25 L/h, en el que el COD comienza a aumentar de manera continua hasta alcanzar un valor de 35 mg/L tras tres días de operación. Para este biorreactor en concreto, este valor es claramente superior al procedente exclusivamente de la actividad fisiológica de la biomasa soportada (COD inferior a 16 mg/L). Por tanto, el aumento de COD hasta 35 mg/L puede considerarse como un claro identificador de la capacidad máxima de tratamiento de dicho sistema. En cuanto a la variación de la DQO, ésta es paralela a la del COD en todo momento.

Sin embargo, este efecto de saturación del RLF-I no se observa en las concentraciones de salida de los plaguicidas dimetoato y pirimetanil, ya que éstas siguen siendo bajas cuando el COD de salida ya está aumentando. Cabe esperar que el incremento en las concentraciones de los plaguicidas se observe más adelante al seguir aumentando el caudal de alimentación, puesto que la capacidad de adsorción de la bio-

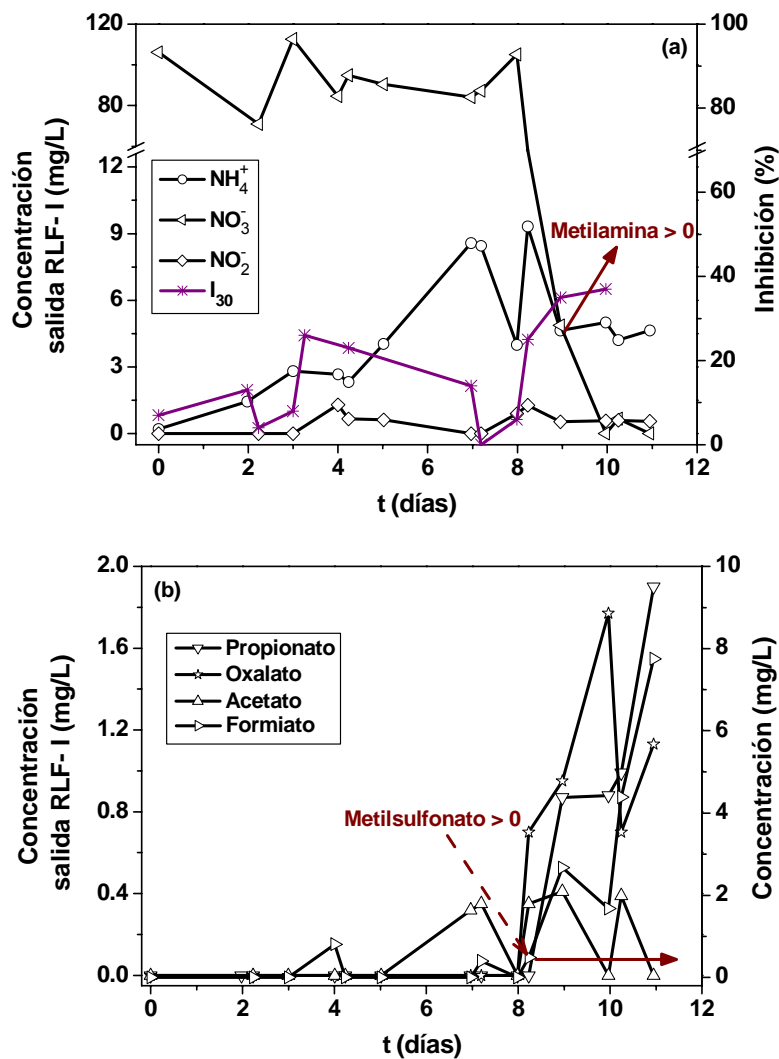
---

película provoca una respuesta más lenta en la acumulación de estos compuestos en la corriente de salida del RLF-I.

Si consideramos, por tanto, un caudal máximo de alimentación de 2.2 L/h, el tiempo de residencia hidráulico del efluente parcialmente tratado mediante foto-Fenton mezclado con glucosa en el interior del sistema biológico será de 27 horas hasta su degradación a un COD mínimo de alrededor de 16 mg/L.

Además del COD, la DQO y las concentraciones de los plaguicidas, también se ha efectuado el seguimiento de las concentraciones de amonio, nitrato, nitrito y ácidos carboxílicos en el flujo de salida del RLF-I hacia el decantador (**figuras 4.29 (a) y (b)**). Durante todo el tratamiento biológico en continuo se observan valores de amonio y nitrito muy bajos, nunca superiores a 9 mg/L y 1.3 mg/L, respectivamente. Mientras que la concentración de nitrato se ha mantenido elevada (entre 113 y 84 mg/L) en la corriente de salida del RLF-I. Esto significa que el proceso de nitrificación se ha llevado a cabo correctamente durante toda la operación en continuo del sistema biológico, hasta el momento en el que el incremento del caudal de alimentación hace que descienda bruscamente la concentración de  $\text{NO}_3^-$  hasta cero, lo que conllevaría, posteriormente, una saturación de  $\text{NH}_4^+$  en el RLF-I que provocaría un aumento de su concentración en el efluente de salida. Por otro lado, la detección, además, de pequeñas cantidades de  $\text{NO}_2^-$  es distintivo de zonas del interior del lecho fijo en las que ha tenido lugar un proceso de denitrificación (**figura 4.29 (a)**).

Otro factor que apunta a la capacidad máxima de tratamiento del sistema biológico, es la aparición del pico cromatográfico de la metilamina un día después del aumento del caudal de alimentación a 2.25 L/h, lo cual significa que la degradación de este compuesto está comenzando a ser incompleta en el interior del reactor, y en consecuencia también, el proceso de nitrificación. Este efecto se observa, además, en el caso de los ácidos carboxílicos medidos en la corriente de salida del RLF-I (**figura 4.29 (b)**). De esta forma, las concentraciones de los iones acetato, propionato, formiato y oxalato, empiezan a incrementarse desde el mismo momento en que el caudal de alimentación al tanque de acondicionamiento pasa a ser 2.25 L/h. A partir de este punto, también se detecta e identifica el pico cromatográfico correspondiente al ión metilsulfonato, señal de que la eficiencia del tratamiento combinado está descendiendo.



**Figura 4.29. (a).** Procesos de nitrificación y denitrificación en el RLF-I. Evolución de la toxicidad (*Vibrio fischeri*) en la corriente de salida del RLF-I. **(b).** Evolución de la concentración de ácidos carboxílicos en la corriente de salida del RLF-I.

Por último, en la **figura 4.29 (a)**, se muestra junto a las concentraciones de amonio, nitrato y nitrito, la evolución del porcentaje de inhibición en *Vibrio fischeri*, del caudal de salida del tratamiento biológico sin aplicar diluciones. Se observa, en todo caso, una toxicidad muy baja (inferior al 25%) siempre que el flujo continuo se ha mantenido por debajo de 2.25 L/h. A partir de ese momento, el perfil del porcentaje de inhibición muestra una ligera tendencia al ascenso (valores por encima del 35%).

Teniendo en cuenta estos resultados se puede concluir que la capacidad máxima de tratamiento del sistema biológico por unidad de volumen del RLF-I ocupado por soportes de polipropileno (Pall® Ring), es de 16 mg COD/h·L Pall® Ring. Esto se traduce en



una velocidad máxima de dilución de  $0.037 \text{ h}^{-1}$ , considerando un caudal máximo de alimentación de 2.2 L/h. Estos valores son muy bajos comparados con los obtenidos en sistemas biológicos tanque agitado en los que la biomasa procedente de los fangos activos se encuentran en suspensión (1.4 kg DQO/día [Lee y cols., 2005]). En contraposición, estos sistemas son mucho menos resistentes que los reactores de lecho fijo, frente a cambios en las características del efluente a tratar. La mejora en la capacidad máxima de tratamiento para el RLF-I pasa por incrementar el volumen del reactor, así como el ocupado por los soportes, y con ello, la concentración de biomasa fijada sobre los mismos.

La combinación del proceso de foto-Fenton junto con el RLF-I ha permitido alcanzar una eficiencia global en el sistema del 90% de eliminación del COD. Este porcentaje es similar al obtenido por otros autores en la aplicación de la combinación de PPOA y reactores biológicos aerobios para el tratamiento de compuestos persistentes como el 5-amino-6-metil-2-benzimidazolón (80-90% mineralización partiendo de una carga orgánica entre 300 y 500 mg/L) [Sarria y cols., 2003] o pesticidas como el Deltametrín ( $\text{O}_3/\text{UV}$  combinado con un biorreactor para reducción del 95% del COD inicial) [Walid y Al-Qodah, 2006]. Otras investigaciones apuntan a porcentajes algo más bajos de mineralización (70% eliminación COD) en la combinación de Fenton y ozono junto con un proceso biológico aerobio para el tratamiento del alpechín [Beltrán-Heredia y cols., 2001].

#### **4.4 Combinación foto-Fenton y tratamiento biológico aerobio para la depuración de aguas reales industriales contaminadas con un compuesto no biodegradable ( $\alpha$ -metilfenilglicina)**

El objetivo final de esta tesis doctoral consiste en la validación de la tecnología de combinación entre los procesos de foto-Fenton y reactor biológico de lecho fijo (modo discontinuo y continuo), desarrollada para el tratamiento de aguas contaminadas con mezcla de plaguicidas. Para ello, se procede a la aplicación de dicha tecnología a un caso real de descontaminación de un agua residual industrial salina conteniendo una sustancia no biodegradable ( $\alpha$ -metilfenilglicina) procedente de un proceso de síntesis de un producto farmacéutico.

##### ***4.4.1 Etapa de fotocatalisis homogénea. Estudio cinético en aguas modelo, agua salina y aguas reales industriales***

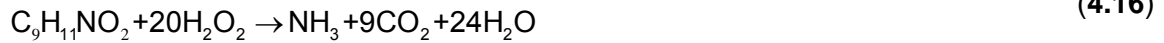
El estudio cinético de degradación del compuesto  $\alpha$ -metilfenilglicina (MFG) disuelto en diferentes matrices mediante fotocatalisis homogénea con foto-Fenton, permite el análisis del efecto que la salinidad y la presencia de otros compuestos orgánicos con distinto nivel de biodegradabilidad, ejercen sobre la velocidad de eliminación de este contaminante, así como sobre el resto de parámetros que caracterizan el tratamiento (consumo de peróxido de hidrógeno, tiempo de iluminación necesario para alcanzar la completa eliminación del contaminante, porcentaje de liberación de los heteroátomos presentes en la molécula original).

Resulta importante mencionar que los estudios de comparación de la degradación de MFG en una matriz de agua destilada, mediante fotocatalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  y fotocatalisis homogénea también se han llevado a cabo con objeto de demostrar la menor eficiencia de la primera frente al proceso de foto-Fenton para el tratamiento de este tipo de aguas residuales [Oller y cols., 2007]. En todo caso, estos resultados no se presentan explícitamente en esta tesis doctoral puesto que el objetivo final de la misma es demostrar la viabilidad de la tecnología de combinación de los procesos de foto-Fenton y reactor biológico aerobio para el tratamiento de aguas residuales industriales reales. De cualquier modo, a lo largo de este trabajo ha quedado claramente demostrada la mayor eficiencia del proceso de foto-Fenton sobre la fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$  en el tratamiento de aguas residuales complejas.

---

La mineralización del compuesto MFG mediante foto-Fenton obedece a la relación estequiométrica mostrada en la **reacción 4.16**, independientemente de las propiedades de la matriz en que vaya disuelto.

$\alpha$ -Metilfenilglicina:

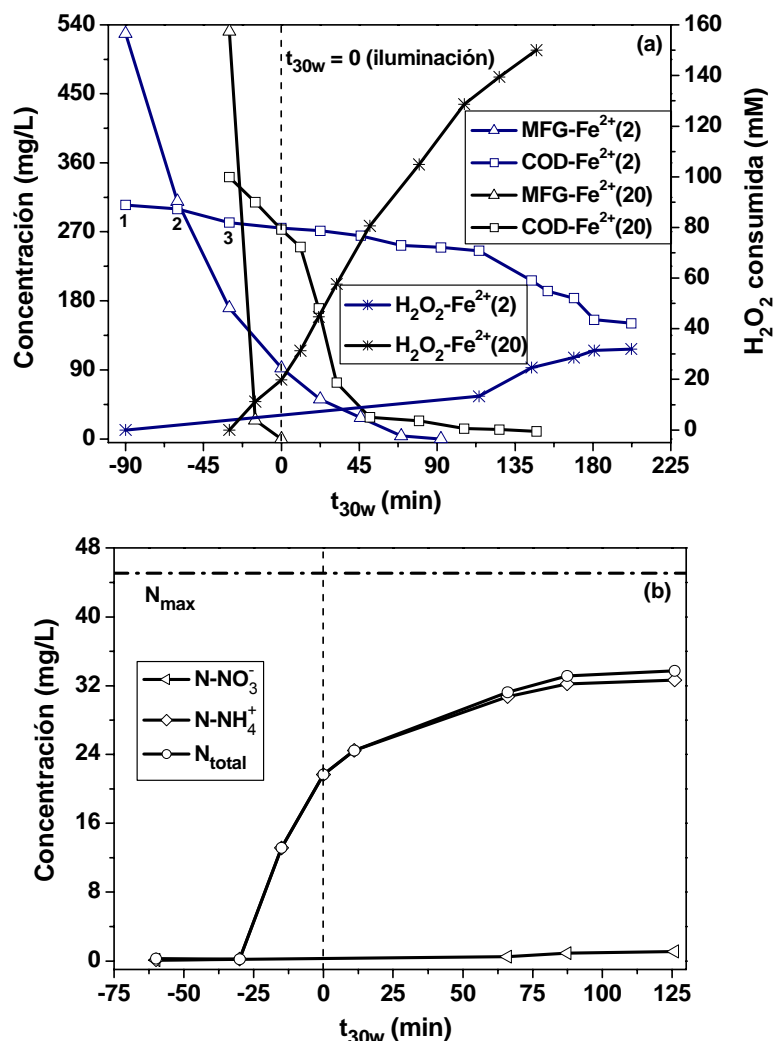


En este caso, se ha demostrado experimentalmente que el 99% del nitrógeno total liberado a partir de la molécula de MFG se encuentra en forma de amonio, manteniéndose así hasta el final del tratamiento. Según esto, en la **reacción 4.16**, se recoge la generación de  $\text{NH}_3$  en lugar de  $\text{HNO}_3$  en la mineralización total del contaminante.

En la **figura 4.30 (a)** se muestran los perfiles de degradación y mineralización de la MFG en una matriz de agua destilada, cuando se trata mediante foto-Fenton con 2 y 20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ . La variación de concentración del nitrógeno liberado de la molécula de contaminante original en forma de amonio y nitrato, se representa en la **figura 4.30 (b)** en función del tiempo de iluminación a lo largo del proceso de foto-Fenton con 20 mg/L de catalizador.

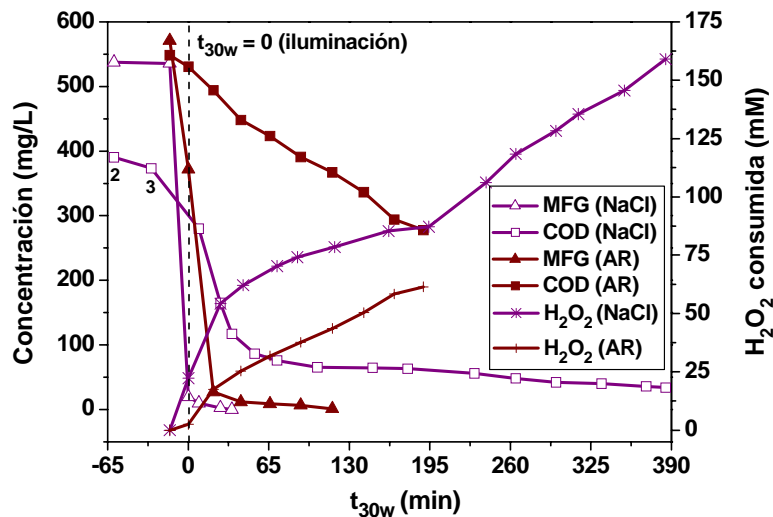
Al igual que en el tratamiento de los plaguicidas, los puntos de la gráfica señalados con los números 1, 2 y 3, corresponden a la adición de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para el ajuste de pH entre 2.7-2.9, a la adición del catalizador (2 ó 20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ ) y a la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , respectivamente. Estas tres etapas se llevan a cabo en oscuridad manteniendo el fotorreactor tapado con unas cubiertas opacas colocadas sobre los captadores solares. Desde el punto 3 hasta que el reactor se ilumina (se destapan los captadores,  $t_{30w} = 0$ ), se localiza la etapa del tratamiento en la que tiene lugar el proceso Fenton.

La degradación de la MFG en agua destilada se produce de manera completa durante la etapa de Fenton cuando se emplea la mayor concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  (20 mg/L, **figura 4.30 (a)**), esto ya se había observado para algunos de los plaguicidas estudiados anteriormente. Sin embargo cuando se emplean 2 mg/L de catalizador, el 17% de la MFG inicial queda sin degradar al finalizar la etapa de Fenton (**figura 4.30 (a)**).



**Figura 4.30. (a).** Degradación y mineralización del  $\alpha$ -metilfenilglicina (MFG) disuelto en agua destilada, mediante foto-Fenton con 2 mg/L y 20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ . **(b).** Nitrógeno liberado en forma de nitrato y amonio (foto-Fenton con 20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ ) procedente de la molécula original.

Por otro lado, la evolución de la concentración de MFG y del COD a lo largo del proceso de foto-Fenton (20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ ), cuando el contaminante se encuentra en presencia de una alta concentración salina (35 g/L de NaCl) o disuelta en un agua residual industrial (AR), se muestra en la **figura 4.31**. Las características del agua residual industrial empleada vienen dadas por la empresa farmacéutica que las ha proporcionado para su uso en esta tesis doctoral (sección 3.1.1):  $\text{NH}_4^+$  = 0-40 mg/L,  $\text{NO}_2^-$  = 0-20 mg/L,  $\text{NO}_3^-$  = 200-600 mg/L, Nitrógeno total = 100-250 mg/L, DQO = 200-400 mg/L, COD = 100-200 mg/L, P = 1-5 mg/L y sólidos totales en suspensión (STS) = 20-100 mg/L, en una matriz de agua de mar.



**Figura 4.31.** Degradación y mineralización de MFG disuelta en agua salina (35 g/L NaCl) y agua residual industrial (AR), mediante foto-Fenton con 20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ .

En ninguno de estos dos supuestos la degradación de la MFG es completa durante la etapa de Fenton. En el caso de la matriz salina sólo el 4% de la MFG queda sin eliminar tras el proceso Fenton, mientras que en presencia de un agua residual real ( $\text{COD}_{\text{extra}} = 256 \text{ mg/L}$ ), queda el 65% de la MFG sin degradar. Esto supone una necesidad más expresa del uso del foto-Fenton para la completa eliminación del contaminante cuando éste se encuentra en la situación más real posible, es decir, formando parte de aguas residuales industriales.

En la **tabla 4.24**, se recogen todos los parámetros característicos relacionados con la degradación y mineralización de la MFG mediante foto-Fenton, cuando éste se encuentra disuelto en agua destilada, agua salina y en aguas residuales industriales. En el último caso no se diferencia entre la mineralización del COD procedente de la MFG y el extra contenido en el agua residual.

Estos parámetros corresponden al tiempo de iluminación necesario para la eliminación completa de la MFG y para la mineralización del 50% del COD inicial, el consumo de peróxido de hidrógeno necesario para alcanzar dicho grado de mineralización y el porcentaje de nitrógeno total medio en disolución (en forma de amonio y nitrato), al final del tratamiento de foto-Fenton con 20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ . En el experimento de foto-Fenton (20 mg/L  $\text{Fe}^{2+}$ ) con 35 g/L de NaCl, la completa degradación de la MFG da lugar a un porcentaje de nitrógeno total liberado similar al obtenido con la matriz de agua

destilada. Sin embargo, la cantidad variable de  $\text{NH}_4^+$  presente en las aguas residuales industriales hace que la concentración total de nitrógeno detectada al eliminar completamente la MFG mediante foto-Fenton, sea más elevada (alrededor de 160 mg/L).

**Tabla 4.24.** Parámetros fotocatalíticos característicos de la degradación de  $\alpha$ -metilfenilglicina (MFG) mediante foto-Fenton

Proceso	Concentración		$t_{30w}^{(1)}$ (min)	$t_{30w,50}^{(2)}$ (min)	$\text{H}_2\text{O}_2^{(3)}$ (mM)	% $\text{N}_{\text{total}}$ ( $\text{NH}_4^+$ , $\text{NO}_3^-$ )
	inicial ( $t_{30w}=0$ ) (mg/L)					
	MFG	COD				
Foto-Fenton (2 mg/L $\text{Fe}^{2+}$ )	92.3	275	70	202	32	-
Foto-Fenton (20 mg/L $\text{Fe}^{2+}$ )	0	273	0	28	45	75
Foto-Fenton (20 mg/L $\text{Fe}^{2+}$ ) y 35 g/L NaCl	19.6	373	35	25	35	-
Foto-Fenton (20 mg/L $\text{Fe}^{2+}$ ) y Agua Residual	371.9	531	116	190	61	-

<sup>(1)</sup> Tiempo de iluminación necesario para la completa degradación del plaguicida <sup>(2)</sup> Tiempo de iluminación necesario para eliminar el 50% del COD inicial. <sup>(3)</sup> Concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  consumido para eliminar el 50% del COD inicial.

Puesto que en esta tabla se comparan los parámetros fotocatalíticos correspondientes a cada experimento, se consideran las concentraciones de MFG y el COD iniciales en el momento de destapar los captadores y comenzar el proceso de foto-Fenton.

En la comparación directa entre las dos concentraciones de catalizador (2 y 20 mg/L) empleadas en el tratamiento mediante foto-Fenton de la MFG disuelto en agua destilada, se observa algo que ya se detectó en el tratamiento de la mezcla de plaguicidas analizada en la **sección 4.2.4**, la mayor eficiencia del proceso al multiplicar

por diez la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$ . En este caso no sólo todo el contaminante desaparece en la etapa de Fenton, sino que además, el tiempo de iluminación necesario para mineralizar el 50% del COD inicial es siete veces inferior (28 min) al obtenido con 2 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$  (202 min). El consumo de peróxido de hidrógeno, sin embargo, resulta parecido en ambos experimentos (32 a 45 mM). Esto se explica desde el punto de vista de la reacción de auto-descomposición del peróxido de hidrógeno (**reacción 4.17**) que tiene lugar cuando este reactivo se añade en exceso, tal y como ocurre en estos ensayos cinéticos. La incorporación del oxígeno disuelto (desde la atmósfera y a partir de la descomposición del peróxido de hidrógeno) en el mecanismo de reacción según las **reacciones 4.18 y 4.19**, da lugar a la producción del radical peróxil que puede participar en el proceso mediante la generación de una molécula adicional de peróxido de hidrógeno (**reacción 4.20**). Cuando la degradación de la MFG tiene lugar, la relación  $\text{H}_2\text{O}_2$ - MFG aumenta y se favorece la reacción de los radicales generados con el peróxido de hidrógeno (**reacción 4.21**), dando lugar a un radical mucho menos reactivo  $\text{HO}_2^\cdot$  [Gernjak y cols., 2006].



Una vez seleccionado como proceso óptimo el de foto-Fenton con 20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ , considerando inviable otro aumento de concentración de catalizador desde el punto de vista de un posterior tratamiento biológico, se procede a la evaluación del efecto que las matriz salina y el agua residual pueden tener sobre el tratamiento del contaminante mediante foto-Fenton.

Al adicionar 35 g/L de NaCl sobre la matriz de agua destilada, el proceso de foto-Fenton (20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ ) se ralentiza, quedando aún un 4% de MFG sin degradar al finalizar la etapa de Fenton. Esto hace que se requiera un tiempo de iluminación de 35 minutos para la completa eliminación del contaminante a diferencia de cuando la matriz estaba formada únicamente por agua destilada (**tabla 4.24**). Sin embargo, en términos de

mineralización y consumo de peróxido de hidrógeno, éstos resultan ser similares que los obtenidos para agua destilada (25 minutos para reducir 50% COD inicial y 35 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumido para llegar a ese punto, **tabla 4.24**). Se puede concluir por tanto, que la presencia de una alta concentración salina únicamente repercute reduciendo la velocidad de degradación de la MFG, pero la eficiencia del proceso en cuanto a consumo de reactivos y grado de mineralización, no se ve afectada.

Por último, el tratamiento de la MFG en presencia de un agua residual industrial muestra un descenso importante en la eficiencia del tratamiento. Por un lado, el 65% del contaminante queda sin degradar tras la etapa de Fenton, necesitándose un tiempo de iluminación de 116 minutos durante el proceso de foto-Fenton para la completa degradación de la MFG (más de tres veces el  $t_{30w}$  en el experimento con NaCl). Por otro lado, tanto el consumo de peróxido de hidrógeno necesario para eliminar el 50% del COD inicial como el  $t_{30w}$  necesario para llegar a dicho punto, resultan ser muy elevados, 61 mM y 190 minutos, respectivamente. Cabe destacar que en términos de mineralización, la presencia de la carga orgánica procedente de las aguas residuales, provoca un aumento en el tiempo de aplicación del proceso foto-Fenton para mineralizar el 50% del COD, de más de siete veces el obtenido para los experimentos con agua destilada y con NaCl.

En cuanto a la liberación del nitrógeno presente en la molécula de MFG en forma de amonio y nitrato, se ha evaluado la variación de su concentración en disolución a lo largo del proceso de foto-Fenton (20 mg/L de Fe<sup>2+</sup>) en el experimento llevado a cabo con la matriz de agua destilada, con objeto de evitar cualquier interferencia en la medida. Al final del proceso se detectó sólo el 75% de la cantidad teórica esperada, con lo que al igual que en el caso de los plaguicidas, el balance de materia con respecto al nitrógeno no se cierra aún cuando se llega a mineralizar hasta un COD<sub>final</sub> de 9.7 mg/L. Otros autores han demostrado que el comportamiento del nitrógeno en los sistemas fotocatalíticos dependen del estado de oxidación inicial que presente el mismo en la molécula/s de contaminante/s [Lachheb y cols., 2002]. Cuando el nitrógeno presenta estado de oxidación -3, como los grupos amino (al igual que en el caso de la MFG), el nitrógeno se libera espontáneamente en forma de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, manteniendo el mismo estado de oxidación (**reacciones 4.22 y 4.23**), previamente a su lenta oxidación hacia NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Esto es exactamente lo que se ha detectado en el tratamiento de MFG mediante foto-Fenton.







**Tabla 4.25.** Reacción Fenton. Parámetros cinéticos correspondientes a la degradación del  $\alpha$ -metilfenilglicina (MFG) en agua destilada, agua salina y aguas residuales industriales

Proceso	Concentración inicial MFG (mg/L)	$k_{ap}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$r_0^{(1)}$ (mM/min)
Fenton (2 mg/L $\text{Fe}^{2+}$ )	529	$0.019 \pm 0.001$	0.999	$0.067 \pm 0.003$
Fenton (20 mg/L $\text{Fe}^{2+}$ )	531	$0.158 \pm 0.008$	0.971	$0.549 \pm 0.027$
Fenton (20 mg/L $\text{Fe}^{2+}$ ) y 35 g/L NaCl	538	$0.221 \pm 0.011$	0.999	$0.775 \pm 0.039$
Fenton (20 mg/L $\text{Fe}^{2+}$ ) y Agua Residual	571	$0.029 \pm 0.001$	0.989	$0.107 \pm 0.005$

<sup>(1)</sup> Velocidad inicial de degradación.

El estudio de las cinéticas de degradación mediante Fenton y foto-Fenton de la MFG disuelto en agua destilada, agua salina y agua residual industrial, se ha realizado a partir de los datos mostrados en las **figuras 4.30 (a) y 4.31** y siguiendo el mismo procedimiento explicado en la evaluación de las cinéticas de degradación de los plaguicidas. La eliminación de la MFG se considera en todos los experimentos de pseudo primer orden (**ecuación 4.3**). En las **tablas 4.25 y 4.26**, se recogen los valores correspondientes a las constantes de velocidad aparente ( $k_{ap}$ ) y a las velocidades de degradación iniciales de la MFG ( $r_0$ ), durante los procesos de Fenton y foto-Fenton para cada uno de los experimentos realizados.

**Tabla 4.26.** Fotocatálisis homogénea (foto-Fenton). Parámetros cinéticos correspondientes a la degradación del  $\alpha$ -metilfenilglicina (MFG) en agua destilada, agua salina y aguas residuales industriales

Proceso	Concentración inicial ( $t_{30w}=0$ ) (mg/L)	$k_{ap}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$r_0^{(1)}$ (mM/min)
Foto-Fenton (2 mg/L $\text{Fe}^{2+}$ )	92.3	$0.026 \pm 0.001$	0.999	$0.016 \pm 0.001$
Foto-Fenton (20 mg/L $\text{Fe}^{2+}$ )	0	-	-	-
Foto-Fenton (20 mg/L $\text{Fe}^{2+}$ ) y 35 g/L NaCl	19.6	$0.075 \pm 0.004$	0.939	$0.010 \pm 0.001$
Foto-Fenton (20 mg/L $\text{Fe}^{2+}$ ) y Agua Residual	372.0	$0.019 \pm 0.001$	0.902	$0.047 \pm 0.002$

<sup>(1)</sup>Velocidad inicial de degradación.

La comparación de los parámetros cinéticos durante el proceso de Fenton utilizando 2 y 20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ , muestra claramente la mayor eficiencia, en la degradación de la MFG, del tratamiento que emplea una mayor concentración de catalizador (0.549 mM/min frente a 0.067 mM/min de velocidad inicial de degradación, **tabla 4.25**). Sin embargo, la adición de 35 g/L de NaCl a la disolución de MFG no pone de manifiesto un cambio significativo en los parámetros cinéticos, puesto que éstos resultan ser similares a los obtenidos en el tratamiento de dicho contaminante en agua destilada (constante cinética de  $0.221 \text{ min}^{-1}$  frente a  $0.158 \text{ min}^{-1}$ , **tabla 4.25**). Como se ha comentado anteriormente, el efecto de la presencia de una alta concentración salina en la matriz afecta únicamente al tiempo de tratamiento, de forma que la completa eliminación del contaminante tiene lugar una vez iniciado el proceso de foto-Fenton. Sin embargo, cuando la MFG se encuentra formando parte de un agua residual industrial, se detecta un importante descenso en la eficiencia del proceso de Fenton, de forma que tanto la velocidad inicial de degradación ( $0.107 \text{ mM/min}$ ) como la constante de pseudo primer orden ( $0.029 \text{ min}^{-1}$ ) resultan ser muy inferiores a las determinadas en los anteriores ensayos realizados con 20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ .

---

El mismo comportamiento se detecta cuando se evalúan los parámetros cinéticos correspondientes a la completa degradación de la MFG durante el proceso de foto-Fenton (**tabla 4.26**).

En presencia de 35 g/L NaCl, la cantidad residual de MFG a degradar durante el foto-Fenton fue mínima (19.6 mg/L), lo cual por un lado retarda algo más la completa eliminación dando lugar a valores muy bajos para los parámetros cinéticos (**tabla 4.26**), y por el otro, demuestra de nuevo su escasa diferencia con respecto al tratamiento en agua destilada. Sin embargo, en presencia de un agua residual industrial, la cantidad remanente de MFG a ser degradada mediante foto-Fenton es muy elevada (372 mg/L), y además se obtiene una constante cinética aún inferior a la calculada durante la etapa de Fenton ( $0.019 \text{ min}^{-1}$  frente a  $0.029 \text{ min}^{-1}$ , **tablas 4.25 y 4.26**). Este resultado deja constancia de nuevo del descenso de eficiencia que se produce en los procesos de Fenton y foto-Fenton cuando el contaminante se encuentra formando parte de un agua residual industrial real.

En cuanto a la mineralización del COD procedente de la MFG, en la **tabla 4.27** se muestran las constantes cinéticas de pseudo primer orden y las velocidades iniciales de eliminación del COD para cada uno de los experimentos realizados. Estos parámetros cinéticos se obtienen también a partir de la **ecuación 4.3**, mediante la sustitución de la variable concentración (C) por el COD (**sección 3.5.4**). De nuevo el comportamiento lineal del  $\ln \frac{COD_0}{COD}$  frente a  $t_{30w}$  se cumple únicamente en la etapa inicial del proceso de foto-Fenton (máximo  $t_{30w} = 200$  minutos).

Tomando como COD inicial aquél que se ha medido al inicio del tratamiento mediante foto-Fenton ( $t_{30w} = 0$ ), se comprueba la mayor eficiencia del proceso, con respecto a la mineralización del COD, al incrementar la concentración de catalizador a 20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $k_{COD,ap} = 0.057 \text{ min}^{-1}$  frente a  $0.0015 \text{ min}^{-1}$  para 2 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ , **tabla 4.27**). Sin embargo, y a diferencia de las conclusiones extraídas a partir de la degradación de MFG, cuando se lleva a cabo el ensayo con 35 g/L de NaCl, el proceso de eliminación de COD se ve ralentizado, obteniéndose unos parámetros cinéticos, esta vez algo inferiores a los calculados para el tratamiento del contaminante en agua destilada:  $k_{COD,ap} = 0.027 \text{ min}^{-1}$  frente a  $0.057 \text{ min}^{-1}$  en agua destilada, y la velocidad inicial de mineralización 1.5 veces inferior en presencia de una alta concentración salina (**tabla 4.27**).

---

**Tabla 4.27.** Fotocatálisis homogénea (foto-Fenton). Parámetros cinéticos correspondientes a la mineralización del COD procedente del  $\alpha$ -metilfenilglicina (MFG) en agua destilada, agua salina y aguas residuales industriales

Proceso	COD inicial ( $t_{30W} = 0$ ) (mg/L)	$K_{\text{COD,ap}}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$r_{0,\text{COD}}^{(1)}$ (mM/min)
Foto-Fenton (2 mg/L $\text{Fe}^{2+}$ )	275	$0.002 \pm 0.001$	0.964	$0.034 \pm 0.003$
Foto-Fenton (20 mg/L $\text{Fe}^{2+}$ )	273	$0.057 \pm 0.006$	0.986	$1.285 \pm 0.129$
Foto-Fenton (20 mg/L $\text{Fe}^{2+}$ ) y 35 g/L NaCl	373	$0.027 \pm 0.004$	0.974	$0.837 \pm 0.084$
Foto-Fenton (20 mg/L $\text{Fe}^{2+}$ ) y Agua Residual	531	$0.003 \pm 0.001$	0.994	$0.150 \pm 0.015$

<sup>(1)</sup> Velocidad inicial de mineralización del COD.

Por último, los parámetros cinéticos calculados para el caso real en el que el contaminante MFG se encuentre formando parte de una agua residual industrial, muestran de nuevo un descenso importante en la eficiencia del proceso de foto-Fenton con respecto al tratamiento de la MFG en agua destilada y sin ningún tipo de interferencias. En este caso la constante de pseudo primer orden es de  $0.0034 \text{ min}^{-1}$  frente a  $0.057 \text{ min}^{-1}$  en agua destilada y  $0.027 \text{ min}^{-1}$  en una matriz salina. Además, la velocidad inicial de mineralización resulta ser más de ocho veces inferior a la obtenida en el tratamiento de la MFG con agua destilada y más de cinco veces inferior a la correspondiente al proceso con 35 g/L de NaCl.

Sin duda, se puede concluir que la presencia de una carga orgánica adicional procedente del agua residual y con un nivel de biodegradabilidad variable, provoca un efecto nocivo desde el punto de vista de la eficiencia del tratamiento mediante foto-Fenton, puesto que ésta puede llegar a disminuir hasta en un factor de ocho.

---

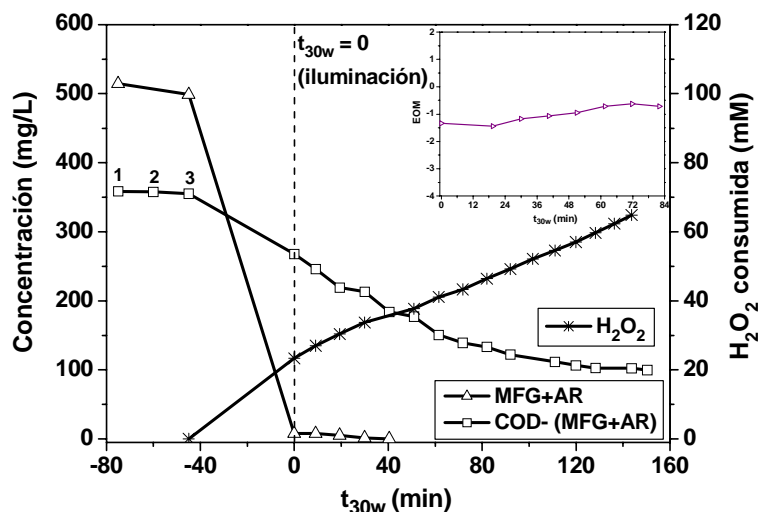
#### **4.4.2 Determinación de la biodegradabilidad en diferentes etapas del proceso fotocatalítico en aguas reales industriales**

La siguiente etapa para llevar a cabo la aplicación de la tecnología de combinación de los procesos de foto-Fenton y reactor biológico aerobio desarrollada para el tratamiento de aguas residuales industriales, consiste en el estudio de la toxicidad y biodegradabilidad de las aguas parcialmente oxidadas mediante foto-Fenton. Como ya se ha comentado anteriormente, con esto se pretende encontrar el momento óptimo en el que la mejora de la biodegradabilidad sea suficiente como para permitir completar el tratamiento de las aguas residuales con un proceso biológico aerobio de lecho fijo.

A partir de este punto de la tesis doctoral el estudio de la validación de esta tecnología de combinación de procesos químico y biológico, se llevará a cabo exclusivamente en una matriz de aguas residuales industriales, con objeto de obtener resultados de máxima aplicabilidad a situaciones reales.

Las aguas residuales industriales de que se dispone para este análisis proceden de una empresa farmacéutica que emplea agua de mar como agua de proceso, con lo que la matriz de dichas aguas es agua de mar y por tanto presentan una muy elevada concentración salina. Se decide, pues, no llevar a cabo los ensayos de toxicidad mediante *Vibrio fischeri* a esta agua parcialmente oxidada mediante foto-Fenton debido, fundamentalmente al alto contenido en distintas especies iónicas del agua de mar, que pueden crear interferencias en dicho análisis de toxicidad debido a la gran sensibilidad que presentan estos organismos.

Se decide por tanto, realizar únicamente los ensayos de biodegradabilidad mediante Zahn-Wellens a distintas muestras tomadas de un experimento de foto-Fenton con 20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$  para el tratamiento del contaminante MFG contenido en las aguas residuales industriales recibidas de la empresa farmacéutica mencionada anteriormente (**figura 4.32**). Debido a la variabilidad en la cadena de producción de dicha empresa, las aguas que se utilizaron en este ensayo presentan un COD inferior al usual (62 mg/L), sin embargo las aguas residuales recibidas para los siguientes experimentos contuvieron siempre un COD entre 100 y 200 mg/L.



**Figura 4.32.** Degradación y mineralización de MFG contenida en un agua residual industrial (AR), mediante foto-Fenton con 20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ .

En el gráfico insertado en la **figura 4.32** se representa también el EOM hasta pasados 82 minutos de iluminación, período en el cual el EOM ha alcanzado ya un valor constante y que coincide con la mineralización del 60% del COD inicial. Se observa que este parámetro no sufre cambios bruscos durante el tratamiento aunque se detecta una clara tendencia al ascenso hasta mantenerse constante a partir de  $t_{30w} = 61.5$  minutos, lo cual se corresponde con un COD de 150.7 mg/L y la eliminación completa de la MFG. Este punto es por tanto indicativo de un estado de oxidación muy avanzado y un posible aumento de la biodegradabilidad de la mezcla.

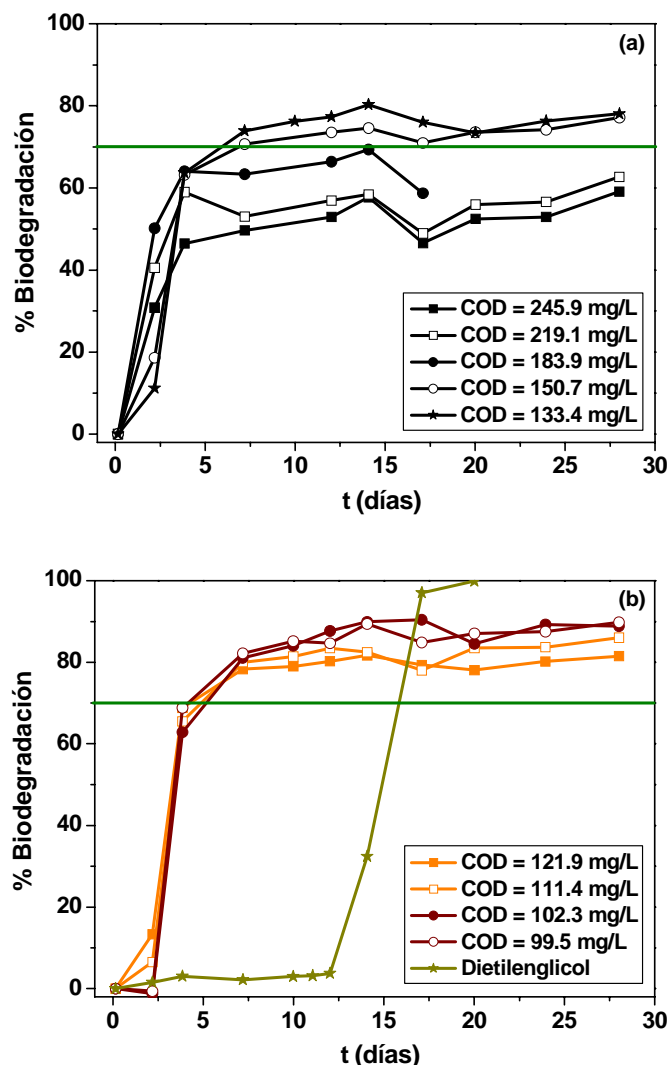
Este experimento de foto-Fenton se ha llevado a cabo con el objetivo no sólo de evaluar el EOM sino también para tomar las muestras necesarias para llevar a cabo el ensayo de biodegradabilidad mediante Zahn-Wellens. Para ello es necesario que las muestras carezcan de peróxido de hidrógeno para evitar el efecto tóxico que este reactivo, en determinadas concentraciones, puede tener sobre los fangos activos de un sistema biológico. De acuerdo con esto, el experimento se realiza adicionando las cantidades de peróxido de hidrógeno exactas para degradar y mineralizar el COD hasta los puntos de interés según la **tabla 4.28**. Estas cantidades de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se conocen a partir del consumo de este reactivo, evaluado durante ensayos previos (**figura 4.32**, **tabla 4.28**). Todos los puntos del tratamiento seleccionados para analizar su porcentaje de biodegradabilidad se encuentran en la zona en la que el contaminante MFG ya ha sido completamente eliminado, excepto los dos primeros que presentan una concentración mínima del mismo (**tabla 4.28**).

**Tabla 4.28.** Muestras tomadas durante el tratamiento de la MFG contenida en aguas residuales industriales mediante foto-Fenton (20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ ), para el análisis de su porcentaje de biodegradación (Zahn-Wellens)

COD (mg/L)	$t_{30w}$ (min)	MFG (mg/L)	$\text{H}_2\text{O}_2$ consumido (g/L)
245.9	10	7.7	0.92
219.1	20	5.2	1.03
183.9	41	0	1.28
150.7	62	0	1.40
133.4	82	0	1.58
121.9	92	0	1.67
111.4	111	0	1.86
102.3	144	0	2.20
99.5	150	0	2.29

Una vez tomadas las muestras se ajusta el pH de las mismas mediante NaOH hasta un valor entre 6.5 y 7.5, y se adiciona a cada muestra la cantidad calculada de biomasa procedente de los fangos activos en función del COD a degradar, así como las soluciones nutritivas que conforman el medio mineral (**sección 3.4.3**). En este caso, y puesto que las muestras tomadas del experimento de foto-Fenton se encuentran en una matriz de agua de mar, los fangos empleados para el análisis de biodegradabilidad se toman directamente de la propia EDAR de la empresa farmacéutica de la que proceden las aguas residuales. Por otro lado, se prepara también un frasco adicional con una sustancia de referencia, dietilenglicol, cuya elevada biodegradabilidad es ampliamente conocida, de forma que se pueda comprobar la correcta actividad de la biomasa.

En el ensayo de biodegradabilidad mediante Zahn-Wellens se ha medido el COD de cada una de las muestras, de los blancos y de la referencia, durante 28 días y se ha calculado el porcentaje de biodegradación alcanzado en cada momento. Estos datos se reflejan en las gráficas de las **figuras 4.33 (a) y (b)**. La línea verde que aparece en los gráficos muestra el umbral a partir del cual las muestras se pueden considerar biodegradables (70% de biodegradación).



**Figura 4.33.** Porcentajes de biodegradación obtenidos mediante Zahn-Wellens para las muestras tomadas durante el tratamiento de MFG en aguas residuales industriales con foto-Fenton (20 mg/L  $\text{Fe}^{2+}$ ).

Los ensayos de biodegradabilidad muestran que todos los análisis realizados una vez que el compuesto MFG ha sido completamente degradado, alcanzan un porcentaje de biodegradación superior al 70% en sólo cuatro días de tratamiento biológico. Sin embargo, aquellas muestras que presentan una mínima concentración de MFG (7.7 y 2.2 mg/L), no llegan a superar el umbral del 70% de biodegradabilidad a lo largo de los 28 días de tratamiento biológico, por lo que deben considerarse como no biodegradables. Por otro lado, la primera muestra que no contiene MFG logra el 70% de biodegradación tras 14 días de tratamiento, pero posteriormente comienza un claro descenso del mismo, lo cual pone de manifiesto que la biomasa ha degradado la parte biodegradable del COD



---

inicial, dejando sin tratar el 40% restante que resulta ser no biodegradable (pero tampoco tóxico).

Estos resultados validan los obtenidos a partir del EOM, ya que el punto en que éste empieza a mantenerse constante ( $t_{30w} = 61.5$  minutos) coincide justamente con la primera muestra sin MFG, y con el momento en que la mezcla parcialmente oxidada por foto-Fenton comienza a mejorar suficientemente su biodegradabilidad de cara a un posterior tratamiento biológico aerobio.

Se puede concluir, por tanto, que el momento óptimo durante el tratamiento mediante foto-Fenton ( $20 \text{ mg/L Fe}^{2+}$ ) de la MFG contenido en aguas residuales industriales, a partir del cual la biodegradabilidad de la mezcla ha mejorado lo suficiente como para ser vertida a un tratamiento biológico, se puede establecer en el punto en que el contaminante  $\alpha$ -metilfenilglicina haya sido completamente degradado. En cuanto al intervalo de COD más adecuado para llevar a cabo la combinación de los procesos químico y biológico, éste dependerá de las características iniciales del agua residual industrial. Sin embargo de acuerdo con los resultados obtenidos para el caso estudiado en esta sección, el COD debe haberse mineralizado en un 50%, lo que se corresponde con un porcentaje de eliminación de DQO  $\geq 60\%$  (degradación completa de la MFG y consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2 \geq 60 \text{ mM}$ ).

#### **4.4.3 Combinación foto-Fenton y oxidación biológica aerobia en modo discontinuo**

La validación de la tecnología de combinación de los procesos de foto-Fenton y reactor biológico aerobio de lecho fijo desarrollada en esta tesis doctoral para el tratamiento de aguas residuales industriales, se lleva a cabo mediante su aplicación, en modo continuo y discontinuo, a la depuración de las aguas residuales procedentes de una empresa farmacéutica que emplea agua de mar como agua de proceso, conteniendo un compuesto no biodegradable ( $\alpha$ -metilfenilglicina, MFG). Esta labor se realizó en el contexto de un proyecto del 5º Programa Marco de la Unión Europea (A Coupled Advanced Oxidation-Biological Process for Recycling of Industrial Wastewater Containing Persistent Organic Contaminants, CADOX, <http://www.psa.es/webeng/projects/cadox/>), coordinado por la Plataforma Solar de Almería y que precisaba de este estudio para abordar el diseño, y posterior construcción, de una planta de tratamiento de aguas residuales industriales reales, como se comenta más adelante. Los resultados contenidos

en esta sección de la tesis fueron utilizados por el consorcio del mencionado proyecto para acometer tareas posteriores que llevaron finalmente a la construcción de una planta de demostración.

**Tabla 4.29.** Análisis de las concentraciones de cationes y aniones en los fangos activos de la EDAR de la empresa farmacéutica que proporciona las aguas residuales

Na <sup>+</sup> (g/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (g/L)	Ca <sup>2+</sup> (g/L)	Cl <sup>-</sup> (g/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (g/L)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g/L)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (g/L)
11.9	95.4	440.9	1.3	2.1	21.9	1.2	0	5.5	5.1

En este apartado se recoge el tratamiento de dichas aguas en modo discontinuo, sin embargo, previamente a este estudio, es necesario realizar la puesta en marcha y acondicionamiento del reactor biológico de lecho fijo usado, en este caso (RLF-II **sección 3.7.4**), para completar el tratamiento de las aguas residuales industriales parcialmente oxidadas mediante foto-Fenton. En primer lugar, y puesto que las aguas residuales que se pretenden tratar en este biorreactor se encuentran en una matriz de agua de mar, se inocula el reactor biológico con 120 L de fangos activos procedentes de la EDAR de la empresa farmacéutica que proporciona las aguas residuales (cuba de digestión aerobia, DSM DERETIL) (COD = 119.3 mg/L y STS = 6 g/L, **tabla 4.29**) y se diluyen con 30 L de agua de mar tomada directamente de la usada por la propia empresa. Entonces se mantiene la recirculación entre el tanque de acondicionamiento y el RLF-II durante casi ocho días, sin añadir ningún tipo de sustrato orgánico y en condiciones de saturación de oxígeno disuelto (aireación continua medida con sonda de oxígeno disuelto). El COD disminuye entonces desde 113 mg/L hasta un valor mínimo de 18 mg/L y los sólidos totales en suspensión (STS) varían desde un valor inicial, dentro del reactor, de 0.16 g/L hasta 0.002 g/L, lo cual es indicativo de una completa fijación de la biomasa sobre los soportes de polipropileno que forman el lecho fijo del biorreactor.

Una vez transcurrido este período inicial y puesto que se observa un aspecto arenoso y poco consistente de la biomasa adherida a los soportes, se decide llevar a cabo una segunda inoculación del RLF-II, adicionando esta vez 100 L de fangos activos procedentes de la cuba de decantación de la EDAR de la empresa farmacéutica (COD = 195.2 mg/L y STS = 42 g/L, **tabla 4.30**), disueltos con 50 L de agua de mar. En este caso se mantiene la recirculación entre el tanque de acondicionamiento y el RLF-II

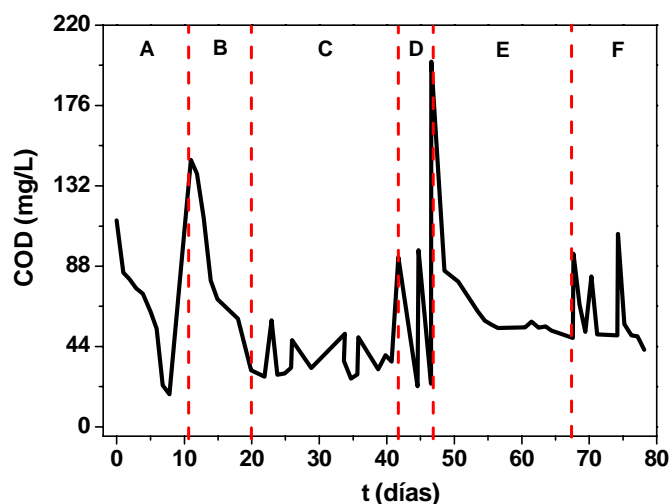
durante unos diez días, hasta conseguir reducir el COD desde 146 mg/L hasta 31 mg/L, el STS desde 0,43 g/L hasta 0,01 g/L y observar la correcta fijación de la biomasa sobre los soportes.

**Tabla 4.30.** Análisis de las concentraciones de cationes y aniones en los fangos activos de la EDAR (decantador) de la empresa farmacéutica que proporciona las aguas residuales

Na <sup>+</sup> (g/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (g/L)	Ca <sup>2+</sup> (g/L)	Cl <sup>-</sup> (g/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (g/L)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g/L)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (g/L)
12.0	117.7	443.1	1.2	2.1	21.0	0.89	203.3	7.1	0

Estas dos primeras etapas de inoculación se representan con las letras **A** y **B** en la gráfica que muestra la evolución del COD a lo largo de todas las operaciones llevadas a cabo en el RLF-II (**figura 4.34**).

Una vez que se han alcanzado tanto la correcta fijación de los fangos activos, como una mínima concentración de biomasa fijada en los soportes, comienza la etapa de acondicionamiento del RLF-II denominada en la **figura 4.34** con la letra **C**, y que se refiere al aumento de concentración de la biomasa así como a la adaptación de la misma, mediante la adición primero de glucosa (COD de 58.32 mg/L) y a continuación del agua residual de entrada a la EDAR de la empresa farmacéutica, con objeto de obtener biopelículas adheridas a los soportes altamente resistentes y con capacidad para degradar efluentes difícilmente biodegradables. Previamente a la consecución de esta etapa se vacía muy lentamente el RLF-II, para evitar el posible arrastre de la biomasa fijada, y se rellena con 120 L de agua de mar. Se adicionan entonces la glucosa y las cantidades requeridas de cada una de las disoluciones que conforman el medio mineral (**sección 3.1.2**), que en este caso al tratarse de una matriz de agua de mar se reduce a añadir la cantidad correspondiente de NH<sub>4</sub>Cl en función del COD a degradar. El COD disminuye hasta 32 mg/L en sólo tres días. A continuación, se realizan tres pequeñas adiciones de las aguas residuales de entrada a la EDAR de la empresa: cada una de 2 L con un COD = 1.6 g/L (**tabla 4.31**) en un volumen total de 120 L de agua de mar, junto con 64 mL de la solución del medio mineral correspondiente al NH<sub>4</sub>Cl. Finalmente el COD alcanza un valor mínimo de 35 mg/L tras unos 20 días de acondicionamiento.



**Figura 4.34.** Evolución del COD durante las diferentes operaciones llevadas a cabo en el reactor biológico de lecho fijo RLF-II.

**Tabla 4.31.** Análisis de las concentraciones de cationes y aniones de las aguas residuales de entrada a la EDAR de la empresa farmacéutica

Na <sup>+</sup> (g/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (g/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (g/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (g/L)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g/L)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (g/L)
2.1	1.1	121.1	97.3	386.6	1.4	0	0	6.5	5.4

En este punto de la puesta en marcha del RLF-II se puede considerar que el sistema biológico se encuentra en condiciones óptimas para hacer frente al tratamiento de un efluente parcialmente oxidado mediante foto-Fenton. Como paso previo a este tratamiento se añaden, en primer lugar, pequeñas cantidades de dicho efluente de foto-Fenton, con objeto de evitar posibles pérdidas de actividad de la población bacteriana soportada en el lecho fijo, que pueden estar provocadas por un cambio brusco en las características del efluente a tratar (condiciones de biodegradabilidad limitantes). Esta fase se conoce como etapa de adaptación y aparece marcada con la letra **D** en la **figura 4.34**. Se realizaron, pues, dos adiciones de un efluente (93 y 97 mg/L de COD) procedente del tratamiento del agua residual industrial conteniendo MFG mediante foto-Fenton (20 mg/L de Fe<sup>2+</sup>). En la primera adición, el COD se degradó en el RLF-II hasta 22 mg/L en casi tres días y en la segunda, hasta 24 mg/L transcurridos aproximadamente dos días.

---

Por último, se lleva a cabo el ensayo de combinación del proceso fotocatalítico foto-Fenton con el tratamiento biológico aerobio en el RLF-II, rellenando todo el sistema con una carga del agua residual industrial conteniendo MFG parcialmente tratada por foto-Fenton (modo discontinuo, etapa **E** en **figura 4.34**, comentada con detalle más adelante). Una vez finalizada la degradación biológica y alcanzado el COD mínimo (48.8 mg/L), se procede al mantenimiento del sistema, para ello se alimenta de nuevo el sistema con pequeñas cantidades de aguas residuales de entrada a la EDAR de la empresa farmacéutica. Se realizan tres adiciones de unos 5 L cada una vaciando ligeramente el sistema (etapa **F** en la **figura 4.34**), en algún caso, con objeto de obtener en el RLF-II concentraciones de COD entre 80 y 100 mg/L. Transcurridos 10 días de mantenimiento, se logra reducir el COD a un valor mínimo de 42 mg/L procedente de la propia actividad metabólica de la población bacteriana fijada en los soportes.

Una vez finalizada la etapa de adaptación (etapa **D**, **figura 4.34**), se procede al tratamiento completo de las aguas residuales industriales conteniendo MFG en modo discontinuo, mediante la combinación del proceso foto-Fenton (20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ ) y el tratamiento biológico aerobio en el RLF-II (etapa **E** en **figura 4.34**). Para ello, en primer lugar se lleva a cabo el tratamiento del efluente mediante foto-Fenton, el cual inicialmente presenta un COD de 548.4 mg/L y una concentración de MFG de 571 mg/L, degradándose hasta la completa desaparición del contaminante y hasta alcanzar un COD de 302.3 mg/L ( $t_{30w} = 190$  min). Esto supone un porcentaje de mineralización del 45% mediante foto-Fenton con un consumo de peróxido de hidrógeno de 61 mM.

Las características de este efluente en cuanto a su contenido en iones se detallan en la **tabla 4.32**. Las relaciones que el carbono debe presentar con respecto a estos iones en un reactor biológico (**tabla 3.2**), se cumplen en todos los casos y no sería necesario añadir las disoluciones del medio mineral. Por ejemplo, en cuanto al  $\text{NH}_4^+$ , la cantidad teóricamente necesaria para una carga orgánica de 548.4 mg/L sería de 141 mg/L (relación C:N de 100:20), mientras que el efluente ya contiene una concentración de este ión en exceso (205.4 mg/L).

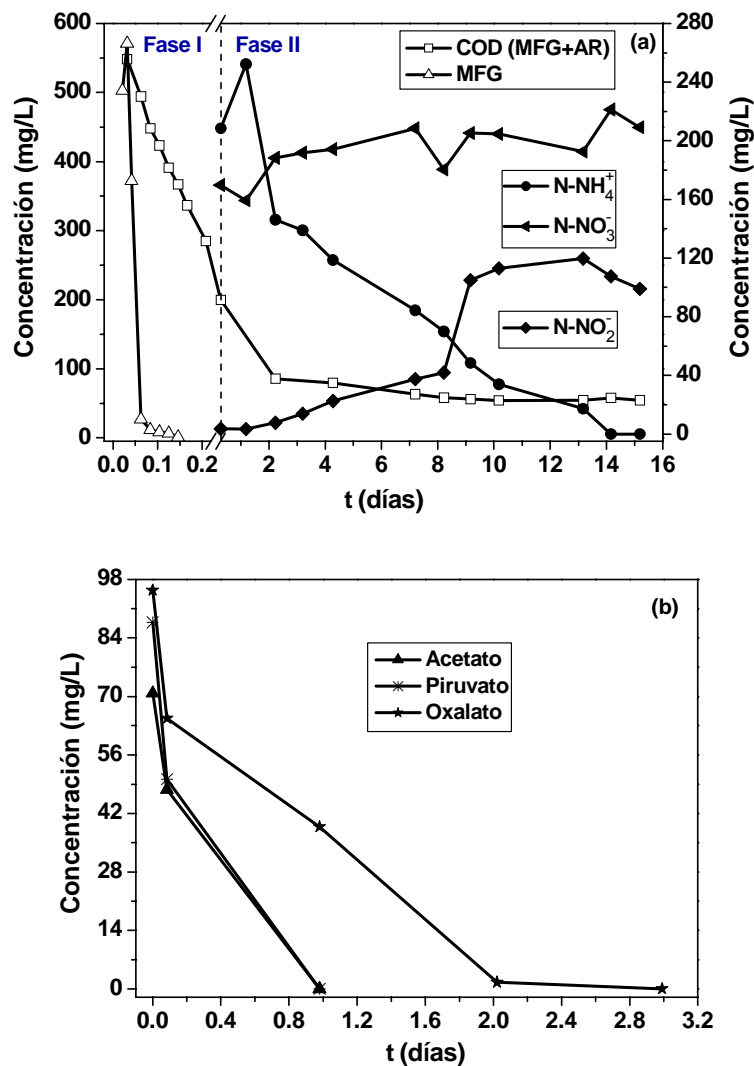
**Tabla 4.32.** Análisis de las concentraciones de cationes y aniones del efluente parcialmente tratado mediante foto-Fenton

Na <sup>+</sup> (g/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (g/L)	Ca <sup>2+</sup> (g/L)	Cl <sup>-</sup> (g/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g/L)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (g/L)
9.6	205.4	265.3	0.9	1.5	18.1	755.7	7.6	5.6	0

En este caso particular, el COD procedente del agua residual industrial de salida de la EDAR de la empresa farmacéutica (174.6 mg/L, sin tener en cuenta el COD aportado por la MFG) es muy superior al que se usó para el estudio de la biodegradabilidad mediante Zahn-Wellens, aunque se encuentra dentro de los límites que se consideran habituales en esta empresa (COD entre 100 y 200 mg/L). Es necesario, por tanto, considerar los resultados obtenidos de los ensayos de Zahn-Wellens de forma cualitativa, llegando a la conclusión de que la mejora de la biodegradabilidad del efluente se logra una vez que el contaminante MFG ha sido completamente degradado y la mineralización alcanzada se encuentre entre el 45 y el 50% del COD inicial.

Al finalizar el proceso de foto-Fenton, el efluente parcialmente oxidado se trasvasa al tanque de neutralización en el que se eleva el pH de la mezcla hasta un valor aproximado de 7. Por el fondo de este tanque cónico se eliminan los posibles fangos generados tras el ajuste de pH debido a la formación de especies férricas insolubles (fundamentalmente hidróxido férrico). Puesto que el RLF-II se va a operar en modo discontinuo, se vacía muy lentamente el reactor y el tanque de acondicionamiento y se rellenan con una carga del efluente anteriormente descrito, parcialmente oxidado y ya neutralizado. En este momento se inicia la recirculación entre ambos y el seguimiento del COD, y las concentraciones de aniones y cationes. El sistema automático de control de pH mantiene este parámetro dentro del intervalo de 6.5 a 7.5, mediante la adición (bomba peristáltica) en el tanque de acondicionamiento de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o NaOH según corresponda.

En la **figura 4.35 (a)** se muestra la mineralización del COD en el proceso de foto-Fenton (fase I) y en el RLF-II (fase II), además de la variación de las concentraciones de nitrógeno en forma de amonio, nitrato y nitrito a lo largo del tratamiento biológico. Como se ha comentado anteriormente, el 45% del COD inicial es mineralizado mediante foto-Fenton, mientras que en el RLF-II se biodegrada el 72% del COD de entrada al biorreactor (199 mg/L) en aproximadamente 8 días de tratamiento.



**Figura 4.35.** Tratamiento completo de las aguas residuales industriales conteniendo MFG mediante la combinación de los procesos foto-Fenton (Fase I, 20 mg/L Fe<sup>2+</sup>) y RLF-II (Fase II) en modo discontinuo. **(a).** Variación global del COD y de las concentraciones de MFG y nitrógeno en forma de amonio, nitrato y nitrito a lo largo del proceso biológico. **(b).** Variación de las concentraciones de ácidos carboxílicos durante el tratamiento biológico.

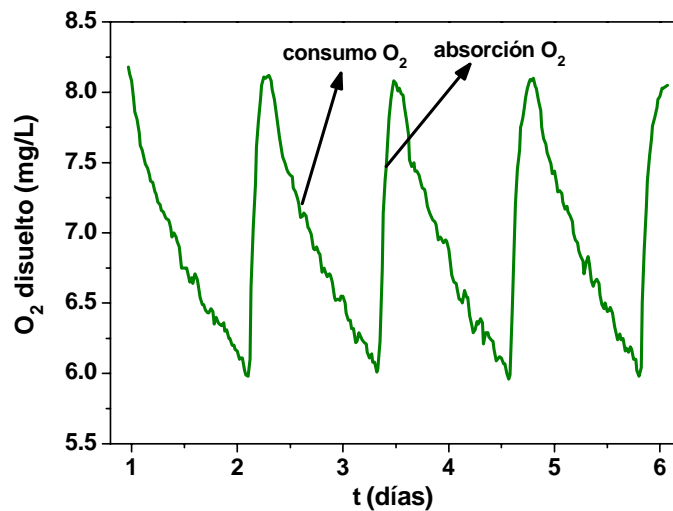
La diferencia observada entre el COD de salida del foto-Fenton (285 mg/L) y el medido en el interior del RLF-II una vez introducida la carga (199 mg/L, DQO = 642.7 mg/L) se pierde durante la neutralización al precipitar y/o ser adsorbido en el precipitado de especies férricas. En el RLF-II el COD se reduce hasta un valor de 58.2 mg/L (DQO = 213 mg/L) tras 8 días de tratamiento biológico (**figura 4.35 (a)**).

Por otro lado, y desde el punto de vista del proceso de nitrificación, el nitrógeno procedente del amonio va disminuyendo a lo largo del tratamiento biológico hasta eliminarse completamente, a la vez que las concentraciones de nitrógeno en forma de nitrato y nitrito van aumentando (**figura 4.35 (a)**). En definitiva, el balance de nitrógeno muestra que en el momento en que todo el amonio desaparece (14 días de tratamiento biológico), el 25% de éste se ha transformado en nitrato, el 41% en nitrito y el resto ha debido ser liberado a la atmósfera en forma  $N_2$ . Esto se traduce en que el proceso de nitrificación tiene lugar muy lentamente, hasta el punto en que se llega a detectar un elevado porcentaje de nitrito en disolución. Al igual que se detectó en el caso del tratamiento de la mezcla de plaguicidas en el RLF-I, la conformación del lecho fijo y la aireación del mismo a través de dos tubos con perforaciones, hace que la distribución de las burbujas de aire no sea homogénea, y que se creen caminos preferenciales a lo largo del reactor, dando lugar a zonas a las que prácticamente no llega aire (zonas en anoxia). De esta forma, parte del nitrógeno procedente del amonio (34% en este caso), no se llega a detectar como nitrato sino que éste sufre un proceso de denitrificación y se convierte rápidamente en nitrógeno molecular.

Este efecto de denitrificación se hace más evidente conforme aumenta el tiempo de tratamiento biológico, puesto que transcurridos 4 días más (18 días en total), el porcentaje de nitrito y nitrato medidos son del 27% cada uno con respecto al amonio inicial, lo cual conduce a un 46% de nitrógeno eliminado en forma de  $N_2$ . En este sentido, la disposición compacta de los soportes en el lecho unida a la mala homogenización de la mezcla en el RLF, pueden provocar que la concentración de oxígeno en disolución sea, en ocasiones, demasiado baja para favorecer la nitrificación. De esta forma se llega a la conclusión de que en ensayos posteriores será necesario mantener condiciones saturadas de oxígeno disuelto en el sistema para favorecer con una intensa aireación la correcta mezcla en el biorreactor y, en consecuencia, el proceso de nitrificación frente al de denitrificación.

Sin embargo, resulta interesante destacar que una vez que el proceso de nitrificación se haya completado (amonio eliminado), puede ser de interés disponer también en el biorreactor de zonas anaerobias en las que se lleve a cabo un determinado porcentaje de denitrificación, que permita reducir las concentración de nitrato en el caudal de salida.





**Figura 4.36.** Perfil de concentración de oxígeno disuelto en el reactor biológico (RLF-II), durante el tratamiento en discontinuo del efluente procedente del proceso de foto-Fenton.

A lo largo del tratamiento biológico se mide también la variación de la concentración de los ácidos carboxílicos generados durante la oxidación parcial del agua residual industrial conteniendo MFG, mediante foto-Fenton (**figura 4.35 (b)**). Al finalizar el proceso fotocatalítico se detectan en el efluente iones acetato, piruvato y oxalato ( $t = 0$  en la **figura 4.35 (b)**), todos ellos se degradan completamente en el RLF-II una vez transcurridos tres días de oxidación biológica. Además de estos iones también se detectan 6.9 mg/L de formiato que no se detectan al introducir la carga del efluente parcialmente tratado en el RLF-II. Esto se debe probablemente a que esta pequeña cantidad de ácido fórmico es consumida rápidamente por la biomasa adherida a los soportes de polipropileno durante los 30-45 minutos de homogenización del sistema.

Resulta importante mencionar que todas estas etapas de operación del RLF-II son monitorizadas mediante la adquisición automática de los valores de pH, temperatura y oxígeno disuelto cada minuto. Además, el sistema automático de control de oxígeno permite, al mantener este parámetro dentro de los límites de 6 a 8mg/L, la obtención del perfil característico de oxígeno disuelto durante el tratamiento biológico del efluente parcialmente tratado mediante foto-Fenton (**figura 4.36**).

Durante esta fase del tratamiento se observan claramente varios ciclos de dos etapas, consumo y absorción del oxígeno disuelto por parte de la biomasa. Es decir, cuando el valor del oxígeno disuelto llega hasta 8 mg/L, el aporte de aire mediante las

soplantes se para de forma que el consumo de oxígeno por parte de la biomasa hace que éste se reduzca hasta un mínimo de 6 mg/L. En ese momento el control automático de oxígeno acciona de nuevo las soplantes y comienza la etapa de absorción del oxígeno. Estos ciclos permiten calcular el coeficiente volumétrico de transferencia de materia ( $K_L a$ ) (**sección 3.6.3**). Para ello se utiliza el balance de materia con respecto al oxígeno en la fase líquida (**ecuación 4.5**).

$$\left( \frac{dC_L}{dt} \right) = K_L a (C_S - C_L) - x \cdot q_{O_2} \quad (4.5)$$

Donde  $dC_L/dt$  representa la acumulación de oxígeno en la fase líquida,  $K_L a (C_S - C_L)$  es la velocidad de transferencia de oxígeno del gas al líquido,  $C_S$  es la concentración de oxígeno en condiciones saturadas,  $C_L$  es la concentración de oxígeno en la fase líquida en el tiempo  $t$ ,  $x$  es la concentración de biomasa y  $q_{O_2}$  es el consumo específico de oxígeno. Puesto que en el reactor biológico de lecho fijo no es posible medir con fiabilidad la concentración de biomasa activa fijada sobre los soportes, sólo se puede determinar el consumo global de oxígeno para toda la concentración de biomasa presente en el lecho fijo ( $x \cdot q_{O_2}$ ).

Durante la etapa de consumo de oxígeno (**figura 4.36**), la aireación se detiene y la transferencia de oxígeno se hace nula ( $K_L a (C_S - C_L) = 0$ ), de esta forma, la representación de  $C_L$  con respecto al tiempo se ajusta a una línea recta que da un valor medio de  $x \cdot q_{O_2} = 1.67 \pm 0.02$  mg O<sub>2</sub>/L·h ( $R^2 = 0.980$ ), para dos ciclos consecutivos.

Por otro lado, durante la etapa de absorción de oxígeno por parte de la biomasa (**figura 4.36**), la representación de  $dC_L/dt + x \cdot q_{O_2}$  frente a  $C_L$ , se ajusta a una línea recta cuya tangente proporciona un valor medio de  $K_L a = 11.22 \pm 0.11$  h<sup>-1</sup> ( $R^2 = 0.990$ ). Este coeficiente volumétrico de transferencia de materia resulta ser inferior al que normalmente se calcula para biorreactores de lecho fluidizado con 1 vvm [Casas López y cols., 2006], lo cuales son ampliamente utilizados con distintos objetivos en tratamientos biológicos.

El bajo valor obtenido para  $K_L a$  en este sistema, pone de manifiesto una transferencia de oxígeno deficiente desde la fase gaseosa a la líquida, lo que justifica la

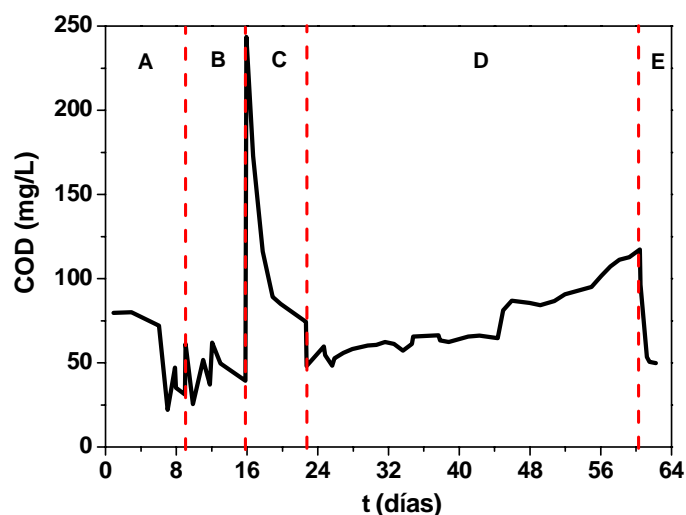
---

existencia de zonas anóxicas en el RLF-II, tal y como se ha observado a partir de los resultados obtenidos con respecto a los procesos de nitrificación y desnitrificación. Se espera, por tanto, que una mejora en el sistema de difusión del aire en el interior del biorreactor, así como el mantenimiento de condiciones saturadas respecto a la concentración de oxígeno disuelto, permitan incrementar la transferencia de oxígeno, favoreciendo así el predominio de la nitrificación en el sistema biológico.

#### **4.4.4 Combinación foto-Fenton y oxidación biológica aerobia en modo continuo. Determinación de la velocidad máxima de dilución y la capacidad máxima de tratamiento para aguas reales industriales**

Finalmente, la validación de la tecnología de combinación que se presenta en esta memoria, se lleva a cabo en modo continuo. Debido, fundamentalmente, a que la capacidad de tratamiento en el reactor biológico es mucho mayor que en el fotocatalítico, resulta imposible el funcionamiento en continuo de ambos sistemas. Para ello es necesario realizar previamente el tratamiento mediante foto-Fenton de varias cargas (operación discontinua) de las aguas residuales industriales conteniendo MFG estudiadas en secciones anteriores, con objeto de generar un volumen suficiente de efluente que se almacene en el tanque de neutralización y permita trabajar de forma continua en el biorreactor de lecho fijo. En este caso, y debido al gran volumen de efluente que se necesitaría para trabajar de forma continua en el RLF-II (270 L en estado estacionario), se decide llevar a cabo el tratamiento continuo del agua residual industrial parcialmente oxidada mediante foto-Fenton, en el RLF-I que requiere un volumen total en estado estacionario muy inferior al del RLF-II ( $V_R = 60$  L,  $V_L = 47$  L).

Esto supone que es necesario realizar de nuevo la puesta en marcha y acondicionamiento del RLF-I, puesto que la matriz del efluente que procederá del foto-Fenton será agua de mar. El procedimiento es análogo al empleado en el RLF-II. Se inocula, pues, el RLF-I esta vez con fangos activos salinos procedentes de la EDAR de la empresa farmacéutica de la que provienen las aguas residuales industriales, tal y como se hizo en el RLF-II. En la **figura 4.36**, se muestra la evolución del COD en las diferentes fases por las que pasa el RLF-I en esta etapa del tratamiento con fangos adaptados al medio salino.



**Figura 4.36.** Evolución del COD durante las diferentes operaciones llevadas a cabo en el reactor biológico de lecho fijo RLF-I para el tratamiento de las aguas residuales industriales.

La etapa denominada con la letra **A** en la **figura 4.36**, corresponde con la inoculación del RLF-I con 30 L de fangos activos procedentes de la EDAR de la empresa farmacéutica (cuba de decantación, COD = 158.5 mg/L y STS = 57 g/L, **tabla 4.30**), diluidos con 10 L del agua de mar empleada como agua de proceso en dicha empresa. A partir de este momento se mantiene la recirculación entre el tanque de acondicionamiento y el RLF-I durante aproximadamente siete días sin adición de otra fuente de carbono ni ninguna de las disoluciones que conforman el medio mineral. Transcurrido este período de tiempo los STS se reducen desde 0.80 g/L hasta 0.06 g/L, y el COD desciende a un valor mínimo de 22 mg/L. Entonces, y siguiendo el mismo procedimiento empleado en el RLF-II, se vuelve a inocular el reactor con unos 10 L más de fangos activos salinos frescos sobre los ya fijados en el sistema, con objeto de asegurar una elevada concentración de biomasa adherida a los soportes (volumen total 47 L). De nuevo se mantiene la recirculación entre el tanque de acondicionamiento y el RLF-I durante dos días más, al final de los cuales los STS se han reducido a unos 0.02 g/L y el COD hasta un valor de 31 mg/L.

La siguiente fase consiste en la adaptación y aumento de la concentración de la biomasa mediante su alimentación con el agua residual de entrada a la EDAR, y con el agua residual de salida de la EDAR (conteniendo MFG) parcialmente tratada mediante foto-Fenton. Con esto se pretende lograr no sólo una cantidad elevada de biomasa fijada

---

sobre los soportes de polipropileno, sino que además se trata de disponer de una población bacteriana muy resistente a cambios bruscos en las características del efluente a tratar y con una alta capacidad para degradar efluentes de biodegradabilidad variable (etapa **B** en la **figura 4.36**). En primer lugar se vacía muy lentamente el sistema y se añaden 45 L de agua de mar junto con 2 L del agua residual de entrada a la EDAR (COD = 1.6 g/L, **tabla 4.31**), se adicionan también las cantidades necesarias de las disoluciones que forman el medio mineral (**tabla 3.2**). Al día siguiente el COD desciende hasta 25.5 mg/L, con lo que se procede a añadir pequeñas cantidades de efluente parcialmente oxidado mediante foto-Fenton (COD = 279.5 mg/L). Se extraen, por tanto, 9.7 L del tanque de acondicionamiento que son sustituidos por el mismo volumen de efluente parcialmente tratado mediante foto-Fenton (COD<sub>inicial</sub> = 57.7 mg/L), al día siguiente la medida de COD muestra un descenso de este parámetro hasta 37 mg/L. Por último, se adicionan 13 L del mismo efluente pre-tratado mediante foto-Fenton junto con 6 L de agua de mar, y se mantiene la recirculación en el sistema biológico durante tres días, al cabo de los cuales el COD se reduce hasta 39.3 mg/L.

A partir de este momento se puede considerar que el RLF-I se encuentra en condiciones óptimas para tratar completamente el efluente procedente del proceso de foto-Fenton (20 mg/L Fe<sup>2+</sup>). Antes de realizar el tratamiento en modo continuo, se adiciona una carga de este efluente para comprobar el tiempo de tratamiento necesario para reducir el COD a su valor mínimo en este RLF-I, ya que el volumen de biorreactor ocupado por soportes Pall® Ring es inferior al del RLF-II. Esta etapa se denomina con la letra **C** en la **figura 4.36**. Este efluente una vez neutralizado presenta un valor de COD de 255.7 mg/L (DQO = 532.5 mg/L), y sus características respecto a las concentraciones de los iones se muestran en la **tabla 4.33**.

Finalmente el COD en el RLF-I desciende desde 243.5 mg/L hasta 48.2 mg/L tras siete días de tratamiento biológico, lo cual se corresponde totalmente con los resultados obtenidos en el RLF-II para el tratamiento completo en modo discontinuo, de un efluente con prácticamente las mismas características.

Por último, se llega a la etapa **D** de la **figura 4.36**. En esta fase se lleva a cabo la oxidación previa mediante foto-Fenton de una elevada cantidad de agua residual conteniendo MFG, que es almacenada en el tanque de neutralización, desde el cual se produce la alimentación en continuo al RLF-I. Una vez que el sistema se encuentra en

estado estacionario, el mismo caudal de entrada es el que sale, ya tratado, del RLF-I hacia el decantador.

**Tabla 4.33.** Análisis de las concentraciones de cationes y aniones del efluente parcialmente tratado mediante foto-Fenton

Na <sup>+</sup> (g/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (g/L)	Ca <sup>2+</sup> (g/L)	Cl <sup>-</sup> (g/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g/L)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (g/L)
10.1	247.6	416.0	1.1	1.1	20.3	12.4	0	4.3	0

**Tabla 4.34.** Análisis de las concentraciones de cationes y aniones del efluente parcialmente tratado mediante foto-Fenton (alimentación continua al RLF-I)

Na <sup>+</sup> (g/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (g/L)	Ca <sup>2+</sup> (g/L)	Cl <sup>-</sup> (g/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g/L)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (g/L)
9.8	246.4	405.0	1.1	1.2	18.1	0	0	4.2	0

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la operación del sistema en modo discontinuo (1.67 g COD/día tratados durante la etapa **C** de la **figura 4.36**), se procede a la preparación de unos 570 L de la mezcla de aguas residuales industriales y MFG, parcialmente tratada mediante foto-Fenton con objeto de tener suficiente volumen de efluente para la operación en continuo del biorreactor (20 mg/L de Fe<sup>2+</sup>, fueron necesarias hasta 8 cargas del fotorreactor). En todos los casos el proceso de foto-Fenton se detiene en el momento en que dicha mezcla se considera biodegradable (MFG completamente eliminado y alcanzado 50% de mineralización). Este volumen de efluente se va almacenando en el tanque de neutralización, donde el pH se ajusta a un valor próximo a 7. Los valores de COD correspondientes a los efluentes obtenidos en las 8 cargas del fotorreactor, están comprendidos entre 220 mg/L y 260 mg/L. Las concentraciones medias de los iones presentes en dichos efluentes se recogen en la **tabla 4.34**.

Llegados a este punto del proceso comienza la adición continua de la mezcla parcialmente oxidada al tanque de acondicionamiento por la acción de una bomba peristáltica. Mientras tanto, la recirculación entre el tanque de acondicionamiento y el RLF-I se mantiene, de forma que al alcanzarse el estado estacionario sale del RLF-I hacia el decantador un caudal igual al de entrada. El pH se controla mediante adición

---

manual de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $\text{NaOH}$ . En el decantador se separan por precipitación al fondo del mismo, los posibles sólidos en suspensión que haya podido arrastrar el efluente a la salida del RLF-I.

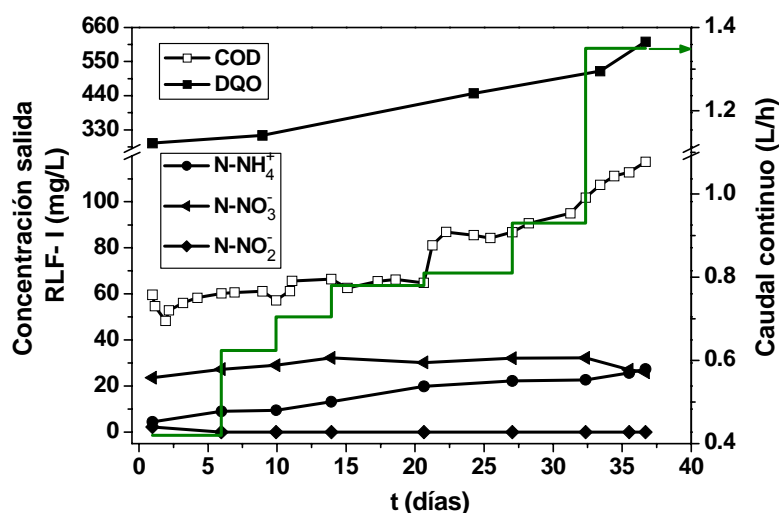
El caudal de alimentación continua desde el tanque de neutralización al tanque de acondicionamiento se ha variado desde 0.42 L/h (tiempo de residencia hidráulico,  $t_R = 112$  h) hasta 1.35 L/h ( $t_R = 35$  h), con objeto de determinar la capacidad máxima de tratamiento del biorreactor para este tipo de aguas residuales. El tratamiento en el RLF-I en modo continuo se inicia con 0.42 L/h porque supone una carga orgánica exactamente igual a la que el sistema es capaz de tratar en un día cuando opera en modo discontinuo, 1.67 g COD/día. A partir de ahí, los incrementos en el caudal de alimentación se han realizado de acuerdo con las especificaciones técnicas de la bomba peristáltica empleada.

La operación en modo continuo del sistema biológico se ha mantenido durante algo más de 36 días, en los que cada caudal ensayado se ha mantenido al menos hasta que se ha reemplazado como mínimo una vez el volumen total del sistema (tanque de acondicionamiento y RLF-I, 47 L) para los caudales más bajos (0.42 L/h hasta 0.71 L/h), y dos veces para los caudales desde 0.78 L/h hasta 1.35 L/h.

En la **figura 4.37** se muestran los cambios realizados en el flujo de alimentación al sistema, así como la evolución del COD, la DQO y las concentraciones de nitrógeno en forma de amonio, nitrato y nitrito, detectados en el efluente de salida del RLF-I.

Durante los primeros 21 días de operación en continuo, el COD del efluente de salida tomado del decantador estuvo comprendido entre 48.3 mg/L y 64.8 mg/L. Sin embargo, al incrementar el caudal de alimentación a 0.81 L/h, el COD aumenta bruscamente hasta un valor de 81.1 mg/L, aunque vuelve a mantenerse relativamente constante entre 85.5 mg/L y 95.1 mg/L durante aproximadamente 11 días y a pesar de volver a incrementar el caudal de alimentación hasta 0.93 L/h transcurridos 7 días. Una vez sustituido dos veces el volumen total del sistema biológico, se vuelve a aumentar el caudal de alimentación hasta 1.35 L/h, observándose un ascenso continuado del COD a lo largo de los cinco días que se mantiene este flujo, hasta llegar a un máximo de 117.4 mg/L. Este último aumento de COD tan significativo y continuado en el tiempo

puede considerarse como un claro identificador de la capacidad máxima de tratamiento del sistema biológico para estas aguas residuales en particular.



**Figura 4.37.** Operación en continuo del RLF-I para la degradación completa de aguas residuales industriales conteniendo MFG, parcialmente tratadas mediante foto-Fenton (20 mg/L Fe<sup>2+</sup>).

Por otro lado, el primer incremento de COD detectado cuando sólo se había duplicado el caudal de alimentación con respecto al inicial, puede ser debido a un incremento de este parámetro en las aguas residuales industriales previamente a su oxidación parcial mediante foto-Fenton, además de a un más que probable descenso en el porcentaje de biodegradabilidad de dicho efluente con respecto al empleado en ensayos fotocatalíticos anteriores. Debido a esto, se observa un aumento en el COD del efluente a la salida del RLF-I, aunque éste se mantiene relativamente constante durante unos 11 días.

Si consideramos, por tanto, un caudal máximo de alimentación de aproximadamente 1.0 L/h, el tiempo de residencia hidráulico del efluente parcialmente tratado mediante foto-Fenton en el interior del sistema biológico y bajo unas condiciones óptimas de biodegradabilidad, será de 47 horas hasta su degradación a un COD mínimo de alrededor de 50 mg/L. En cuanto a la DQO, se observa un comportamiento siempre paralelo al del COD.

En este reactor biológico, y a diferencia del RLF-II, no se dispone de ningún sistema automático de control de oxígeno disuelto, temperatura o pH, por lo que se



---

dispone de una soplante que suministra aire de forma continua al RLF-I, manteniendo el oxígeno disuelto en condiciones de saturación en su interior. De esta forma se ha logrado que el proceso de nitrificación funcione correctamente en este sistema, tal y como se muestra en la **figura 4.37**. Durante todo el tratamiento biológico en continuo, se observan valores de nitrógeno procedente del amonio nunca superior a 22 mg/L (dentro de los límites legales para vertido de aguas), excepto cuando se alcanza la capacidad máxima de tratamiento del sistema, en el que la concentración de nitrógeno procedente del amonio llega hasta 27 mg/L, lo cual es indicativo de un proceso de nitrificación incompleto. Sin embargo, la concentración de nitrógeno en forma de nitrito a la salida del RLF-I es siempre cero, aunque si continuara el aumento del caudal de alimentación en continuo, probablemente llegaría un momento en que se detectaría nitrito en el efluente tratado (nitrificación incompleta). Por otro lado, la concentración de nitrógeno en forma de nitrato permanece prácticamente constante alrededor de 30 mg/L durante todo el tratamiento biológico. Como ya se ha comentado en apartados anteriores, esto se debe a la existencia de zonas anaerobias en el reactor del lecho fijo, que aparecen como consecuencia de los caminos preferenciales que siguen las burbujas de aire a lo largo del mismo. En este caso, resulta favorable para el tratamiento biológico que existan zonas del RLF-I en las que se lleve a cabo procesos de denitrificación, puesto que esto permite obtener un efluente tratado con una muy baja concentración de nitrato, con el consiguiente incremento en la calidad de dicho efluente y del sistema biológico en sí.

Además de estos iones, las aguas residuales industriales parcialmente oxidadas mediante foto-Fenton, presentan también una concentración media de iones oxalato, formiato y acetato, de 31.5 mg/L, 20.0 mg/L y 95.1 mg/L, respectivamente. Sin embargo, ninguno de estos ácidos carboxílicos es detectado en el caudal de salida del RLF-I cuando éste es operado en modo continuo.

Teniendo en cuenta estos resultados se puede concluir que la capacidad máxima de tratamiento del sistema biológico por unidad de volumen del RLF-I ocupado por soportes de polipropileno (Pall® Ring), es de 8.5 mg COD/h·L Pall® Ring. Esto se traduce en una velocidad máxima de dilución de  $0.017 \text{ h}^{-1}$ , considerando un caudal máximo de alimentación de 1.0 L/h. Estos valores son inferiores incluso a los obtenidos para este mismo sistema biológico en el tratamiento de la mezcla de plaguicidas en modo continuo (**sección 4.3.2**). En este caso, y puesto que se trata de un agua residual industrial muy compleja que además presenta una matriz basada en agua de mar, resulta razonable que

se obtenga una capacidad máxima de tratamiento y una velocidad máxima de dilución más bajas. De nuevo queda demostrado que la principal ventaja de los reactores biológicos de lecho fijo reside en su mayor resistencia frente a cambios en las características del efluente a tratar. La mejora en la capacidad máxima de tratamiento para el RLF-I pasa por incrementar el volumen del reactor, así como el ocupado por los soportes, y con ello, la concentración de biomasa fijada sobre los mismos.

Al finalizar esta fase del ensayo, y puesto que durante la operación del sistema biológico en continuo se ha aumentado la concentración de COD en el RLF-I hasta valores muy elevados (COD = 117.4 mg/L), finalmente se lleva a cabo una etapa de reducción de COD mediante el mantenimiento de la recirculación entre el tanque de acondicionamiento y el RLF-I en modo discontinuo sin adición de carga orgánica, con lo que se pretende darle tiempo a la biomasa para que consuma el carbono que permanece en disolución en el sistema y acabe con la saturación del sistema (etapa **E** de la **figura 4.36**). De esta forma se alcanza un COD mínimo de 49.9 mg/L en algo más de dos días de tratamiento.

#### ***4.4.5 Aplicación práctica de la tecnología desarrollada a escala planta de demostración***

Los objetivos marcados al inicio de esta tesis doctoral se han completado satisfactoriamente, consiguiéndose que la combinación de procesos de oxidación avanzada, en este caso foto-Fenton, y un sistema biológico de lecho fijo (colonizado con fangos activos), permita el tratamiento de diferentes aguas residuales complejas. La correcta aplicación de los procedimientos desarrollados se ha demostrado durante este trabajo, en el tratamiento de una mezcla de plaguicidas comúnmente empleados en la agricultura intensiva de la provincia de Almería, y en el tratamiento de un agua residual industrial con elevado contenido en sales procedente de una empresa farmacéutica, conteniendo un compuesto no biodegradable ( $\alpha$ -metilfenilglicina).

Cabe destacar que los resultados obtenidos en esta última fase de la tesis doctoral, correspondientes al tratamiento de un agua residual industrial real, han sido empleados para el diseño, construcción y posterior ensayo de una planta de demostración concebida para el tratamiento de estas aguas residuales a escala pre-industrial. Esta planta de demostración ha sido desarrollada en el marco del proyecto europeo CADOX: "A Coupled Advanced Oxidation-Biological Process for recycling of

---

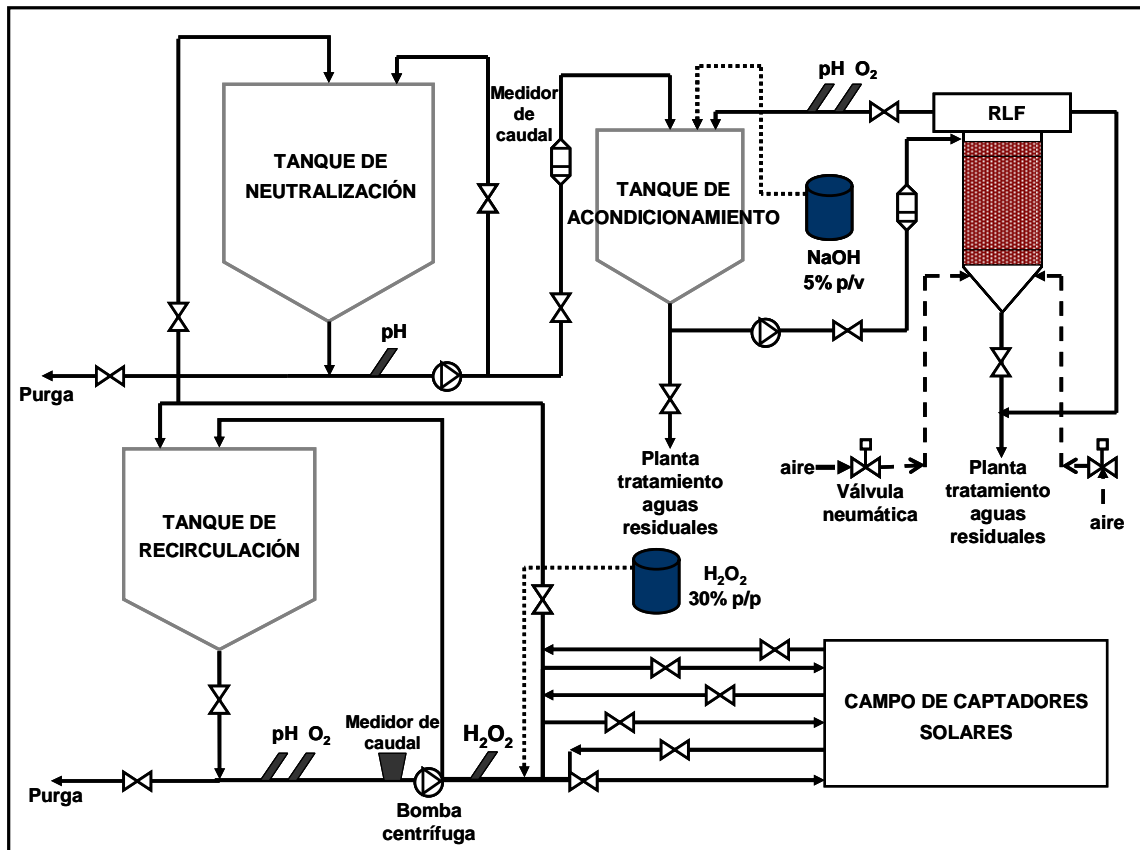
industrial wastewater containing persistent organic contaminants” (<http://www.psa.es/webeng/projects/cadox/index.html>) que ha sido financiado por la Unión Europea dentro del 5º Programa Marco (contrato nº: EVK1-CT-2002-00122, febrero 2003 a junio 2006) y coordinado por la Plataforma Solar de Almería. La planta fue construida en las propias instalaciones de la empresa que genera esta agua residual, DSM DERETIL, utilizándose los resultados contenidos en la **sección 4.4.4** para su diseño. Esta tarea del proyecto fue desarrollada conjuntamente por todos los socios del mismo, pero principalmente por las empresas ECOSYSTEM Environmental Services S.A. (diseño de la planta, España), AoSol (diseño y montaje de los captadores solares para la planta de foto-Fenton, Portugal), Trailgaz (diseño y construcción de un sistema de ozonización que se pretendía comparar con el tratamiento mediante foto-Fenton, Francia) y DSM DERETIL (España). El resto de socios que conforman el consorcio son: la Universidad Autónoma de Barcelona, el Instituto Nacional de Engenharia e Tecnología Industrial (INETI, Portugal), Janssen Pharmaceutica (Bélgica) y, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL, Suiza).

En la **figura 4.38** se muestra un diagrama de flujo de la planta de demostración donde se especifica también la posición de la instrumentación instalada en esta planta, como son las sondas de pH y oxígeno disuelto tanto en el fotorreactor como en el sistema biológico, así como una sonda de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la tubería de salida del campo de captadores solares.

Esta planta de demostración contempla la combinación entre el proceso de foto-Fenton y el RLF, disponiendo de una capacidad máxima de tratamiento diaria de 4 m<sup>3</sup>. El reactor fotocatalítico consiste en un tanque de recirculación cónico de 3000 L de volumen total, una bomba centrífuga (caudal de recirculación de 11 m<sup>3</sup>/h) y un campo de captadores solares de 100 m<sup>2</sup> de superficie, formado a su vez por tres filas de Captadores parabólicos compuestos (CPC), especialmente desarrollados para aplicaciones de foto-Fenton. Cada fila consta de 15 módulos de CPC montados en una estructura de aluminio con una inclinación de 37°. El volumen iluminado en el sistema es de 1260 L (**figura 4.39**).

El reactor biológico es un reactor de lecho fijo plano de 1000 L de volumen, lleno de soportes Pall®Ring de polipropileno que ocupan un volumen de 700 L y que están colonizados por fangos activos procedentes de la EDAR de la empresa farmacéutica

DSM DERETIL. El sistema biológico está formado además, por un tanque de neutralización cónico de 5000 L y un tanque de acondicionamiento cónico de 2000 L de volumen total. El caudal de recirculación fijado entre el tanque de acondicionamiento y RLF es de  $1.2 \text{ m}^3/\text{h}$  (figura 4.40).



**Figura 4.38.** Diagrama de flujo de la planta de demostración construida en la empresa farmacéutica DSM DERETIL.



**Figura 4.39.** Fotografía del tanque de recirculación correspondiente al reactor fotocatalítico (arriba) y vista del campo de captadores solares durante un experimento de foto-Fenton (abajo).

En el diagrama de la **figura 4.38**, se puede observar la existencia de sistemas automáticos de control de pH en el sistema biológico y de peróxido de hidrógeno en el reactor fotoquímico. Puesto que el control de pH en el biorreactor normalmente se debe realizar en el sentido de evitar el descenso del mismo durante la degradación biológica de la carga orgánica, se ha instalado una bomba peristáltica para la dosificación automática de NaOH (5% p/v). Por otro lado, el control automático de  $H_2O_2$  en el tratamiento mediante foto-Fenton, permite evitar que éste descienda por debajo del límite requerido en un momento determinado del tratamiento. La adición de este reactivo se lleva a cabo también a través de una bomba peristáltica. Sin embargo, y teniendo en cuenta los resultados obtenidos a partir de los experimentos en la planta piloto (**secciones 4.4.3 y 4.4.4**), se decide no realizar un control automático sobre el oxígeno disuelto en el RLF,

sino que se mantiene un aporte continuo de aire gracias a las soplantes para asegurar que el interior del biorreactor se encuentre en condiciones de saturación de oxígeno disuelto durante todo el tratamiento.



**Figura 4.40.** Fotografías del sistema de tratamiento biológico aerobio. En la fotografía de arriba se muestra el tanque de acondicionamiento (izquierda) y RLF (derecha). En la fotografía de abajo se muestra el tanque de neutralización.

Los resultados obtenidos a partir de los ensayos realizados en esta planta de demostración para llevar a cabo el tratamiento de las aguas residuales industriales de DSM DERETIL conteniendo el contaminante MFG, han sido publicados recientemente en revistas internacionales [Malato y cols., 2007; Oller y cols., 2007]. Es necesario remarcar

que esta planta ha sido el corolario final del Proyecto de la Unión Europea “CADOX”, dónde se ha visto reflejado el desarrollo tecnológico alcanzado por la colaboración de nueve instituciones de diferentes países europeos. Esta tesis doctoral se encuadra en este proyecto, además de en el proyecto del Plan Nacional I+D+i “FOTODETOX” (<http://www.psa.es/webesp/projects/fotodetox/index.html>), tal y como se comenta al inicio de este trabajo. En ambos casos, los objetivos alcanzados en esta tesis han sido una aportación muy importante para la consecución de las tareas y objetivos planteados en estos proyectos.





## CONCLUSIONES

---



## 5 CONCLUSIONES

A partir de la discusión de los resultados obtenidos en esta tesis doctoral y teniendo en cuenta sus objetivos, se pueden enumerar las siguientes conclusiones:

1. Se ha demostrado que la utilización de métodos estandarizados de determinación de toxicidad no es suficiente para evaluar el efecto que pueda tener un vertido de plaguicidas sobre una EDAR. Un método muy conocido, como es el basado en la inhibición de la bioluminiscencia emitida por la bacteria marina *Vibrio fischeri* resulta en una elevada toxicidad por parte de los plaguicidas, mientras que otro método muy utilizado como es la respirometría (inhibición sobre fangos activos de EDAR), muestra la inocuidad de estos contaminantes. Por tanto, se recomienda completar los análisis de toxicidad anteriores con ensayos de biodegradabilidad, tales como el de Zahn-Wellens, con objeto de conocer fiablemente la respuesta de una EDAR ante un vertido de agua conteniendo plaguicidas u otros contaminantes procedentes de la industria. De hecho, la aplicación del método de Zahn-Wellens ha demostrado la no biodegradabilidad de los plaguicidas ensayados, justificando así su tratamiento mediante Procesos de Oxidación avanzada.

2. El proceso de foto-Fenton resulta más eficiente que la reacción de Fenton y la fotocatalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  en términos de tiempo de tratamiento para la completa degradación de los contaminantes y para su mineralización, tanto para los plaguicidas tratados de forma individual como para el caso del tratamiento de la mezcla de éstos.
3. Un aumento en la concentración de catalizador en el proceso foto-Fenton de 20 mg/L a 55 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ , no disminuye significativamente el tiempo de tratamiento y aumenta el consumo de peróxido de hidrógeno. Por tanto, se selecciona el método de foto-Fenton con 20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$  para los experimentos de combinación de fotocatalisis y oxidación biológica.
4. En los estudios toxicológicos basados en la determinación del porcentaje de inhibición tanto para *Vibrio fischeri* como para fangos activos de cada uno de los plaguicidas degradados mediante foto-Fenton (20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ ), se muestra la no toxicidad de los intermedios de reacción del dimetoato y el pirimetanil. Sin embargo, el resto de plaguicidas (carbamatos) presentan un incremento de toxicidad tras su completa eliminación debido a la generación de ciertos productos de degradación como son las alquil-aminas. En este caso se concluye que el tratamiento debe prolongarse hasta la completa mineralización de esos intermedios tóxicos.
5. La evolución de la toxicidad y del EOM durante el tratamiento de la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton, muestra en qué momentos del tratamiento es más lógico llevar a cabo ensayos de biodegradabilidad (Zahn-Wellens). Estos análisis deben realizarse siempre una vez lograda la completa eliminación de todos los plaguicidas (no biodegradables) y con el fin de acotar el intervalo de COD a partir del cual la mezcla puede considerarse biodegradable. En este caso, esto se logra al alcanzar un porcentaje de mineralización  $\geq 20\%$ , lo que se corresponde con un porcentaje de eliminación de DQO  $\geq 60\%$  (consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2 \geq 6.5 \text{ mM}$ ). Estos datos permitirían diseñar correctamente una planta fotocatalítica para el tratamiento parcial del agua hasta alcanzar la calidad (valor de COD y DQO) marcada por estos ensayos, conociendo además las necesidades de consumo de reactivo (Fe y  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

- 
6. La oxidación parcial mediante foto-Fenton de los plaguicidas permite mejorar la biodegradabilidad de los mismos, de forma que se hace posible la combinación de este POA con un posterior tratamiento biológico. Esta tesis presenta una metodología que permite optimizar esta combinación, siempre más económica que el tratamiento únicamente mediante foto-Fenton.
  7. El tratamiento biológico llevado a cabo en un reactor de lecho fijo colonizado con fangos activos de una EDAR puede operarse en modo discontinuo y continuo con una eficiencia global superior al 90% de eliminación del COD, y presentando una capacidad máxima de tratamiento de 16 mg COD/h·L Pall®Ring para la mezcla de plaguicidas parcialmente tratada mediante foto-Fenton. Esto se traduce en una velocidad máxima de dilución de  $0.037 \text{ h}^{-1}$ , considerando un caudal máximo de alimentación en continuo al biorreactor de 2.2 L/h.
  8. La metodología desarrollada para el tratamiento plaguicidas y que permite conocer la mejor combinación entre el proceso de foto-Fenton y la biodegradación aerobia, se ha aplicado satisfactoriamente al tratamiento de unas aguas residuales industriales salinas ( $\text{NH}_4^+ = 0\text{-}40 \text{ mg/L}$ ,  $\text{NO}_2^- = 0\text{-}20 \text{ mg/L}$ ,  $\text{NO}_3^- = 200\text{-}600 \text{ mg/L}$ , Nitrógeno total = 100-250 mg/L, DQO = 200-400 mg/L, COD = 100-200 mg/L, P = 1-5 mg/L y sólidos totales en suspensión (STS) = 20-100 mg/L, en una matriz de agua de mar) conteniendo un compuesto no biodegradable ( $\alpha$ -metilfenilglicina, MFG).
  9. En la degradación y mineralización de la MFG mediante foto-Fenton, la velocidad de eliminación de COD desciende un 35% al aumentar la salinidad desde agua pura hasta agua conteniendo 35 g/L de NaCl. Además, cuando la MFG se encuentra formando parte de un agua residual industrial salina, la eficiencia de su tratamiento mediante foto-Fenton se ve reducida en un factor de ocho respecto al uso de agua destilada.
  10. El análisis de la biodegradabilidad (Zahn-Wellens) de las muestras durante el proceso de foto-Fenton, establece el intervalo de COD más adecuado para llevar a cabo la combinación de los procesos químico y biológico cuando éste haya sido mineralizado en un 50%, lo que se corresponde con un porcentaje de eliminación de DQO  $\geq 60\%$  (degradación completa de la MFG y consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2 \geq 60 \text{ mM}$ ).
-

11. Se ha comprobado la elevada eficiencia del reactor biológico de lecho fijo tanto en modo discontinuo como continuo, así como la alta resistencia que presenta la disposición de la biomasa en biopelículas sobre soportes de polipropileno, frente a cambios bruscos en las características del efluente a tratar. La capacidad máxima de tratamiento obtenida para la degradación biológica de las aguas residuales industriales conteniendo MFG en el RLF-I es de 8.5 mg COD/h·L Pall®Ring. Esto se traduce en una velocidad máxima de dilución de  $0.017 \text{ h}^{-1}$ , considerando un caudal máximo de alimentación en continuo de 1.0 L/h. La eficiencia global obtenida es del 90% de eliminación del COD.
  
12. En esta Tesis se ha desarrollado una metodología para permitir que aguas conteniendo contaminantes tóxicos o no biodegradables puedan ser parcialmente tratadas mediante un POA y posteriormente verterse en una EDAR (disponibles en todo el territorio de la UE). Además, se propone que ese POA sea el de foto-Fenton, en el que los fotones necesarios son aportados con radiación solar en fotorreactores específicamente diseñados para ello. En todo caso, la metodología propuesta sería aplicable a la utilización como pre-tratamiento de cualquier otro POA, si las condiciones de contorno así lo exigen.

## NOMENCLATURA

---





---

## 6 NOMENCLATURA

APHA	American Standard Methods for the examination of Water and Waste Water
$A_r$	Superficie de captadores iluminada
$C_0$	Concentración inicial del contaminante (mg/L)
CAAT	2-cloro-4,6-diamino-s-triazina
CASI	Cooperativa Agrícola de San Isidro
CE	Comunidad Europea (EEC, European Economic Community)
COD	Carbono Orgánico Disuelto
COEXPAL	Asociación de Cosecheros Exportadores Hortofrutícolas de Almería
CI	Cromatografía iónica
CIT	Carbono Inorgánico Total
CT	Carbono Total
CPC	Captadores Parabólicos Compuestos
$DBO_5$	Demanda Biológica de Oxígeno
DCP	Diclorofenol
DDT	Dicloro-difenil-tricloroetano

DQO	Demanda Química de Oxígeno
$e_{BC}^-$	Electrón de la banda de conducción
EC <sub>50</sub>	Effective Concentration (Concentración Efectiva" (mg/L)). Concentración de Contaminante que inhibe el 50 % del factor de respuesta del organismo bioensayado
EDAR	Estación Depuradora de Aguas Residuales
E <sub>G</sub>	Energía de activación entre la banda de valencia y la de conducción
EOM	Estado de Oxidación Media (AOS, Average Oxidation State)
EEUU	Estados Unidos
EPA	Environmental Protection Agency de EEUU
EPFL	Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne
EQS	Environmental Quality Standards (estándares de calidad ambiental)
FAD	Flavin adenin dinucleótido
FC	Factor de concentración
FMN	Riboflavínfosfato reducido
$h_{BV}^+$	Hueco de la banda de valencia
HCB	Hexaclorobenceno
HEDP	1-hidroxietano-1,1-difosfónico
HPLC-UV:	High Performance Liquid Chromatography – Ultraviolet Detector (cromatografía líquida de alta resolución con un detector de espectrofotometría ultravioleta-visible)
Ht	Porcentaje de inhibición sobre la actividad de la bacteria bioluminiscence <i>Vibrio fischeri</i>
I	Intensidad de la radiación (W/m <sup>2</sup> )
$I_{Tt}$	Intensidad de luminiscencia de la muestra de ensayo tras el tiempo de exposición de 30 minutos
INETI	Instituto Nacional de Engenharia e Tecnología Industrial
IPPC	Integration Prevention Pollution and Control
ISO	International Organization for Standardization
$k_{ap}$	Constante de velocidad aparente de pseudo-primer orden correspondiente a la degradación del contaminante (min <sup>-1</sup> )
$k_{COD,ap}$	Constante de velocidad aparente de pseudo-primer orden correspondiente a la mineralización (min <sup>-1</sup> )

---

---

LC <sub>50</sub>	Lethal Concentration. Concentración de contaminante requerida para matar el 50 % de los organismos bioensayados (mg/L)
LD <sub>50</sub>	Lethal Dose. Dosis requerida para matar el 50 % de los organismos bioensayados (mg/L)
O <sub>2</sub> <sup>•</sup>	Radical Superóxido
OCED	Organización para la cooperación económica y el desarrollo
<sup>•</sup> OH	Radical hidroxilo
OUR	Oxygen Uptake Rate
MFG	$\alpha$ -metilfenilglicina
MVK	Metil vinil cetona
NDIR	Detector de infrarrojos no dispersivo
COP	Contaminantes orgánicos persistentes (POP, persistent organic pollutant)
PCP	Pentaclorofenol
PPOA	Procesos de Oxidación Avanzada
PS	Priority Substances (Sustancias prioritarias para la UE)
PSA	Plataforma Solar de Almería
PTFE	Politetrafluoroetileno
r	Velocidad de reacción (mg/L·min)
r <sub>0</sub>	Velocidad inicial de reacción (mg/L·min)
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical Substances
REDOX	Potencial Redox
RLF-I y II	Reactores biológicos de lecho fijo I y II
RLU	Unidades relativas de luz
t	Tiempo experimental (min)
t <sub>n</sub>	Tiempo experimental de muestreo (min)
t <sub>R</sub>	Tiempo de retención (min)
t <sub>30W</sub>	Tiempo de iluminación normalizado a una radiación constante de 30 WUV/m <sup>2</sup> (min)
TCM	Tetraclorometano
STS	Sólidos Totales en Suspensión (TSS, Total Suspended Solids)
UE	Unión Europea
UV	Ultravioleta

---

$UV_G$	Radiación Ultravioleta Global ( $W/m^2$ )
$\bar{UV}_{G,n}$	Promedio de la radiación incidente en la superficie del colector en ( $W/m^2$ )
$V_i$	Volumen iluminado del reactor (L)
$V_t$	Volumen total del reactor (L)
WFD	Water Framework Directive (Directiva Marco del agua de la UE)
WHO	World Health Organisation (Organización mundial de la salud)
$\lambda$	Longitud de onda
$\tau$	Efecto inhibitorio de la toxicidad expresado en términos de la relación entre la pérdida de emisión de luz natural y la emitida, durante un periodo de exposición, para una determinada concentración de sustancia tóxica.

PUBLICACIONES EN REVISTAS  
INTERNACIONALES

---



## 7 PUBLICACIONES EN REVISTAS CIENTÍFICAS INTERNACIONALES

Los resultados de la investigación presentada en esta memoria de tesis doctoral se han plasmado en siete artículos publicados en diferentes revistas científicas internacionales, como se detalla a continuación (ordenados por índice de impacto):

- Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J.A., Maldonado M.I., Gassó R. (2007). **Detoxification of wastewater containing five common pesticides by solar AOPs-biological coupled system.** *Catalysis Today*, 129, 69-78. Índice de impacto (2006): 2.148 (8ª de 110 en Ing. Química).
- Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J.A., Gernjak W., Maldonado M.I., Pérez-Estrada L.A., Pulgarín C. (2007). **A combined solar photocatalytic-biological field system for the mineralization of an industrial pollutant at pilot scale.** *Catalysis Today*, 122, 150-159. Índice de impacto (2006): 2.148 (8ª de 110 en Ing. Química).

- Oller I., Gernjak W., Maldonado M.I., Pérez-Estrada L.A., Sánchez-Pérez J.A., Malato S. (2006). **Solar photocatalytic degradation of some hazardous water-soluble pesticides at pilot-plant scale.** *Journal of Hazardous Materials*, B138, 507-517. Índice de impacto (2006): 1.855 (39ª de 144 en Ciencias Medioambientales).
- Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J.A., Maldonado M.I., Gernjak W., Pérez-Estrada L.A., Muñoz J.A., Ramos C., Pulgarín C. (2007). **Pre-Industrial-Scale Combined Solar Photo-Fenton and Immobilised Biomass Activated-Sludge Bio-treatment.** *Industrial Engineering Chemical Research*, 46, 7467-7475. Índice de impacto (2006): 1.518 (23ª de 110 en Ing. Química).
- Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J.A., Maldonado M.I., Gernjak W., Pérez-Estrada L.A. (2007). **Advanced oxidation process-biological system for wastewater containing a recalcitrant pollutant.** *Water Science & Technology*, 55 (12), 229-235. Índice de impacto (2005, no indexada en 2006): 0.875 (19ª de 37 en Ingeniería Medioambiental).
- Oller I., Gernjak W., Maldonado M.I., Fernández-Ibáñez P., Blanco J., Sánchez-Pérez J.A., Malato S. (2005). **Degradation of the insecticide dimethoate by solar photocatalysis at pilot plant scale.** *Environmental Chemistry Letters*, 3, 118-121. Índice de impacto (2006): 0.814 (98ª de 144 en Ciencias Medioambientales).
- Oller I., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I., Pérez-Estrada L., Gernjak W., Pulgarín C., Passarinho P.C., Malato S. (2007). **Solar heterogeneous and homogeneous photocatalysis as a pre-treatment option for biotreatment.** *Research and Chemical Intermediates*, 33, (3-5), 407-420. Índice de impacto (2006): 0.555 (90ª de 124 en Química, multidisciplinar).



## BIBLIOGRAFÍA

---



## 8 BIBLIOGRAFÍA

Adams C.D., Kuzhikannil J.J. (2000). Effects of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> preoxidation on the aerobic biodegradability of quaternary amine surfactants. *Water Research*, 34, 668-672.

Adams C.D., Spitzer S., Cowan R.M. (1996). Biodegradation of non-ionic surfactants and effects of oxidative pre-treatment. *Journal of Environmental Engineering*, 122 (6), 477-483.

Adams C.D., Scanlon P.A., Secrist N.D. (1994). Oxidation and biodegradability enhancement of 1,4-Dioxane using hydrogen peroxide and ozone. *Environmental Science and Technology*, 28 (11), 1812-1818.

Agüera A., Almansa E., Tejedor A., Fernández Alba A.R., Malato S., Maldonado M.I. (2000). Photocatalytic pilot scale degradation study of pyrimethanil and of its main degradation products in waters by means of solid-phase extraction followed by gas and liquid chromatography with mass spectrometry detection. *Environmental Science and Technology*, 34, 1563-1571.

Alexander, M. (1994). Biodegradation and Bioremediation. *Academic Press*, New York.

Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Martota R. (1999). Advanced oxidation processes (AOPs) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53, 51-59.

Anthony C. (1982). The oxidation of methylated amines. In: Anthony C (ed). The biochemistry of methylotrophs, 1<sup>st</sup> edition. *Academic, New York*, 195-218.

Amat A.M., Arqués A., Galindo F., Miranda M.A., Santos-Juanes L., Vercher R.F., Vicente R. (2007). Acridine yellow as solar photocatalyst for enhancing biodegradability and eliminating ferulic acid as model pollutant. *Applied Catalysis B: Environmental*, 73 (3), 220-226.

Amat A.M., Arqués A., Beneyto H., García A., Miranda M.A., Seguí S. (2003). Ozonization coupled with biological degradation for treatment of phenolic pollutants: A mechanistically based study. *Chemosphere*, 53 (1), 79-86.

APHA, AWWA, WEF. (1988) Standard Methods for the examination of Water and Waste Water. 20<sup>th</sup> Edition. *United Book Press Inc., Maryland*.

Arslan I., Balcioglu I.A., Bahnemann D.W. (2000a). Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO<sub>2</sub>/UV-A processes. *Dyes and Pigments*, 47, 207-218.

Arslan I., Balcioglu I.A., Tuhkanen T. (1999b). Oxidative treatment of simulated dyehouse effluent by UV and near-UV light assisted Fenton's reagent. *Chemosphere*, 39 (15), 2767-2783.

Augugliaro V., Litter M., Palmisano L., Soria J. (2006). The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 7, 127-144.

Balcioglu I.A., Arslan I., Sacan M.T. (2001). Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of two commercial reactive dyes. *Environmental Technology*, 22, 813-822.

Balcioglu I.A., Arslan I. (1999). Treatment of textile industry wastewater by enhanced photocatalytic oxidation reaction. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 4, 189.

Barb W.G., Baxendale J.H., George P., Hargrave K.R. (1951a). Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I. – The ferrous ion reaction. *Transactions of the Faraday Society*, 47, 462-500.

---

Barb W.G., Baxendale J.H., George P., Hargrave K.R. (1951b). Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part II. – The ferric ion reaction". *Transactions of the Faraday Society*, 47, 591-616.

Barb W.G., Baxendale J.H., George P., Hargrave K.R. (1949). Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. *Nature*, 163, 692-694.

Barbeni M., Minero C., Pellizzetti L. (1987). Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent. *Chemosphere*, 16, 2225-2232.

Barceló D., Petrovic M. (2007). Emerging contaminants in wastewaters. *TrAC Trend in Analytical Chemistry*, 26 (11), 1019.

Barton D.A., Drake E.P. (1994). Biotreatability of blow heat condensates with and without hydrogen peroxide pretreatment. *Water Science and Technology*, 29 (5/6), 229-238.

Bauer R. (1999). The photo-Fenton reaction and the TiO<sub>2</sub>/UV process for waste water treatment-novel developments. *Catalysis Today*, 53 (1), 131-144.

Bauer R. (1994). Applicability of solar irradiation for photochemical wastewater treatment. *Chemosphere*, 29, 1225-1233.

Baumann P., Baumann L., Bang S.S., Woolkalis M.J. (1980). Revaluation of the taxonomy of *Vibrio*, *Beneckea* and *Photobacterium*: Abolition of the genus *Beneckea*. *Current Microbiology*, 4, 127-132.

Baxter R.M., Sutherland D.A. (1984). Biochemical and photochemical processes in the degradation of chlorinated biphenyls. *Environmental Science and Technology*, 18 (8), 608-610.

Beltrán-Heredia J., Torregrosa J., García J., Domínguez J.R., Tierno J.C. (2001). Degradation of olive mill wastewater by the combination of Fenton's reagent and ozonation processes with an aerobic biological treatment. *Water Science and Technology*, 44, 103-108.

Benitez F.J., Acero J.L., Gonzalez T., García J. (2001). Ozonation and biodegradation processes in batch reactors treating black table olives washing wastewaters. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 40, 3144-3151.

Benitez F.J., Acero J.L., Real F.J., Rubio F.J., Leal A.I. (2001a). The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions". *Water Research*, 35 (5), 1338-1343.

Benitez F.J., Beltran-Heredia J., Rea F., Acero J.L. (2000b). Phenolic contaminant acids oxidation by Fenton's reagent. *Fresenius Environmental Bulletin*, 9, 144-151.

Benitez F.J., Beltrán-Heredia J., Torregrosa J., Acero J.L. (1997). Improvement of the anaerobic biodegradation of olive mill wastewaters by prior ozonation pre-treatment. *Bioprocess Engineering*, 17, 169-175.

Berge D., Ratnaweera H., Efraimsen H. (1994). Degradation of recalcitrant chlorinated organics by radiochemical and biochemical oxidation. *Water Science and Technology*, 29 (5/6), 219-228.

Bigda R.J. (1996). Fenton's chemistry: an effective advanced oxidation process. *Journal of Advanced Science Engineering*, 6 (3), 34-39.

Bigda R.J. (1995). Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chemical Engineering Progress*, 91 (12), 62-66.

Bishop D.F., Stern G., Fleischman M., Marshall S. (1968). Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal waste waters. *Industrial and Engineering Chemistry Process. Des. Dev.*, 7 (1), 110-117.

Blaise, C., Bermingham N. and Van Collie R. (1985). The integrated ecotoxicological approach to assessment of ecotoxicity. *Water Quality Bulletin*, 10: 3-10

Blanco-Gálvez J., Fernández-Ibañez P., Malato S. (2007). Solar photocatalytic detoxification and disinfection of water: Recent overview. *Journal of Solar Energy Engineering*, 129, 4-15.

Blanco J., Malato S. (Eds.) (2003). Solar Detoxification. *UNESCO Publishing, Renewable Energies Series*.

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. P. Lans, L. Hulshoff, P. Wildener, T. Asano. (2002b). Solar Photocatalysis: Application to the Treatment of Pesticides in Water" *Water Recycling and*

---

Resource Recovery in Industry: Analysis, Technologies and Implementations. (Eds.), IWA Publish, London, UK.

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. (2000). Compound parabolic concentrator technology development to comercial solar detoxification applications. *Solar Energy*, 67 (4-6), 317-330.

Blanco J., Malato S., de las Nieves F.J., Fernández-Ibañez P. (1999). Sedimentation Method for Colloidal Semiconductor Particles". CIEMAT and University of Almería, Spain, *EU Patent P9902508*.

Blanco J., Malato S., Maldonado M.I., Fallmann H., Krutzler T., Bauer R. (1999). Techno-economical Assessment of Solar Detoxification System with Compound Parabolic Collectors. *Journal of Physique*, IV (3), 259-264.

Boethling, R.S., Howard, P.H., Beaman, J.A., and Larosche, M.E. (1995). Factors for intermedia extrapolation in biodegradation assessment. *Chemosphere*, 30, 741-752.

Boethling, R.S., Howard, P.H., Meylan, W.M., Stiteler, W., Beaman, J., and Tirado, N. (1994). Group contribution method for predicting probability and rate of aerobic biodegradation. *Environmental Science and Technology*, 28, 459-465.

Bossmann S.H., Oliveros E., Gob S., Siegwart S., Dahlem S.P., Payawan L., y cols. (1998). New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and ptochemically enhanced Fenton reactions. *Journal of Physical Chemistry A*, 102, 5542-5550.

Bowers A.R., Cho S.H., Singh A. (1991). Chemical oxidation of aromatic compounds: Comparison of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub> and O<sub>3</sub> for toxicity reduction and improvements in biodegradability. Chemical Oxidation Technologies for the Nineties. W.W. Eckenfelder, A.R. Bowers and J.A. Roth eds., *Technomic Publishing Company, Lancaster, PA*, 11-25.

Bowers A.R., Gaddipati P., Eckenfelder W.W. Jr., Monsen R.M. (1989). Treatment of toxic or refractroy wastewater with hydrogen peroxide. *Water Science and Technology*, 21, 477-486.

Brown R.F., Jamison S.E., Pandit U.K., Pinkus J., White G.R., Braendlin H.P. (1964). The reaction of Fenton's reagent with phenoxyacetic acid and some halogen-substituted phenoxyacetic acids. *Journal of Organic Chemistry*, 29 (1), 146-153.

Buxton G.V., Greenstock C.L. (1988). Critical review of rate constants to reactions of hydrate electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\text{OH}^\bullet/\text{O}^\bullet$ ) in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17 (2), 513-533.

Carberry J.B., Benzing T.M. (1991). Peroxide preoxidation of recalcitrant toxic waste to enhance biodegradation. *Water Science and Technology*, 23, 367-376.

Casas López J.L., Rodríguez Porcel E.M., Oller Alberola I., Ballesteros Martín M.M., Sánchez Pérez J.A., Fernández Sevilla J.M., Chisti Y. (2006). Simultaneous determination of oxygen consumption rate and volumetric oxygen transfer coefficient in pneumatically agitated bioreactors. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 45, 1167-1171.

Chen R., Pignatello J.J. (1997). Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photo-assisted Fenton oxidations of aromatic compounds. *Environmental Science Technology*, 31, 2399-2406.

Collares-Pereira M. (1995). The relevance of non-imaging optics for solar energy: a review. *Revista de Engenharia Técnica*, IST, 3.

Comisión Europea (2002). Technical Guidance Document on Risk Assessment in Support of Commission Directive 93/67/EEC, on Risk Assessment for new Notified Substances and Commission Regulation (EC) No. 1488/94, on Risk Assessment for Existing Substances and Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council Concerning the Placing of Biocidal Products on the Market.

Cormier M.J., Strehler M.L. (1953). The identification of KCF: requirement of long-chain aldehyds for bacterial extract Luminescence. *Journal of American Chemical Society*.

Danube Basin Analysis-Report Report 2004. [www.icpdr.org](http://www.icpdr.org).

Dillert R., Cassano A.E., Goslich R., bahnemann D. (1999). Large scale studies in solar catalytic wastewater treatment. *Catalysis Today*, 54 (2-3), 267-282.

Directiva 76/464/EEC (OJL 129, 18.05.1976, P.23).

Directiva del Consejo 76/895/CEE del 23 de noviembre de 1976 (OJL 340, 9.12.1976).



---

Directiva del Consejo 85/337/CEE del 27 de junio de 1985 (OJL 175, 5.7.1985).

Directiva del Consejo 91/414/CEE del 15 de julio de 1991 (OJL 230, 19.8.1991).

Directiva 98/8/CE del Consejo y del Parlamento Europeo del 16 de febrero de 1998 (OJL 123, 24.4.1998).

Directiva 2001/42/CE del Consejo y el Parlamento Europeo, del 27 junio de 2001. (OJL 197, 21.7.2001).

Degner, P., Muller, M., Nendza, M., and Klein, W. (1993). Structure-activity relationships for biodegradation. *OECD Environmental Monographs*, 68, 103.

Devipriyas S., Yesodharan S. (2005). Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water. *Solar Energy Material Solar Cells*, 86, 309-348.

Duesterberg C.K., Cooper W.J., and Waite T.D. (2005). Fenton-mediated oxidation in the presence and absence of oxygen. *Environmental Science and Technology*, 39 (13), 5052-5058.

Eckstein T. (1994). Sequential Advanced oxidation-Biodegradation of Simple Aqueous Solutions of Aromatic Compounds. PhD thesis, *University of North Carolina at Chapel Hill*.

Ellis T.G., Barbeau D.S., Smets B.F., Grady C.P.L. (1996). Respirometric technique for the determination of biodegradability kinetics parameters. *Water Environmental Research*, 68, 917-926.

Engwall M.A., Pignatello J.J., Grasso D. (1999). Degradation and detoxification of the wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photo-Fenton reaction. *Water Research*, 33, 1151-1158.

Fallmann H., Krutzler T., Bauer R., Malato S., Blanco J. (1999). Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides. *Catalysis Today*, 54 (2-3), 309-319.

Farinha-Mendes, Collares-Pereira. (1998). Engineering of CPC Solar Collectors. *INETI, Proyecto SOLARDETOX (BRPR-CTG97-0424(DG12-GZMM)) Brite-Euram del "4<sup>th</sup> Frame Work Programme" de la Comisión Europea*. Informe de progreso.

Federle, T.W., Gasior, S.D., and Nuck B.A. (1997). Extrapolating mineralization rates from the ready CO<sub>2</sub> screening test to activated sludge, river-water and soil. *Environmental Toxicology Chemistry*, 16, 122-134.

Fenton H.J.H. (1984). Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of Chemical Society*, 65, 899-910.

Fernández-Alba A. R., Hernando D., Agüera A., Cáceres J., Malato S. (2002). Toxicity assays: a way for evaluating AOPs efficiency. *Water Research*, 36, 4255-4262.

Fernández Ibáñez, P. (2003). Propiedades coloidales de partículas de TiO<sub>2</sub>: Aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas. Tesis Doctoral. Universidad de Granada.

Fernández-Ibáñez P., Malato S., De las Nieves F.J. (1999). Relationship between TiO<sub>2</sub> particle size and reactor diameter in solar photoreactors efficiency. *Catalysis Today*, 54, 195-204.

Fernández Soriano M.A. (1995). Estudio epidemiológico y analítico sobre la exposición ambiental a pesticidas y su repercusión materno-fetal durante el embarazo y parto. Servicio de Publicaciones, Universidad de Granada.

Fukushima M., Tatsumi K. (2001). Degradation pathways of pentachlorophenol by photo-Fenton systems in the presence of Iron (III), humic acid and hydrogen peroxide. *Environmental Science Tehnology*, 35, 1771-1778.

Fukushima M., Tatsumi M., Morimoto K. (2000). The fate of aniline after a photo-Fenton reaction in an aqueous system containing Iron (III); humic acid and hydrogen peroxide. *Environmental Science Technology*, 34, 2006-2013.

Funken K.-H., Satler C., Milow B., De Oliveira L., Blanco J., Fernández P., Malato S., Brunotte M., Dischinger N., Tratzky S., Musci M., de Oliveira J.C.(2001). A comparison of the prototype compound parabolic collector-reactors (CPC) on the road to SOLARDETOX technology. *Water Science and Technology*, 44(5), 271-278.

Gallard H., De Laat J., Legube B. (1998). Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par Fe<sup>II</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Mécanismes réactionnels et modélisation. *New Journal of Chemistry*, 263.

---

García Lorenzo, M. L. (2004). Bioensayo de toxicidad por Microtox® en sedimentos mineros estabilizados con  $\text{CaCO}_3$ . Proyecto Fin de Carrera. Universidad de Murcia.

García-Montaña J., Ruiz N., Muñoz I., Doménech X., García-Hortal J.A., Torrades F., Peral J. (2006). Environmental assessment of different photo-Fenton approaches for commercial reactive dye removal. *Journal of Hazardous Materials*, A138, 218-225.

García M.T., Ribosa I., Guindulain T., Sánchez-Leal J., Vives-Rego J. (2001). Fate and effect of monoalkyl quaternary ammonium surfactants in the aquatic environment. *Environmental Pollution*, 111, 169-175.

Gernjak W., Fuerhacker M., Fernández-Ibáñez P., Blanco J., Malato S. (2006). Solar photo-Fenton treatment –Process parameters and process control”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 64, 121-130.

Gerard, K. Ingeniería Ambiental. Fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión. Editorial: McGraw Hill (2001).

Gibson Q.H., Hastings J.W., Greenwood C. (1965). On the molecular mechanism of bioluminescence , II. Light-induced luminiscence. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 53, 187-195.

Gilbert E. (1983). Investigations on the Changes of Biological Degradability of Single Substances Induced by Ozonation. *Ozone Science & Engineering*, 5, 137-149.

Giménez J., Curcó D., Qeral M.A. (1999). Photocatalytic treatment of phenol and 2,4-dichlorophenol in a solar plant in the way to scaling-up. *Catalysis Today*, 54 (2-3), 229-243.

Glaze W.H. (1993). An Overview of Advanced Oxidation Processes: Current Status and Kinetic Models. Chemical Oxidation: Technology for the Nineties. W.W. Eckenfelder, A.R. Bowers and J.A. Roth eds., *Technomic Publishing Company, Lancaster, PA*, 1-11.

Gogate P.R., Pandit A.B. (2004a). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidations technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8, 501-551.

Gogate P.R., Pandit A.B. (2004b). A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, 8, 553-597.

Gonzalez M.G., Oliveros E., Wörner M., and Braun A.M. (2004). Vacuum-ultraviolet photolysis of aqueous reaction systems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry*, 5, 225-246.

Gonze E., Commenges N., Gonthier Y., Bernis A. (2003). High frequency ultrasound as a pre- or post-oxidation for paper mill wastewaters and landfill leachate treatment. *Journal of Chemical Engineering*, 92, 215-225.

Goswami D.Y., Sharma S.K., Mathur G.D., Jotshi C.K. (1997). Techno-economic analysis of solar detoxification systems. *Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME*, 119 (2), 108-113.

Gould, R.H. (1950). Wards Island Plant Changes. *Sewage and Industrial Wastewaters*, 22, 8, 997.

Guillet J.E., Regulski T.W., McAneney T.B. (1974). Biodegradability of Photodegraded Polymers II. Tracer Studies of Biooxidation of Ecolyte PS Polystyrene. *Environmental Science and Technology*, 8 (10), 923-925.

Guillard C., Disdier J., Herrmann J-M., Lehaut C., Chopin T., Malato S., y cols. (1999). Comparison of various titania samples of industrial origin in the solar photocatalytic detoxification os water containing 4-chlorophenol. *Catalysis Today*, 54 (2-3), 217-228.

Haberl R., Urban W., Gehringer P., Szinovatz W. (1991). Treatment of pulp-bleaching effluents by activated sludge, precipitation, ozonation and irradiation. *Water Science and Technology*, 24 (3/4), 229-239.

Harris D.C. (1992). Análisis químico cuantitativo. México, *Iberoamérica*.

Harvey J., Han J.C-Y. (1978). Decomposition of oxamyl in soil and water. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 26 (3), 536-541.

Hapeman C.J., Shelton D.R., Peyton G.R., Bell O.J., LeFavre M.H. (1994). Oxidation and microbial mineralization to remediate pesticide contaminated waters-overcoming the technical challenges. *Presented at the First International Conference on*

---

*Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation*, London, Ontario (June 25-30).

Heinzle E., Geiger F., Fahmy M., Kut O.M. (1992). Integrated ozonation-biotreatment of pulp bleaching effluents containing chlorinated phenolic compounds. *Biotechnology Progress*, 8, 67-77.

Henze, Harremöes, La Cour Jansen, Arvin. (2002). Wastewater treatment. *Biological and Chemical processes*. 3<sup>rd</sup> Ed. Springer.

Herrmann, J.M. (2005). Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. *Catalysis Today*, 14 (1-4), 48.

Herrmann, J.M. (2005). Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. *Topics in Catalysis*, 34, 49-65.

Herrmann, J.M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53, 115-129.

Herrmann, J.M. (1994). Heterogeneous photocatalysis: concepts, reaction mechanisms and potential applications in environmental problems. *Trends in Photochemistry and Photobiology*, 3, 633.

Hess T.F., Lewis T.A., Carwford R.L., Katamneni S., Wells J.H., Watts R.J. (1998). *Water Research*, 32, 1481.

Hildebrant A., Lacorte S., Barceló D. (2006). Sampling of water, soil and sediment to trace organic pollutants at a river-basin scale. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386 (4), 1075-1088.

Hincapié M., Maldonado M.I., Oller I., Gernjak W., Sánchez-Pérez J.A, Ballesteros M.M., Malato S. (2005). Solar photocatalytic degradation and detoxification of EU priority substances, *Catalysis Today*, 101, 203-210.

Hodson, P.V. (1985). A comparison of the acute toxicity of chemicals to fish, rats and mice. *Journal of Applied Toxicology*, 5, 220-226.

Howard P.H. (2000). Biodegradation. *CRC press LLC*, 281-310.

Howard, P.H., Boethling, R.S., Stiteler, W.M., Meylan, W.M., Hueber, A.E., Beauman, J.A., and Larosche, M.E. (1992). Predictive model for aerobic biodegradability

developed from a file of evaluated biodegradation data. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 11, 593-603.

Howard, P.H., Banerjee, S. (1984). Interpreting results from biodegradability tests of chemicals in water and soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 3, 551-562.

Howard, P.H., Saxena, J., Durkin, P.R., and Ou L.-T. (1975). Review and evaluation of available techniques for determining persistence and routes of degradation of chemical substances in the environment. *EPA-560/5-75-006*. U.S. NTIS PB 243825.

<http://www.airgas.com/documents/pdf/001034.pdf>

Hu S.T., Yu Y.H. (1994). Preozonation of chlorophenolic wastewater for subsequent biological treatment. *Ozone Science and Engineering*, 16, 13-28.

Hundal L., Singh J., Bier E.L., Shea P.J., Comfort S.D., Powers W.L. (1997). Removal of TNT and RDX from water and soil using iron metal. *Environmental Pollution*, 97, 55-64.

Huston P.L., Pignatello J.J. (1999). Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. *Water Research*, 33, 1238-1246.

<http://europa.eu.int/comm/environment/water/water-framework/library.htm>. Listado de informes.

Ikehata K., El-Din M.G. (2006). Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 5, 81-135.

Inouye, S. (1994). NAD(P)H-flavin oxidoreductasa from the bioluminescent bacterium, *Vibrio fischeri* ATCC 7744, is a flavoprotein. *FEBS Letters*, 347, 163-168.

Jones B.M., Sakaji R.H., Daughton C.G. (1985). Effects of ozonation and ultraviolet irradiation on biodegradability of oil shale wastewater organic solutes. *Water Research*, 19 (11), 1421-1428.

Kang S.F., Wang T.H., Lin Y.H. (1999b). Decolorization and degradation of 2,4-Dinitrophenol by Fenton reagent. *Journal of Environmental Science and Health*, A34 (4), 935-950.

---

Katsumata H., Kaneco S., Suzuki T., Ohta K., and Yobiko Y. Degradation of linuron in aqueous solution by the photo-Fenton reaction. *Journal of Chemical Engineering*, 108, 269-276.

Kavitha V., and Palanivelu K. (2005). Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 170, 83-95.

Kearney P.C., Muldoon M.T., Somich C.J., Ruth J.M., Voaden D.J. (1988). Biodegradation of ozonated atrazine as a wastewater disposal system. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 36, 1301-1306.

Kearney P.C., Karns J.A., Muldoon M.T., Ruth J.M. (1986). Coumaphos disposal by combined microbial and UV-ozonation reactions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 34, 702-706.

Kearney P.C., Zeng Q., Ruth J.M. (1983). Oxidative pretreatment accelerates TNT metabolism in soils. *Chemosphere*, 12 (11/12), 1583-1597.

Kim S-G., Bae H-S., Lee S-T. (2001). A novel denitrifying bacterial isolate that degrades trimethylamine both aerobically and anaerobically via two different pathways. *Archive Microbiology*, 176, 271-277.

Kiwi J., Pulgarín C., Péringer P. (1994). Effect of Fenton and Photo-Fenton reactions on the degradation and biodegradability of 2 and 4-nitrophenols in water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 3, 335-350.

Kiwi J., Pulgarín C., Péringer P., Grätzel M. (1993). Beneficial effects of homogeneous photo-Fenton pretreatment upon the biodegradation of anthraquinone sulfonate in waste water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 3 (1), 85-99.

Koppenol W.H., Butler J., Van Leeuwen J.W. (1978). The Haber-Weiss cycle. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 28, 655-660.

Kuo K.W. (1992). Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Research*, 26, 881-889.

Kwon B.G., Lee D.S., Kang N., Yoon J. (1999). Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. *Water Research*, 33, 2110-2118.

---

Lachheb H., Puzenat E., Houas A., Ksibi M., Elaloui E., Guillard C., Hermann J.M. (2002). Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue). *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, 75-90.

Langlais B., Cucrou B., Aurelle Y., Capdeville B., Roques H. Improvement of a biological treatment by prior ozonation. *Ozone Science & Engineering*, 11, 155-168.

Lapertot M., Ebrahimi S., Dazio S., Rubinelli A., Pulgarín C. (2007). Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of a mixture of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 186, 34-40.

Lapertot M., Pulgarín C., Fernández-Ibañez P., Maldonado M.I., Pérez-Estrada L., Oller I., Gernjak W., Malato S. (2006). Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton. *Water Research*, 40, 1086-1094.

Ledakowicz S., Solecka M., Zylla R. (2001). Biodegradation, Decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes. *Journal of Biotechnology*, 89, 175-184.

Lee J.W., Cha H.-Y., Park K.Y., Song K.-G., Ahn K.-H. (2005). Operational strategies for an activated sludge process in conjunction with ozone oxidation for zero excess sludge production during winter season. *Water Research*, 39, 1199-1204.

Lee S.H., Carberry J.B. (1992). Biodegradation of PCP Enhanced by Chemical Oxidation pre-treatment. *Water Environmental Research*, 64 (5), 682-690.

Legrini O., Oliveros E., and Braun A.M. (1993). Photochemical processes for water-treatment". *Chemistry Review*, 93 (2), 671-698.

Li Z.M., Peterson M.M., Comfort S.D., Horst G.L., Shea P.L., Oh B.T. (1997a). Remediating TNT-contaminated soil by soil washing and Fenton oxidation. *Science of the Total Environment*, 204, 107-115.

Li Z.M., Shea P.J., Comfort S.D. (1997b). Fenton oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene in contaminated soil slurries. *Environmental Engineering Science*, 14, 55-66.

Lin, J-W., Chao, Y-F., Weng, S-F. (1993). Nucleotide sequence of the luxC gene encoding fatty acid reductase of the lux operon from *Photobacterium leiognathi*. *Biochemical and biophysical research communications*, 191(1), 314-318.

Lin S.H., Lo C.C. (1997). Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Research*, 31 (8), 2050-2056.



---

Lizama C., Freer J., Baeza J., Mansilla H.D. (2002). Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions. *Catalysis Today*, 76, 235-246.

Lu M.C., Chen J.N. (1997). Pretreatment of pesticide wastewater by photocatalytic oxidation. *Water Science and Technology*, 36, 117-122.

MacFaul P.A., Wayner D.D.M., Ingold K.U. (1998). A radical account of oxygenated Fenton chemistry. *Accounts of Chemical Research*, 31, 159-162.

Malato S., Blanco J., Alarcón D.C., Maldonado M.I., Fernández-Ibañez P., Gernjak W. (2007). Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors. *Catalysis Today*, 122, 137-149.

Malato S., Blanco J., Maldonado M.I., Oller I., Gernjak W., Pérez-Estrada L. (2007). Coupling solar photo-Fenton and biotreatment at industrial scale: Main results of a demonstration plant. *Journal of Hazardous Materials*, 146, 440-446.

Malato S., Blanco J. (2005). Tecnología solar aplicada a la depuración de agua conteniendo plaguicidas. *Cooperación Agraria*, 58, 36-40.

Malato Rodríguez S., Blanco Gálvez J., Maldonado Rubio M.I., Fernández Ibañez P., Alarcón Padilla D., Collares Pereira M., Farinha Mendes J., Correia de Oliveira J. (2004). Engineering of solar photocatalytic collectors. *Solar Energy*, 77, 513-524.

Malato S., Blanco J., Vidal A., Alarcón D., Maldonado M.I., Cáceres J., and Gernjak W. (2003b). Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview. *Solar Energy*, 75 (4), 329-336.

Malato S., Blanco J., Cáceres J., Fernández-Alba A., Agüera A., Rodríguez A. (2002). Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO<sub>2</sub> using solar energy. *Catalysis Today*, 76, 209-220.

Malato S., Blanco J., Richter C., Fernández-Ibañez P., Maldonado M.I. (2000a). Solar Photocatalytic Mineralization of Commercial Pesticides: Oxamyl. *Solar Materials and Solar Cells*, 64, 1-14.

Maldonado Rubio M.I., Gernjak W., Oller Alberola I., Blanco Gálvez J., Fernández-Ibañez P., Malato Rodríguez S. (2006). Photo-Fenton degradation of alachlor, atrazine, chlorophenvinphos, diuron, isoproturon and pentachlorophenol at solar pilot plant. *International Journal of Environment and Pollution*, 27 (1/2/3), 135-146.

---

Mantzavinos D., Psillakis E. (2004). Review. Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79, 431-454.

Mantzavinos D., Sahibzada M., Livingston A.G., Metcalfe I.S., Hellgardt K. (1999). Wastewater treatment: wet air oxidation as a precursor to biological treatment. *Catalysis Today*, 53, 96-106.

May E.K., Gee R., Wickham D.T., Lafloon L.A., Wright J.D. (1991). Design and fabrication of a prototype solar receiver/reactors for the solar detoxification of contaminated water. NREL Report. *Industrial Solar Technology Corp. Golden, Colorado*.

McElroy W.D., Hastings J.W., Sonnerfeld V., Coulombre J. (1954). Partial purification and properties of bacterial Luciferin and Luciferase. *Journal of Bacteriology*, 67(4), 402.

McDermott B.L., Chalmers A.D., Goodwin J.A.S. (2001). Ultrasonication as a pre-treatment method for the enhancement of the psychrophilic anaerobic digestion of aquaculture effluents. *Environmental Technologies*, 22, 823-830.

Meyer T., Wania F. (2007). What environmental fate processes have the strongest influence on a completely persistent organic chemical's accumulation in the Arctic?. *Atmospheric Environment*, 41 (13), 2757-2767.

Metcalfe and Eddy, Inc. Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse. *McGraw Hill, New York*.

Miller R.M., Singer G.M., Rosen J.D., Bartha R. (1988). Sequential degradation of chlorophenols by photolytic and microbial treatment. *Environmental Science and Technology*, 22 (10), 1215-1219.

Miller R.M., Singer G.M., Rosen J.D., Bartha R. (1988). Photolysis primes biodegradation of benzo[a]pyrene. *Applied Environmental Microbiology*, 54 (7), 1724-1730.

Mohammed A., Smith W. (1992). Effects of ozone on kraft process pulp mill effluent. *Ozone Science & Engineering*, 14, 461-485.

Morrice P., Fidente P., Seccia S. (2005). Performance liquid chromatographic mass spectrometric identification of the photoproducts of cymoxanil degradation in Buffer solutions. *Biomedical Chromatography*, 19, 506-512.

---

Morrice P., Trabue S., Anderson J.F., Lawler S., Seccia S., Fidente P., Swain R.S., Matson S.L. (2004). Kinetics and mechanism of cymoxanil degradation in buffer solutions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 99-104.

Muñoz R., Guieysee B. (2006). Algal-bacterial processes for the treatment of hazardous contaminants: A review. *Water Research*, 40, 2799-2815.

Muñoz I., Rieradevall J., Torrades F., Peral J., Doménech X. (2005). Environmental Assessment of Different Solar Driven Advanced Oxidation Processes. *Solar Energy*, 79, 369-375.

Narkis N., Schneider-Rotel M. (1980). Evaluation of Ozone Induced Biodegradability of Wastewater Treatment Plant Effluent. *Water Research*, 14, 929-939.

Nesheiwat F.K., Swanson A.G. (2000). Clean contaminated sites using Fenton's reagent. *Chemical Engineering Programme*, 96 (4), 61.

Neyens E., Baeyens J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98 (1-3), 33-50.

Niemi, G.J., Veith, G.D., Regal, R.R., and Vaishnav, D.D. (1987). Structural features associated with degradable and persistent chemicals. *Environmental Toxicology Chemistry*, 6, 515-527.

Nogueira R.F.P., Cuimaraes J.R. (2000). Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by Ferrisolate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system. *Water Research*, 34, 895-901.

Oller I., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I., Pérez-Estrada L., Gernjak W., Pulgarín C., Passarinho P.C., Malato S. (2007). Solar heterogeneous and homogeneous photocatalysis as a pre-treatment option for biotreatment. *Research Chemical Intermediate*, 33 (3-5), 407-420.

Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J.A., Maldonado M.I., Gernjak W., Pérez-Estrada L.A., Muñoz J.A., Ramos C., Pulgarín C. (2007). Pre-Industrial-Scale Combined Solar Photo-Fenton and Immobilised Biomass Activated-Sludge Bio-treatment. *Industrial Engineering Chemical Research*, 46, 7477-7475.

Onorati, F., Mecozzi, M. (2004). Effects of two diluents in the Microtox<sup>®</sup> toxicity bioassay with marine sediments. *Chemosphere*, 54, 679-687.

Oppenländer T. (2003). Photochemical purification of water and air. Wiley, VCH Verlag, Weinheim, Germany.

---

Pagga U., Bachner J., Strotmann U. (2006). Inhibition of nitrification in laboratory tests and model wastewater treatment plants. *Chemosphere*, 65, 1-8.

Park T.J., Lee K.H., Jung E.J., Kim C.W. (1999). Removal of refractory organics and color in pigment wastewater with Fenton oxidation. *Water Science and Technology*, 39 (10-11), 189-192.

Parra S., Malato S., Pulgarín C. (2002). New integrates photocatalytic-biological flow system using supported TiO<sub>2</sub> and fixed bacteria for the mineralization of isoproturon. *Applied Catalysis B: Environment*, 36, 131-144.

Parra S., Sarria V., Malato S., Péringer P., Pulgarín C. (2000). Photochemical vs. coupled photochemical-biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon. *Applied Catalysis B: Environment*, 27(3), 153-168.

Peill N.J., Hoffmann M.R. (1997). Solar-powered photocatalytic fiberoptic cable reactor for waste stream remediation. *Journal of Solar Energy Engineering and Transportation ASME*, 119, 229-236.

Pelizzetti, E.; Minero, C. (1993). Mechanism of the photo-oxidative degradation of organic pollutants over TiO<sub>2</sub> particles. *Electrochimica Acta*, 38 (1), 47.

Pera-Titus M., García-Molina V., Baños M.A., Giménez J., Espulgas S. (2004). Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environment*, 47, 219-256.

Pérez-Estrada L. A., Malato S., Agüera A., Fernández-Alba A.R. (2007). Degradation of Dipyron and its main intermediates by solar AOPs. Identification of intermediate products and toxicity assessment. *Catalysis Today*, 129, 207-214.

Peyton G.R. (1996). Kinetic modeling of free-radical water treatment processes: pitfalls, practicality and the extension to the Hoigne/Bader/Staehelin model. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 1, 115-125.

Pignatello J.J., Oliveros E., MacKay A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36, 1-84.

Pignatello J.J., Liu D., Huston P. (1999). Evidence for additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction. *Environmental Science and Technology*, 26, 944-951.

---

Pignatello J.J. (1992). Dark and photoassisted  $\text{Fe}^{3+}$  - catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology*, 26, 944-951.

Pitter P. (1976). Determination of biological degradability of organic substances. *Water Research*, 10, 231-235.

Potter F.J., Roth J.A. (1993). Oxidation of chlorinated phenols using Fenton's reagent. *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, 10, 151-159.

Pulgarín C., Invernizzi M., Parra S., Sarria V., Polaina R., Péringer P. (1999). Strategy for the coupling of photochemical and biological flow reactions useful in mineralization of biocalcitrant industrial pollutants. *Catalysis Today*, 54, 341-352.

Pulgarín C., Kiwi J. (1996). Overview on photocatalytic and electrocatalytic pretreatment of industrial non-biodegradable pollutants and pesticides. *Chimia*, 50, 50-55.

Pulgarín C., Péringer P., Albers P., Kiwi J. (1995). Effect of Fe-ZSM-5 zeolite on the photochemical and biochemical degradation of 4-nitrophenol. *Journal of Molecular Catalysis*, 95, 61-74.

Randall T.L., Knopp V. (1980). Detoxification of Specific Organic Substances by Wet Oxidation. *Journal of Water Pollutant and Control Federation*, 52 (8), 2117-2130.

Reyes J., Dezotti M., Esposito E., Billasenor J., Mansilla H., Durnan N. (1998). Biomass photochemistry –XXII: Combined photochemical and biological process for treatment of Kraft EI effluent. *Applied Catalysis B*, 15, 211-219.

Ribo J.M., Rogers F. (1990). Toxicity of Mixtures of Aquatic Contaminants using the Luminescence Bacteria Bioassay. *Toxicity Assessment: An International Journal*, 5, 135-152.

Rigg T., Taylor W., Weiss J. (1954). The rate constant of the reaction between hydrogen peroxide and ferrous ions. *Journal of Chemistry and Physics*, 22 (4), 575-577.

Rodríguez M., Sarria V., Esplugas S., Pulgarín C. (2002). Photo-Fenton treatment of a biocalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 151, 129-135.

Romero M., Blanco J., Sánchez B., Vidal A., Malato S., Cardona A., García E. (1999). Solar photocatalytic degradation of water and air pollutants: challenges and perspectives. *Solar Energy*, 66 (2), 169-182.

---

Safarzadeh-Amiri A., Bolton J.R., Cater S.R. Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO<sub>2</sub>/UV-A processes. *Journal of Advanced Oxidation Technology*, 1, (1996), 18-26.

Sakthivel S., Neppolian B., Arabindoo B., Palanichamy M., Murugesan V. (2000). TiO<sub>2</sub> catalyzed photodegradation of leather dye, acid green 16. *Indian Journal of Science and Industrial Research*, 59, 556-562.

Sarria V., Péringier P., Cáceres J., Blanco J., Malato S., Pulgarín C. (2004). Solar degradation of 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone by TiO<sub>2</sub> and iron (III) catalyst with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> as electron acceptors, *Energy*, 29, 853-860.

Sarria V., Deront M., Péringier P., Pulgarín C. (2003). Degradation of biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewater by a new integrated iron (III) photoassisted-biological treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 40, 231-246.

Sarria V., Parra S., Adler N., Péringier P., Pulgarín C. (2002). Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. *Catalysis Today*, 76, 301-315.

Sarria V., Parra S., Invernizzi M., Péringier P., Pulgarín C. (2001). Photochemical-biological treatment of a real industrial biorecalcitrant wastewater containing 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone. *Water Science and Technology*, 44, 93-101.

Schindler D.W., Smol J.P. (2006). Cumulative effects of climate warming and other human activities on freshwaters of Arctic and subarctic North America. *Ambio*, 35 (4), 160-168.

Schmitt M., Hempel D.C. (1991). Improvement of Biological Catabolism by Preliminary Treatment with Ozone. *Fourth World Congress of Chemical Engineering (Preprints)*, Kalsruhe, Germany.

Schröder H.F. (1996). Non-biodegradable wastewater compounds treated by ozone or ozono/UV- conversion monitoring by substance-specific analysis and biotoxicity testing. *Water Science and Technology*, 33, 331-338.

Scott J.P., Ollis D.F. (1997). Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: II. Recent illustrations and experiences. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 2 (3), 374-381.

---

Scott J.P., Ollis D.F. (1995). Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. *Environmental Progress*, 14 (2), 88-103.

SEC (2006) 947. Commission staff working document. Impact assessment. *Commission of the European Communities*. Brusels, 17.7.2006.

Shang N.C., Yu Y.H., Ma H.W. (2002). Variation of toxicity during the ozonation of monochlorophenolic solutions. *Journal of Environmental Science and Health Part A: Toxic/Hazard Substances. Environmental Engineering*, 37, 261-271.

Sierka R.A., Bryant W.C. (1994). Enhancement of biotreatment effluent quality by illuminated titanium dioxide and membrane pretreatment of the Kraft extraction waste stream and by increased chlorine dioxide substitution. *Water Science and Technology*, 29 (5/6), 209-218.

Skoog D. A. (2000). Principios de Análisis Instrumental. *McGraw-Hill D.L.*, 5ª ed. Madrid.

Skoog D. A. (1996). Análisis Instrumental". *McGraw-Hill, D.L.*, 4ª ed. Madrid.

Somich C.J., Kearney P.C., Muldoon M.T., Elsasser S. (1988). Enhanced soil degradation of alachlor by treatment with ultraviolet light and ozone. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 36, 1322-1326.

Somich C.J., Muldoon M.T., Kearney P.C. (1990). On-site treatment of pesticide waste and rinsate using ozone and biologically active soil. *Environmental Science and Technology*, 24 (5), 745-749.

Speitel G.E. Jr., Symons J.M., Diehl A.C., Sorensen H.W., Cipparone L.A. (1993). Effect of ozone dosage and subsequent biodegradation on removal of DBP precursors. *Journal of AWWA*, 85 (5), 86-95.

Stalikas C.D., Lunar L., Rubio S., Perez-Dendito D. (2001). Degradation of medical X-ray film developing wastewaters by advanced oxidation processes. *Water Research*, 35, 3845-3856.

Steber J., y Wierich P. (1986). Properties of hydroxyethano diphosphonate affecting its environmental fate: degradability, sludge adsorption, mobility in soils, and bioconcentration. *Chemosphere*, 15 (7), 929-945.

Steensen M. (1996). Chemical oxidation for the treatment of leachate-process comparison and results from full scale plants. *Presented at Oxiation Technologies for Water and Wastewater Treatment, Goslar, Germany, May 12-15.*

Strathmann T.J., Stone A.T. (2001). Reduction of the carbamate pesticides oxamyl and methomyl by dissolved Fe II and Cu I. *Environmental Science and Technologies*, 35, 2461-2469.

Strehler B.L., Harvey E.N., Chang J.J., Cormier M.J. (1954). The luminescent oxidation of reduced riboflavin or reduced riboflavin phosphate in the bacterial luciferin-Lluciferase reaction. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 40, 10-12.

Suzuki J., Nakagawa H., Ito H. (1978). Study on ozono treatment of water-soluble polymers. II. Utilization of ozonated polyethylene glycol by bacteria. *Journal of Applied Polymer Science*, 20, 2791-2797.

Suzuki J., Hukushima K., Suzuki S. (1976). Effect of ozone treatment upon biodegradability of water-soluble polymers. *Environmental Science and Technology*, 12 (10), 1180-1183.

Taguchi H y Humphrey A E. (1966). Dynamic measurement of the volumetric oxygen transfer coefficient in fermentation systems. *Journal of Ferm. Technology*, 44 (12), 881 – 889.

Takahashi N., Nakai T., Satoh Y., Katoh Y. (1994). Variation of biodegradability of nitrogenous organic comounds by ozonation. *Water Research*, 28 (7), 1563-1570.

Tanaka S., Ichikawa T. (1993). Effects of Photolytic Pretreatment on Biodegradation and Detoxification of Surfactants in Anaerobic Digestion. *Water Science and Technology*, 28 (7), 103-110.

Tang W., Tassos, S. (1997). Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent. *Water Research*, 31, 1117-1125.

Tang W., Huang C.P. (1996). 2,4-dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent. *Environmental Technology*, 17, 1371.

Torrades F., García-Montaño J., García-Hortal J.A., Doménech X., Peral J. (2004). Decolorization and mineralization of commercial reactive dyes under solar light assisted photo-Fenton conditions. *Solar Energy*, 77, 573-581.



---

Trgovcich B., Kirsch E.J., Grady C.P.L. (1983). Characteristics of activated sludge effluents before and after breakpoint chlorination. *Journal of Water Pollutant and Control Federation*, 55 (7), 966-976.

Turchi C.S.; Ollis, D.F. (1990). Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack. *Journal of Catalysis*, 122, 178-192.

Vare L. (2006). Who is polluting the Arctic?. *Planet Earth*, 14-15.

Venkatadri R., Peters R.V. (1993). Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent and titanium dioxide assisted photocatalysis. *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, 10, 107-149.

Vicente R. (2007). Estudio de la evolución de la toxicidad y biodegradabilidad de contaminantes persistentes en medios acuosos durante un proceso de fotocatalisis solar empleando diferentes técnicas analíticas. Tesis Doctoral. Universidad Politécnic de Valencia.

Vidal A., Díaz A.I., Hraiki A.E., Romero M., Muguruza I., Senhaji F., y cols. (1999). Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of contaminated water. Pilot plant Studies. *Catalysis Today*, 54 (2-3), 283-290.

Wadley S., Walte T.D. (2002). Photo-Fenton oxidation of pesticides. *Water Science and Technology: Water Supply*, 2 (5-6), 249-256.

Walid K.L., Al-Qodah Z. (2006). Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials B*, 137, 489-497.

Walling C. (1998). Intermediates in the reactions of Fenton type reagents. *Acc. Chemistry Research*, 31, 155-157.

Walling C., Kato S. (1971). The oxidation of alcohols by Fenton's reagent: the effect of copper ion. *Journal of the American Chemical Society*, 93, 4275-4281.

Walton H. F. (1983). Análisis químico e instrumental moderno. *Reverté D. L.*, Barcelona.

Walsh C. (1978). Chemical approaches to the study of enzymes catalyzing redox transformations. *Annual Review of Biochemistry*, 47, 881-931.

Wang C., Yediler A., Lienert D., Wang Z., Kettrup A. (2003). Ozonation of an azo dye C.I. Remazol Black 5 and toxicological assessment of its oxidation products. *Chemosphere*, 52, 1225-1232.

Wang T.H., Kang S.F., Lin Y.H. (1999). Comparison among Fenton-related processes to remove 2,4-dinitrophenol. *Journal of Environmental Science and Health*, A34 (6), 1267-1281.

Wang Y.T. (1992). Effect of chemical oxidation on anaerobic biodegradation of model phenolic compounds. *Water Environmental Research*, 64 (3), 268-273.

Wang Y.T., Pai P.C., Latchaw J.L. (1989). Effects of preozonation on the methanogenic toxicity of 2,5-dichlorophenol. *Journal of Water Pollution and Control Federation*, 61 (3), 320-326.

Watt R.D., Kirsch E.J., Grady Jr. C.P.L. (1985). Characteristics of activated sludge effluent. Before and after ozonation. *Journal of Water Pollutant and Control Federation*, 57 (2), 157-166.

Watts R.J., Jones A.P., Chen P.H., Kenny A. (1997). Mineral catalyzed Fenton-like oxidation of sorbed chlorobenzenes. *Water Environmental Research*, 69, 269-275.

Watts R.J., Dilly S.E. (1996). Evaluation of iron catalysts for the Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 51, 209-224.

Watts R.J., Sundstrom E.H., Klei H.H. (1990). Treatment of pentachlorophenol contaminated soil using Fenton's reagent. *Hazardous Waste & hazardous Materials*, 4, 335-345.

Wells C.F., Salam M.A. (1968a). The effect of pH on the kinetics of the reaction of iron (II) with hydrogen peroxide in perchlorate media. *Journal of the American Chemistry Society*, 24-29.

Wells C.F., Salam M.A. (1965). Hydrolysis of ferrous ions: A kinetic method for determination of the Fe (II) species. *Nature*, 205, 690-692.

WHO. (2004). The WHO recommended classification of pesticides by hazard.

Yamazaki S., Matsunaga S., Hori K. (2001). Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO<sub>2</sub> pellets. *Water Research*, 35 (4), 1022-1028.

---

Yawalkar A.A., Bhatkhande D.S., Pangarkar V.G., Beenackers A.A.C.M. (2001). Solar assisted photochemical and photocatalytic degradation of phenol. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76 (4), 363-370.

Yeber M.C., Freer J., Martínez M., Mansilla H.D. (2000). Bacterial response to photocatalytic degradation of 6-chlorovanilin. *Chemosphere*, 41, 1257-1261.

Yi-zhong W., Uuan F., Hong-xiao T. (1998). Comparative study of performance efficiency for three kinds of photoreactors. *Journal of Environmental Sciences*, 10 (3), 291-295.

Yoshida M., Lee B.D., Hosomi M. (2000). Decomposition of aqueous tetrachlorethylene by Fenton oxidation treatment. *Water Science and Technology*, 42 (1-2), 203-208.

Zahn-Wellens biodegradability test. *Directiva 88/302/EEC*.

