



UNIVERSIDAD DE ALMERÍA

Departamento de Ingeniería Química

**DESCONTAMINACIÓN DE AGUAS
BIORRECALCITRANTES MEDIANTE FOTO-FENTON
SOLAR Y OXIDACIÓN BIOLÓGICA A ESCALA
INDUSTRIAL. EFECTO DE LAS VARIABLES DEL
PROCESO FOTOCATALÍTICO SOBRE LA
EFICIENCIA DEL TRATAMIENTO COMBINADO.**

Ana Zapata Sierra

TESIS DOCTORAL

Enero 2011



Ciemat Centro de Investigaciones
Energéticas, Medioambientales
y Tecnológicas



UNIVERSIDAD DE ALMERÍA
Departamento de Ingeniería
Química

**DESCONTAMINACIÓN DE AGUAS
BIORRECALCITRANTES MEDIANTE FOTO-FENTON
SOLAR Y OXIDACIÓN BIOLÓGICA A ESCALA
INDUSTRIAL. EFECTO DE LAS VARIABLES DEL
PROCESO FOTOCATALÍTICO SOBRE LA
EFICIENCIA DEL TRATAMIENTO COMBINADO.**

**Memoria presentada para aspirar al grado de
Doctor en Ingeniería Química por:**

ANA ZAPATA SIERRA

Fdo. Ana Zapata Sierra

Visado en Almería a 14 de Enero de 2011.

LOS DIRECTORES DE LA TESIS:

Dr. D. Sixto Malato Rodríguez
Investigador Titular OPI
CIEMAT
Ministerio de Ciencia e Innovación

Dr. D. José Antonio Sánchez Pérez
Catedrático del Departamento de
Ingeniería Química
Universidad de Almería

Agradecimientos

Mis más sinceros agradecimientos a mis directores de Tesis, Dr. Sixto Malato Rodríguez y Dr. José Antonio Sánchez Pérez, por guiarme de manera tan profesional en el camino de la investigación. Muchas gracias por las enseñanzas, la confianza y el buen ejemplo. Ha sido un verdadero placer trabajar con vosotros.

Quiero dar las gracias a la Plataforma Solar de Almería (CIEMAT) por haber podido trabajar en unas instalaciones únicas en el mundo que me han permitido completar con éxito todas las tareas relacionadas con esta Tesis Doctoral.

Agradezco también al Ministerio de Ciencia e Innovación por la concesión de la beca FPI asociada al proyecto del Plan Nacional de I+D+i (convocatoria 2006, CTQ2006-14743-C03-03/PPQ), titulado '*Desarrollo de sistemas acoplados de oxidación (fotocatálisis solar y oxidación biológica) para la depuración de efluentes acuosos contaminados con plaguicidas no biodegradables*', en el que se enmarca la mayor parte del trabajo presentado en esta Memoria. Gracias también a la Unión Europea por la financiación del proyecto europeo INNOWATECH (EU, 6th FP '*Global Change and Ecosystems Programme*', contrato nº 036882), en el que he participado activamente y del que tanto he aprendido, y a su coordinador el Dr. Antonio Lopez (*Department of Water Research and Technology, CNR-IRSA, Bari, Italia*).

Mis agradecimientos a todos los compañeros de los grupos de '*Descontaminación y desinfección de aguas*' de la Plataforma Solar de Almería y de '*Ingeniería de bioprocesos y tecnologías del agua*' de la Universidad de Almería por estos cuatro años de colaboración y aprendizaje conjunto.

A mis compañeros los doctores Isabel Oller, Manuel Ignacio Maldonado y Pilar Fernández por toda la ayuda prestada.

Gracias al grupo de investigación de '*Residuos de Plaguicidas*' de la Universidad de Almería, y en especial a la Dra. Ana Agüera por facilitar los medios y el apoyo necesarios para los análisis de cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas.

Agradecer también a la empresa ALBAIDA RESIDUOS S.L., y en especial a mi compañero y amigo Alejandro, por la estrecha colaboración durante el último periodo experimental de este trabajo.

Gracias a los doctores Hansruedi Siegrist y Adriano Joss del Instituto Federal Suizo de la Ciencia y Tecnología del Agua (EAWAG) por permitirme colaborar con ellos durante cuatro meses y hacerme partícipes de sus actividades en un centro que es referencia mundial en investigación sobre agua.

Muchas gracias a Theodora Velegraki, Erasmia Bizani, Stephan Hilgert y Luigi Rizzo por su valiosa aportación a este trabajo de investigación.

Al Dr. Guillermo Zaragoza por sus sabios consejos.

Gracias a Ignacio Sirés por todo lo que me ha enseñado tanto profesional como personalmente.

A mis ex compañeros y buenos amigos, Wolfgang, Leo y Cosima. ¡Muchas gracias por todo lo que me habéis aportado dentro y fuera del laboratorio!

Muchas gracias a Eli y a Agustín, no sólo por su inestimable ayuda en el desarrollo de este trabajo sino también por su calidad humana y su constante optimismo.

Quiero hacer especial mención a una investigadora ejemplar, una compañera envidiable y una mejor persona de la que tanto he aprendido. ¡Gracias por todo, Carla!

Agradezco sinceramente a mis grandes amigas Merche y Sandra por estar siempre a mi lado, a mi prima Rocío por ser un pilar fundamental de mi vida, a Víctor y a Florian por su amistad y a Finn por el tiempo compartido. ¡Gracias a todos por formar parte de mi día a día!

Finalmente agradecer a mis padres, a mis hermanos y a Silvia por el apoyo incondicional y por creer siempre en mí. Os debo todo lo que soy y esta Tesis va dedicada a vosotros.

CONTENIDO

CONTENIDO

RESUMEN.....	ix
ABSTRACT.....	xiii
OBJETIVOS Y PLAN EXPERIMENTAL.....	xvii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Escasez y contaminación del agua	2
1.2 Legislación vigente en materia de aguas	8
1.3 Agricultura intensiva en la provincia de Almería	14
1.4 Plaguicidas. Clasificación y riesgos asociados.....	16
1.5 Procesos avanzados de oxidación (PAO).....	20
1.6 Fotocatálisis homogénea.....	28
1.6.1 Fundamentos químicos	30
1.6.2 Variables que intervienen en el proceso	36
1.7 Fotorreactores solares.....	43
1.8 Sistemas integrados de tratamiento de aguas.....	48
1.9 Tratamiento de aguas residuales industriales mediante PAO.....	54
1.9.1 Estudio bibliográfico	55
1.9.2 Aspectos destacables según el origen del agua residual.....	73
1.9.3 Plantas piloto o industriales.....	77
2. EXPERIMENTAL.....	83
2.1 Contaminantes y reactivos.....	83

2.2 Técnicas analíticas instrumentales.....	87
2.2.1 Carbono orgánico disuelto (COD).....	87
2.2.2 Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC-DAD).....	89
2.2.3 Cromatografía iónica (CI).....	91
2.2.4 Cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas (LC-MS).....	93
2.3 Otros métodos analíticos y procedimientos experimentales.....	94
2.3.1 Extracción en fase sólida (SPE).....	94
2.3.2 Demanda química de oxígeno (DQO).....	96
2.3.3 Determinación del peróxido de hidrógeno mediante método espectrofotométrico (metavanadato de amonio).....	97
2.3.4 Determinación del hierro en disolución mediante método espectrofotométrico.....	98
2.3.5 Método de adición de catalasa para la eliminación del H ₂ O ₂	99
2.3.6 Medida de la radiación ultravioleta.....	100
2.4 Bioensayos.....	102
2.4.1 Ensayo basado en la bioluminiscencia de la bacteria marina <i>Vibrio fischeri</i> (Biofix® Lumi).....	102
2.4.2 Evaluación de la toxicidad mediante ensayos de respirometría.....	104
2.4.3 Análisis de la biodegradabilidad inherente. Ensayo de Zahn-Wellens.....	106
2.5 Sistema combinado foto-Fenton solar / tratamiento biológico a escala piloto	109
2.5.1 Fotorreactor solar piloto.....	109
2.5.2 Biorreactor piloto de biomasa inmovilizada.....	112
2.6 Sistema combinado foto-Fenton solar / tratamiento biológico en la instalación industrial de ALBAIDA RESIDUOS S.L.	116
2.6.1 Fotorreactor solar	116
2.6.2 Biorreactor de biomasa inmovilizada.....	118

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	125
3.1 Efecto de las variables del proceso foto-Fenton solar en la degradación de una mezcla de plaguicidas comerciales	126
3.1.1 Concentración y especie de hierro. Estudios de Fenton y foto-Fenton.....	126
3.1.2 Temperatura.....	137
3.1.3 Concentración de aniones más comunes: Cl^- y SO_4^{2-}	145
3.1.4 Concentración inicial de carbono orgánico disuelto.....	153
3.2 Evolución de la toxicidad y de la biodegradabilidad durante la degradación de una mezcla de plaguicidas comerciales mediante foto-Fenton solar.....	158
3.2.1 Mezcla de plaguicidas a 200 mg/L de COD.....	159
3.2.2 Mezcla de plaguicidas a 500 mg/L de COD.....	167
3.3 Combinación de foto-Fenton solar y tratamiento biológico a escala piloto.....	172
3.3.1 Combinación de foto-Fenton solar y tratamiento biológico	172
3.3.2 Combinación de tratamiento biológico y foto-Fenton solar	174
3.4 Aplicación industrial del proceso combinado foto-Fenton solar y tratamiento biológico.....	179
3.4.1 Tratamiento de la mezcla de cinco plaguicidas a escala industrial...	179
3.4.2 Tratamiento de un agua residual real contaminada con plaguicidas	182
3.4.2.1 Combinación de foto-Fenton solar y tratamiento biológico en modo discontinuo.....	183
3.4.2.2 Combinación de foto-Fenton solar y tratamiento biológico en modo continuo.....	191
CONCLUSIONES.....	197
CONCLUSIONS.....	201
REFERENCIAS.....	205
GLOSARIO.....	229
ANEXO.....	233

Índice de Figuras

Figura 1.1:	Estimación de la distribución de los recursos hídricos del planeta (procedente del Cuarto Informe sobre las Perspectivas del Medio Ambiente Mundial (GEO-4) de la ONU de 2007)	2
Figura 1.2:	Disponibilidad de agua potable a nivel mundial en el año 2000 expresada en m ³ anuales per cápita (adaptada de World Resources Institute, Washington DC, 2000)	4
Figura 1.3:	Mapa de seguimiento de la sequía en España de noviembre del 2009. Estado de los sistemas de explotación de recursos (fuente: Subdirección General de Planificación Hidrológica y Uso Sostenible del Agua. Dirección General del Agua. MARM)	5
Figura 1.4:	Emisión de contaminantes orgánicos en aguas (adaptada de la librería de mapas y gráficos de la UNEP/GRID – Arendal, 2004) expresada en términos de DBO	7
Figura 1.5:	Legislación aplicable en materia de contaminación de aguas	14
Figura 1.6:	Evolución de la superficie dedicada a invernaderos en la provincia de Almería desde el año 1974 hasta el 2000 (fuente: Programa Medioambiental de las Naciones Unidas, UNEP)	15
Figura 1.7:	Procesos físicos y/o químicos que pueden sufrir los plaguicidas en el medio ambiente	18
Figura 1.8:	Rutas de acceso por las que los plaguicidas entran en contacto con el ser humano	20
Figura 1.9:	Publicaciones relacionadas con los procesos de Fenton y foto-Fenton (barras) y foto-Fenton solar (puntos) entre 2000 y 2009 (Fuente: www.scopus.com; palabras clave utilizada en la búsqueda: 'Fenton' y 'solar Fenton')	28
Figura 1.10:	Distribución de especies férricas en disolución acuosa a diferentes pH a una concentración de 20 mg/L a 20 °C	38
Figura 1.11:	Recorrido de los fotones en un CPC con un semi-ángulo de aceptación de 90°, estando el sol situado en el cenit	45
Figura 1.12:	Diagrama de decisión para definir la estrategia más adecuada para el tratamiento de aguas residuales mediante biotratamiento, PAO o combinación de ambos	51
Figura 1.13:	Métodos de eliminación de contaminantes en aguas residuales industriales	55
Figura 2.1:	Fotografía del analizador de carbono orgánico total Shimadzu TOC-VCSN instalado en el laboratorio de la PSA	88
Figura 2.2:	Fotografía del HPLC (Agilent Technologies serie 1100) instalado en el laboratorio de la PSA	89
Figura 2.3:	Fotografía de los cromatógrafos iónicos DX120 y DX600 disponibles en el laboratorio de la PSA	91
Figura 2.4:	Fotografía del radiómetro de UV global empleado en los ensayos realizados en la PSA	101
Figura 2.5:	Fotografía del respirómetro BM-T disponible en la PSA	105
Figura 2.6:	Diagrama de flujo del fotorreactor construido en la PSA para aplicaciones de fotocátalisis homogénea	109
Figura 2.7:	Fotografía de los cuatro módulos de concentradores CPC (izquierda) e interior de la caseta que protege al tanque de recirculación, los sensores, el sistema de calefacción y refrigeración y el cuadro eléctrico (derecha)	110
Figura 2.8:	Esquema ilustrativo del IBR	113
Figura 2.9:	Fotografías del IBR instalado en la PSA	114
Figura 2.10:	Esquema del fotorreactor industrial	117
Figura 2.11:	Fotografía del fotorreactor industrial	118
Figura 2.12:	Diagramas del sistema biológico industrial instalado en ALBAIDA RESIDUOS S.L.	120
Figura 2.13:	Fotografía del IBR instalado en ALBAIDA RESIDUOS S.L.	121
Figura 2.14:	Evolución del COD y del N-NH ₄ ⁺ durante la puesta en marcha y adaptación del IBR industrial	123
Figura 3.1:	Mineralización de la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton y H ₂ O ₂ consumido a 5, 20 y 55 mg/L de Fe ²⁺ (COD ₀ : 200 mg/L, 35 °C)	128

Figura 3.2:	Concentración de oxamilo, metomilo y pirimetanil a 55 mg/L de Fe ²⁺ y Fe ³⁺ durante la degradación de la mezcla de los plaguicidas mediante foto-Fenton (COD ₀ : 200 mg/L, 35 °C)	131
Figura 3.3:	Transmitancia del Fe ³⁺ disuelto en agua en función de la concentración de Fe ³⁺ a diferentes longitudes de paso de luz. Gráfica insertada: Coeficiente de extinción molar del Fe ³⁺ disuelto en agua (adaptadas de Malato et al., 2004)	133
Figura 3.4:	Mineralización de la mezcla de plaguicidas mediante Fenton (20 mg/L Fe ²⁺ y Fe ³⁺ , COD ₀ : 50 y 100 mg/L) y Foto-Fenton (20 mg/L Fe ²⁺ , COD ₀ : 100 mg/L)	135
Figura 3.5:	Mineralización de la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton y H ₂ O ₂ consumido a diferentes temperaturas (COD ₀ : 200 mg/L, 20 mg/L Fe ²⁺)	137
Figura 3.6:	Concentración de hierro disuelto durante los ensayos de foto-Fenton a diferentes temperaturas (COD ₀ : 200 mg/L, 20 mg/L Fe ²⁺)	138
Figura 3.7:	(a) Mineralización de la mezcla de plaguicidas y H ₂ O ₂ consumido (b) concentración de hierro disuelto durante los ensayos de foto-Fenton a 50 °C con y sin adición de Fe (COD ₀ : 200 mg/L, 20 mg/L Fe ²⁺)	139
Figura 3.8:	Concentración de hierro y H ₂ O ₂ consumido en la oscuridad con plaguicidas, en la oscuridad en ausencia de plaguicidas y bajo radiación solar en ausencia de plaguicidas, a diferentes temperaturas de operación (20 mg/L Fe ²⁺ , 100-300 mg/L H ₂ O ₂)	143
Figura 3.9:	Superficie de respuesta del consumo de H ₂ O ₂ en presencia de Cl ⁻ y SO ₄ ²⁻ para conseguir: a) degradación de las materias activas (<1 mg/L), b) 50% mineralización, durante la degradación de la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton (COD ₀ : 200 mg/L, 20 mg/L Fe ²⁺ , 35 °C)	149
Figura 3.10:	Superficie de respuesta del tiempo de iluminación en presencia de Cl ⁻ y SO ₄ ²⁻ para conseguir: a) degradación de las materias activas (<1 mg/L), b) 50% mineralización, durante la degradación de la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton (COD ₀ : 200 mg/L, 20 mg/L Fe ²⁺ , 35 °C)	151
Figura 3.11:	Mineralización y eliminación de la suma de las materias activas mediante foto-Fenton a diferentes valores de COD inicial (20 mg/L Fe ²⁺ , 35° C)	154
Figura 3.12:	Evolución del COD, DQO y EOM durante la degradación de la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton (COD ₀ : 200 mg/L, 20 mg/L Fe ²⁺ , 35 °C)	160
Figura 3.13:	Evolución del COD y de la toxicidad (porcentaje de inhibición de la bacteria <i>Vibrio fischeri</i> tras 30 minutos de exposición) de muestras parcialmente fototratadas a lo largo del proceso de degradación de la mezcla de plaguicidas (COD ₀ : 200 mg/L, 20 mg/L Fe ²⁺ , 35 °C). Se incluyen las muestras seleccionadas para el posterior análisis de biodegradabilidad mediante ZW	161
Figura 3.14:	Estructuras químicas del oxamilo (C ₇ H ₁₃ N ₃ O ₃ S, izquierda) y del oximino (metil-2-dimetilamino-N-hidroxi-2-oxoetanimidotoiato, C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ S, derecha)	162
Figura 3.15:	Evolución de las concentraciones de oxamilo y oximino expresadas en mg/L durante dos ensayos de hidrólisis a pH 3 y pH 7 (C ₀ oxamilo: 200 mg/L)	163
Figura 3.16:	Cromatograma y espectros de absorción del oxamilo y el oximino tras tres días de hidrólisis a pH: 7	164
Figura 3.17:	Análisis de biodegradabilidad (ZW) de muestras parcialmente fototratadas (marcadas en la figura 3.13 , COD ₀ : 200 mg/L, 20 mg/L Fe ²⁺ , 35 °C)	165
Figura 3.18:	Evolución de los cinco principios activos y del oximino en M1 (a) y M2 (b) durante el análisis de biodegradabilidad de ZW	166
Figura 3.19:	Evolución del COD, DQO y EOM durante la degradación de la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton (COD ₀ : 500 mg/L, 20 mg/L Fe ²⁺ , 35 °C)	168
Figura 3.20:	Evolución del COD y de la toxicidad (porcentaje de inhibición de la bacteria <i>Vibrio fischeri</i> tras 30 minutos de exposición y de fangos activos mediante respirometría) de muestras parcialmente fototratadas a lo largo del proceso de degradación de la mezcla de plaguicidas (COD ₀ : 500 mg/L, 20 mg/L Fe ²⁺ , 35 °C). Se incluyen las muestras seleccionadas para el posterior análisis de biodegradabilidad mediante ZW	169
Figura 3.21:	Análisis de biodegradabilidad (ZW) de muestras parcialmente fototratadas (marcadas en la figura 3.20 , COD ₀ : 500 mg/L, 20 mg/L Fe ²⁺ , 35 °C)	171
Figura 3.22:	Mineralización de la mezcla de plaguicidas mediante el sistema combinado FF/IBR (COD ₀ : 480 mg/L). Se incluye la degradación de las materias activas y consumo de H ₂ O ₂ durante el proceso de FF y la concentración de N-NH ₄ ⁺ y N-NO ₃ ⁻ durante el IBR	174
Figura 3.23:	Adaptación del IBR a plaguicidas sin tratar. Evolución del COD y de las materias activas de una mezcla de influente sintético de EDAR (COD: 250 mg/L) y de plaguicidas comerciales (COD: 250 mg/L; 20% de cada uno)	

	durante su tratamiento en el IBR	175
Figura 3.24:	Mineralización de la mezcla de plaguicidas y degradación de las materias activas mediante el sistema combinado IBR/FF (COD ₀ : 490 mg/L). Se incluye el consumo de H ₂ O ₂ durante el proceso de FF	177
Figura 3.25:	Análisis de biodegradabilidad de ZW de disoluciones de Vydate® (10 % oxamilo) y Metomur® (20 % metomilo) a COD ₀ : 200 mg/L. Se incluyen las concentraciones de oxamilo, metomilo y oximino durante el ZW	178
Figura 3.26:	Mineralización de la mezcla de plaguicidas mediante el sistema combinado FF/IBR a escala industrial (COD ₀ : 500 mg/L). Se incluye la degradación de las materias activas y consumo de H ₂ O ₂ durante el proceso de FF y la concentración de N-NH ₄ ⁺ durante el IBR	181
Figura 3.27:	Mineralización del agua real (COD y DQO) mediante el sistema combinado FF/IBR. Se incluye el EOM y el consumo de H ₂ O ₂ durante el proceso de foto-Fenton (COD ₀ : 200 mg/L, 20 mg/L Fe ²⁺) y la concentración de N-NH ₄ ⁺ durante el IBR	184
Figura 3.28:	Mineralización del agua real (COD y DQO) mediante el sistema combinado FF/IBR. Se incluye el EOM y el consumo de H ₂ O ₂ durante el proceso de foto-Fenton (COD ₀ : 480 mg/L, 20 mg/L Fe ²⁺) y la concentración de N-NH ₄ ⁺ durante el tratamiento biológico	185
Figura 3.29:	Estructura de los principios activos detectados en el agua de lavado de envases de plaguicidas	188
Figura 3.30:	Detección de plaguicidas en el agua real mediante LC-TOF-MS: (a) cromatograma de iones totales (b) cromatograma de iones extraídos de la azoxistrobina (c) cromatograma de iones extraídos del tiacloprid (c) espectro de masas de la azoxistrobina (t _R : 10.14 min) (d) espectro de masas del tiacloprid (t _R : 7.32 min)	189
Figura 3.31:	Evolución de la concentración de los plaguicidas contenidos en el agua real durante el sistema combinado FF/IBR (COD ₀ : 480 mg/L). Se incluyen los tiempos de tratamiento de cada una de las muestras	190
Figura 3.32:	Operación del IBR en modo continuo. Evolución del COD, la DQO y el N-NH ₄ ⁺ a la salida del biotratamiento	192

Índice de Tablas

Tabla 1.1:	Lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas [‘Directiva de Sustancias Prioritarias’ (2008/105/CE)]	10
Tabla 1.2:	Resumen de los principales PAO. Características, aplicaciones y referencias	23
Tabla 1.3:	Consideraciones para el diseño de un fotorreactor para procesos de foto-Fenton solar	46
Tabla 1.4:	Grupos de investigación que emplean fotorreactores del tipo CPC en aplicaciones de descontaminación y desinfección de aguas	47
Tabla 1.5:	Estudios de degradación de plaguicidas en planta piloto vía tratamiento combinado foto-Fenton/reactor biológico	54
Tabla 1.6:	Resumen de estudios publicados acerca de la aplicación de PAO o combinaciones de PAO al tratamiento de aguas residuales industriales	57
Tabla 1.7:	Resumen de estudios publicados acerca de la aplicación de combinaciones de PAO y tratamientos físico-químicos al tratamiento de aguas residuales industriales	64
Tabla 1.8:	Resumen de estudios publicados acerca de la aplicación de combinaciones de PAO y procesos biológicos al tratamiento de aguas residuales industriales	68
Tabla 2.1:	Principales características de los plaguicidas estudiados	84
Tabla 2.2:	Composición de dos efluentes residuales industriales	86
Tabla 2.3:	Fase móvil y condiciones de detección en los cromatógrafos iónicos	93
Tabla 2.4:	Componentes del medio mineral empleado en el ensayo de ZW	107
Tabla 2.5:	Características del fotorreactor CPC para foto-Fenton solar	110
Tabla 2.6:	Componentes del medio mineral empleado en la puesta en marcha y acondicionamiento de los reactores biológicos	115
Tabla 2.7:	Composición del influente de EDAR simulado	115
Tabla 3.1:	Consumos de H_2O_2 y t_{30W} para la eliminación de las materias activas y el 50 % de mineralización durante la degradación de la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton a diferentes especies y concentraciones de hierro (COD_0 : 200 mg/L, 35 °C)	128
Tabla 3.2:	Constantes cinéticas y coeficientes de determinación (R^2) correspondientes a la degradación de cada compuesto contenido en la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton a diferentes concentraciones y especies de Fe (COD_0 : 200 mg/L, 35 °C)	130
Tabla 3.3:	Comparación de los procesos de Fenton y foto-Fenton para la degradación de la mezcla de plaguicidas (COD_0 : 100 mg/L, 20 mg/L Fe^{2+})	136
Tabla 3.4:	Consumos de H_2O_2 y t_{30W} para la eliminación de las materias activas y el 50 % de mineralización durante la degradación de la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton a diferentes temperaturas (COD_0 : 200 mg/L, 20 mg/L Fe^{2+})	140
Tabla 3.5:	Constantes cinéticas y coeficientes de determinación (R^2) correspondientes a la degradación de cada compuesto contenido en la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton a diferentes temperaturas (COD_0 : 200 mg/L, 20 mg/L Fe^{2+})	142
Tabla 3.6:	Matriz del diseño experimental compuesto central (dos variables a dos niveles). Valores de las variables de respuesta (t_{30W} y consumo de H_2O_2)	148
Tabla 3.7:	Concentración inicial de los principios activos contenidos en la mezcla de plaguicidas a tres valores de COD inicial	153
Tabla 3.8:	Consumos de H_2O_2 y t_{30W} para la eliminación de las materias activas y el 50 % de mineralización durante la degradación de la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton a diferentes valores de COD inicial (20 mg/L Fe^{2+} , 35 °C)	154
Tabla 3.9:	Constantes cinéticas y coeficientes de determinación (R^2) correspondientes a la degradación de cada compuesto contenido en la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton a diferentes valores de COD inicial (20 mg/L Fe^{2+} , 35 °C)	156
Tabla 3.10:	COD, DQO y concentración de las materias activas en función del H_2O_2 consumido en las cuatro primeras muestras durante la degradación de la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton (COD_0 : 200 mg/L, 20 mg/L Fe^{2+} , 35 °C)	159
Tabla 3.11:	Análisis de biodegradabilidad (ZW) de las muestras parcialmente fototratadas (COD_0 : 200 mg/L, 20 mg/L Fe^{2+} , 35 °C)	164

Tabla 3.12:	COD, DQO y concentración de las materias activas en función del H ₂ O ₂ consumido en las primeras ocho muestras durante la degradación de la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton(COD ₀ : 500 mg/L, 20 mg/L Fe ²⁺ , 35 °C)	167
Tabla 3.13:	Análisis de biodegradabilidad (ZW) de las muestras parcialmente fototratadas (COD ₀ : 500 mg/L, 20 mg/L Fe ²⁺ , 35 °C)	170
Tabla 3.14:	Evolución de la toxicidad expresada como el porcentaje de inhibición de la bacteria marina <i>Vibrio fischeri</i> durante el tratamiento del agua real (COD ₀ :480 mg/L) mediante el sistema combinado FF/IBR	186
Tabla 3.15:	Concentración inicial y porcentajes de reducción de los principios activos contenidos en el agua real durante el proceso combinado FF/IBR (COD ₀ : 480 mg/L)	191

RESUMEN

RESUMEN

El desarrollo de la agricultura intensiva en el sureste peninsular ha supuesto una problemática ambiental considerable derivada del uso de plaguicidas, ya que estos compuestos suponen un riesgo potencial tanto para el medio ambiente como para la salud. Dado que estas sustancias son generalmente tóxicas y biorrecalcitrantes, y no se eliminan en los tratamientos de aguas residuales convencionales, se ha generado una creciente demanda de tecnologías de eliminación alternativas a los procesos existentes.

En este contexto, los procesos avanzados de oxidación (PAO) se han descrito como métodos efectivos para eliminar de manera inespecífica un amplio número de contaminantes persistentes. No obstante, los PAO tienen la desventaja de ser relativamente caros ya que precisan de reactores sofisticados, consumo energético y de reactivos. Entre las medidas adoptadas para conseguir una reducción en el gasto energético se encuentra la utilización de PAO compatibles con el uso de la energía solar. Otra de las medidas para disminuir los costes consiste en el desarrollo de sistemas que integren PAO y tratamiento biológico, ya que se ha demostrado que estos procesos son capaces de aumentar la biodegradabilidad de aguas residuales biorrecalcitrantes. A pesar de que se han propuesto diferentes sistemas que combinan PAO y procesos biológicos para el tratamiento de aguas reales conteniendo sustancias persistentes, las aplicaciones industriales de estas tecnologías son aún escasas.

En esta Tesis Doctoral se propone una estrategia de diseño de un sistema industrial que integra los procesos de foto-Fenton solar y oxidación biológica para el tratamiento de aguas

residuales contaminadas con plaguicidas, verificándose esta tecnología mediante el tratamiento de efluentes reales. La selección de este sistema se ha basado en ensayos previos realizados con aguas modelo en planta piloto, con objeto de profundizar en los mecanismos de reacción y determinar las condiciones de operación más favorables.

En primer lugar se realizó un estudio detallado del proceso de degradación de plaguicidas en aguas modelo mediante foto-Fenton solar en un reactor piloto compuesto por captadores del tipo parabólico compuestos (CPC) con una concentración de 200 mg/L de carbono orgánico disuelto inicial. Se seleccionó una mezcla de cinco plaguicidas comerciales comúnmente empleados en agricultura intensiva ((Vydate[®] (10% oxamilo), Metomur[®] (20% metomilo), Couraze[®] (20% imidacloprid), Ditimur-40[®] (40% dimetoato) y Scala[®] (40% pirimetanil)). El objetivo fue conocer la influencia de las principales variables operacionales que intervienen en el proceso de foto-Fenton (concentración y especie de hierro, temperatura, presencia de iones más comunes y concentración de carbono orgánico disuelto inicial) sobre la eficiencia del mismo. Para ello se evaluó el tiempo de tratamiento y el consumo de H₂O₂ requeridos para alcanzar cierto grado de mineralización, ya que se trata de parámetros clave en el diseño de la etapa fotocatalítica.

Se realizaron ensayos de degradación de la mezcla de plaguicidas a tres concentraciones (5, 20 y 55 mg/L) y dos especies de hierro (Fe²⁺ y Fe³⁺). Se determinó que la especie empleada como fuente de catalizador inicial no es un factor crítico, ya que no afecta de manera significativa a la eficiencia de degradación del sistema. No obstante, los iones ferrosos demostraron ser ligeramente más efectivos que los férricos en la degradación de las materias activas contenidas en los plaguicidas comerciales. En cuanto a la concentración, 20 mg/L resultó ser la más adecuada para los fotorreactores empleados.

Los estudios a diferentes temperaturas de operación (25, 35, 42 y 50 °C) revelaron que la eficiencia de degradación aumenta de manera gradual con la temperatura de 25 a 42 °C. A 50 °C se produce una pérdida significativa del hierro en disolución por precipitación, hecho que reduce la velocidad del proceso global.

Se analizó también el efecto de la salinidad del agua variando las concentraciones de Cl⁻ y SO₄²⁻ dentro del intervalo característico en aguas naturales (Cl⁻: 100 – 2000 mg/L, SO₄²⁻: 50 – 500 mg/L). Para ello, se aplicó un diseño experimental factorial y se analizó la superficie de respuesta obtenida. Se concluyó que la presencia de iones Cl⁻ y SO₄²⁻ en el rango de concentraciones propio de aguas residuales convencionales no modifica el tiempo de tratamiento de manera significativa, aunque sí aumenta el consumo de H₂O₂.

Posteriormente, se estudió la evolución de la toxicidad y biodegradabilidad de estas aguas durante el proceso de foto-Fenton con el fin de determinar el grado de mineralización en el que el agua residual se torna biodegradable. Los ensayos se realizaron empleando las condiciones de operación más favorables según el estudio anterior (20 mg/L Fe^{2+} , 35 ° C) a dos valores de COD inicial (200 y 500 mg/L; 20% proveniente de cada plaguicida). El tratamiento de foto-Fenton produjo una reducción en la toxicidad inicial de la mezcla (del 96 al 50 % de inhibición de la luminiscencia de la bacteria *Vibrio fischeri*) y un aumento progresivo en la biodegradabilidad del agua residual (del 50 al 95% de acuerdo con el ensayo de Zahn-Wellens), pudiendo ser tratada en un proceso biológico una vez eliminadas las materias activas contenidas en los plaguicidas comerciales.

Por tanto, como tratamiento más adecuado se planteó la aplicación del proceso de foto-Fenton hasta conseguir la completa degradación de los principios activos, seguido de un biotratamiento.

El siguiente paso fue el estudio de la eficiencia del sistema combinado a escala piloto. Se consideraron dos posibles alternativas de combinación (foto-Fenton/tratamiento biológico, tratamiento biológico/foto-Fenton). El reactor biológico escogido fue un biorreactor de biomasa inmovilizada (IBR) relleno de soportes de polipropileno Pall®Ring colonizados por fangos activos procedentes de la EDAR municipal de Almería. La eficiencia del sistema combinado foto-Fenton/IBR a escala piloto en términos de mineralización fue del 94%, 35.5% correspondiente al proceso de foto-Fenton y 58.5% al tratamiento biológico. La combinación IBR/foto-Fenton no resultó adecuada para la descontaminación del agua tratada.

A partir de estos resultados se ensayó la alternativa foto-Fenton /IBR a escala industrial para la descontaminación del agua modelo. El fotorreactor industrial tipo CPC cuenta con un área total de captadores de 150 m² y un volumen iluminado de 1060 L. El biorreactor industrial (también IBR) se compone de dos tanques de lecho fijo de 1230 L cada uno. La eficiencia del proceso integrado a escala industrial resultó ser del 84 %, 35% del proceso de foto-Fenton y 49% del biotratamiento, valor inferior al obtenido en planta piloto.

El último paso consistió en comprobar la viabilidad técnica del sistema combinado industrial para la descontaminación de aguas reales considerando todos los estudios previos. Los ensayos de foto-Fenton solar se llevaron a cabo en modo discontinuo (a pH 2.8 y 20 mg/L de Fe^{2+}), mientras que el reactor biológico se operó tanto en modo discontinuo como en continuo. Las aguas reales provienen de ALBAIDA RESIDUOS S.L., empresa que recoge los envases vacíos de plaguicidas procedentes de los invernaderos de las regiones de Almería, Granada y Jaén con el objetivo de reciclarlos. Estos envases se lavan, generando

aguas de lavado contaminadas con plaguicidas. La composición del agua residual real se determinó mediante cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas con un analizador de tiempo de vuelo con interfase de electrospray (LC-TOF-MS). En este caso, la eficiencia del sistema combinado fue del 84%, 37.5% correspondiente al proceso fotocatalítico y 46.5% a la etapa biológica.

El estudio demostró que el proceso de foto-Fenton es capaz de aumentar la biodegradabilidad de aguas residuales reales ($\text{COD} \approx 500 \text{ mg/L}$) contaminadas con compuestos persistentes.

El sistema combinado industrial fue capaz de eliminar las materias activas contenidas en los plaguicidas comerciales, disminuir la toxicidad y reducir el COD y la DQO del agua residual de manera significativa (hasta más del 80% de mineralización), demostrando ser una opción eficaz para la descontaminación de este tipo de efluentes.

ABSTRACT

ABSTRACT

The recent growth of intensive agriculture in the Mediterranean Basin has not only caused heavy consumption of scarce fresh water resources, but also water pollution by pesticides. These often chemically stable and recalcitrant substances are not eliminated by conventional water treatments and represent a threat to both public health and the environment due to their persistence and long-term toxicity. Since this type of pollution is not yet controlled, there is a need for the development and optimization of feasible wastewater treatment technologies to solve the problem.

Advanced Oxidation Processes (AOPs) have been described as effective methods for oxidizing these compounds because of their capacity for mineralizing almost any organic pollutant due to their production of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$), powerful unselective oxidants. However, high AOP operating costs are a significant drawback to their industrial application. Some proposed cost-cutting measures are the use of renewable energy resources, i.e., sunlight as the source of radiation for running the AOP or integrating AOPs with biological treatments to increase the biodegradability of recalcitrant wastewater in a combined process. Although several such combined systems have been proposed for the treatment of different kinds of industrial wastewater, there are still no large-scale commercial or industrial applications.

This Doctoral Thesis aims to go further by proposing a design strategy for an industrial combined solar photo-Fenton/aerobic biological system for the decontamination of real wastewater containing pesticides based on preliminary laboratory and pilot-plant-scale testing with a model water.

Firstly, a detailed study of photo-Fenton degradation of a model wastewater containing commercial pesticides with an original dissolved organic carbon (DOC) of 200 mg/L was carried out in a pilot compound parabolic collector (CPC) solar photoreactor. The model wastewater selected contained a mixture of five commercial pesticides commonly used in intensive agriculture (Vydate[®] (10% w/v oxamyl, C₇H₁₃N₃O₃S), Metomur[®], (20% w/v methomyl, C₅H₁₀N₂O₂S), Couraze[®] (20% w/v imidacloprid, C₁₆H₂₂ClN₃O), Ditimur-40[®] (40% w/v dimethoate, C₅H₁₂NO₃PS₂) and Scala[®] (40% w/v pyrimethanil, C₁₂H₁₃N₃)).

The purpose of this study was to find out the influence of the main operating variables involved in the photo-Fenton process (iron species and concentration, operating temperature, presence of common ions and total concentration of organics as dissolved organic carbon) on degradation efficiency. The treatment time and hydrogen peroxide required for a certain amount of mineralization were evaluated, since these parameters determine the efficiency of the photocatalytic process.

Photo-Fenton degradation of the pesticide mixture was evaluated at three concentrations (5, 20 and 55 mg/L) and with two iron species (Fe²⁺ and Fe³⁺). The use of ferrous or ferric ions as the catalyst source in Fenton reactions is not critical, as mineralization results were comparable for both. However, ingredient degradation by ferrous ions was slightly more active than ferric. An iron concentration of 20 mg/L was found to be the most suitable for the photoreactors employed.

Photo-Fenton experiments at different operating temperatures (25, 35, 42 and 50 °C) revealed that degradation efficiency increases gradually with temperature up to 42 °C. At higher temperatures, a significant loss of iron by precipitation quickly occurs, decreasing the degradation rate noticeably.

The influence of Cl⁻ and SO₄²⁻ in the concentration range typically found in natural water (Cl⁻: 100 – 2000 mg/L, SO₄²⁻: 50 – 500 mg/L) was also analyzed, employing a central composite experimental design and surface response analysis. It was concluded that neither Cl⁻ or SO₄²⁻ anions noticeably reduced the photo-Fenton treatment time in this concentration range, but they increased hydrogen peroxide consumption.

The next step was evaluation of the toxicity and biodegradability of the model wastewater during photo-Fenton to determine how much mineralization was required for the recalcitrant water to become biodegradable. These experiments were carried out employing the most favorable operating conditions found in previous studies (20 mg/L Fe²⁺, 35 °C) at two different original amounts of DOC (200 and 500 mg/L; 20% from each commercial pesticide).

Photo-Fenton significantly reduced the original toxicity of the mixture (from 96 to 50% inhibition of *Vibrio fischeri* luminescent bacteria) and gradually increased biodegradability (50 to 95% according to the Zahn-Wellens test). Moreover, the wastewater became biodegradable as soon as the active ingredients contained in the commercial pesticides were completely eliminated. Therefore, the treatment strategy proposed for this water was to apply photo-Fenton until complete degradation of the active ingredients followed by aerobic biotreatment.

Then the degradation efficiency of the combined pilot-scale system was evaluated with the model wastewater using two different strategies, photo-Fenton/biotreatment and biotreatment/photo-Fenton. The bioreactor was an immobilized biomass reactor (IBR) filled with polypropylene Pall® Ring supports colonized by activated sludge from the Almería (SE Spain) municipal wastewater treatment plant. The DOC reduction efficiency of the combined photo-Fenton/IBR pilot system was 94% (35.5% corresponding to photo-Fenton and 58.5% to the biotreatment). The IBR/photo-Fenton combination did not effectively decontaminate the wastewater.

In view of these results, degradation of the model wastewater in the combined photo-Fenton/IBR system was evaluated at industrial scale. The industrial photoreactor was also a CPC with 150 m² of illuminated area and 1060 L of illuminated volume. The industrial bioreactor was composed of two 1230-L IBR tanks. Degradation efficiency of the industrial combined system was lower than in the pilot plant: 84%, 35% from the photo-Fenton process and 49% from biotreatment.

The last step consisted of confirming the technical feasibility of the proposed industrial combined system for the decontamination of real wastewater taking into account all the previous results. Photo-Fenton degradation experiments were performed in batch mode (at pH 2.8 and 20 mg/L of Fe), and the bioreactor was operated both in batch and continuous mode. The industrial wastewater came from ALBAIDA RESIDUOS S.L., which selectively collects empty plastic pesticide containers from greenhouses in the provinces of Almería, Granada and Jaén (Spain) for recycling (around 2 million containers per year from 30 000 Ha of greenhouses). These containers are shredded and washed, producing water contaminated by pesticides. The composition of the real water was determined by liquid chromatography electrospray time-of-flight mass spectrometry (LC-TOF-MS). The efficiency of the combined system was 84%, 37.5% corresponding to the photocatalytic stage and 46.5% to the biotreatment.

The study demonstrated that photo-Fenton is able to enhance biodegradability of real wastewater with a high organic load ($\text{DOC} \approx 500 \text{ mg/L}$) containing biorecalcitrant compounds.

The combined technology was able to eliminate the active ingredient contained in the commercial pesticides, reduce toxicity and significantly decrease the DOC and chemical oxygen demand (to over 80% of mineralization), and is therefore a feasible technology for decontamination of such wastewater.

OBJETIVOS Y

PLAN EXPERIMENTAL

OBJETIVOS Y PLAN EXPERIMENTAL

Objetivos

Como consecuencia del reciente crecimiento de la agricultura intensiva en la costa Mediterránea, la contaminación ambiental ha aumentado considerablemente debido a la presencia de plaguicidas en aguas y suelos. Los plaguicidas de última generación presentan elevada solubilidad en agua y baja afinidad de adsorción en suelos, lo que favorece la contaminación de aguas subterráneas y superficiales. Además, estas sustancias son generalmente tóxicas y biorrecalcitrantes, por lo que no se eliminan en los tratamientos de aguas residuales convencionales y por tanto suponen un riesgo potencial tanto para el medio ambiente como para la salud. En este contexto, y con el objetivo de proteger y mejorar la calidad de los recursos hídricos naturales, se ha generado una creciente demanda de desarrollo de tecnologías alternativas a los procesos convencionales para la depuración de aguas residuales contaminadas con sustancias persistentes.

Los procesos avanzados de oxidación (PAO) están cobrando especial interés, ya que son métodos muy efectivos para eliminar de manera inespecífica un amplio rango de contaminantes persistentes. No obstante, estos procesos tienen la desventaja de ser caros ya que precisan de reactores sofisticados, consumo energético y de reactivos. Entre las medidas adoptadas para conseguir una reducción en el gasto energético se encuentra la utilización de PAO compatibles con el uso de la energía solar. Entre aquellos PAO que pueden llevarse a cabo con energía solar, el proceso de foto-Fenton se ha descrito como uno de los más efectivos para tratar contaminantes disueltos en agua.

Otra de las medidas para conseguir una disminución en los costes consiste en el desarrollo de sistemas que integren PAO y tratamiento biológico. A pesar de que se han propuesto diferentes sistemas que combinan foto-Fenton y procesos biológicos para el tratamiento de aguas industriales contaminadas con sustancias persistentes, las aplicaciones industriales de estas tecnologías son realmente escasas. En general, los estudios realizados se limitan a la evaluación de parámetros globales de biodegradabilidad y/o toxicidad a escala de laboratorio con aguas residuales modelo. Por ende, el análisis tanto de los procesos individuales (foto-Fenton y tratamiento biológico) como del sistema integrado con el fin de escalar la tecnología abre un campo de investigación muy atractivo.

El presente trabajo se ha desarrollado principalmente en las instalaciones de la Plataforma Solar de Almería en el marco de dos proyectos de investigación que se han centrado en los aspectos descritos anteriormente: '*Desarrollo de sistemas acoplados de oxidación (fotocatálisis solar y oxidación biológica) para la depuración de efluentes acuosos contaminados con plaguicidas no biodegradables* (CTQ2006-14743-C03-03/PPQ)', financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia y desarrollado entre octubre de 2006 y septiembre de 2009; e '*Innovative and integrated technologies for the treatment of industrial wastewater* (contrato nº 036882)', financiado por la Unión Europea dentro del 6º Programa Marco, entre noviembre de 2006 y abril de 2010.

El objetivo principal de la Tesis se centra en estudiar, a escala industrial, el proceso de foto-Fenton solar combinado con un tratamiento biológico para la depuración de aguas residuales conteniendo compuestos biorrecalcitrantes. Inicialmente, se ha realizado un estudio detallado del proceso de foto-Fenton aplicado a aguas modelo en planta piloto, con objeto de profundizar en los mecanismos de reacción y determinar las condiciones de operación más favorables. Posteriormente, en una planta industrial, se ha estudiado la eficiencia del proceso integrado, tanto con aguas modelo como con aguas reales.

Las aguas modelo seleccionadas contienen una mezcla de cinco plaguicidas comerciales comúnmente empleados en agricultura intensiva (Vydate[®], Metomur[®], Couraze[®], Ditimur-40[®] y Scala[®]), con el fin de reproducir condiciones cercanas a agua reales. Las materias activas contenidas en los productos comerciales presentan elevada solubilidad en agua (> 50 mg/L a 20-25 °C) y pertenecen a diversas familias de plaguicidas (organofosforados, oximas de carbamatos, pirimidinas y organoclorados). Las aguas industriales reales provienen de ALBAIDA RESIDUOS S.L., empresa que recoge los envases vacíos de plaguicidas procedentes de los invernaderos de las regiones de Almería, Granada y Jaén con el objetivo de reciclarlos. Estos envases se lavan, generando aguas de lavado contaminadas con mezclas de plaguicidas comerciales.

Los objetivos específicos de la Tesis Doctoral se resumen a continuación:

1. Estudiar la descontaminación de aguas modelo mediante foto-Fenton solar considerando las siguientes variables: contenido inicial en contaminantes orgánicos, concentración y especie química de hierro, temperatura de operación y concentración de sales inorgánicas (cloruro y sulfato). Para ello se debe analizar el efecto de estas variables sobre el tiempo de tratamiento y el consumo de H₂O₂, parámetros que indican la eficiencia del proceso ya que determinan los costes de instalación y operación.
2. Estudiar la evolución de la toxicidad y biodegradabilidad de aguas modelo durante el proceso de foto-Fenton solar mediante diversas técnicas con el fin de detectar puntos de mínima toxicidad y máxima biodegradabilidad, necesarios para el diseño del sistema integrado.
3. Diseñar un sistema combinado foto-Fenton solar/tratamiento biológico a partir de las condiciones de operación más adecuadas obtenidas en los estudios previos realizados, evaluando su eficiencia tanto a escala piloto como industrial con aguas modelo.
4. Comprobar la viabilidad técnica del sistema combinado foto-Fenton solar/tratamiento biológico a escala industrial para la descontaminación de aguas reales.

Como objetivo complementario se pretende proponer una estrategia de diseño de un tratamiento integrado para lograr la descontaminación de cualquier efluente industrial no biodegradable.

Asumiendo las limitaciones de cualquier tratamiento planteado para un agua residual industrial específica, el trabajo trata de emplear una metodología consistente estudiando los aspectos generales que pueden ser aplicables a otros casos.

Plan experimental

Con el fin de alcanzar los objetivos específicos enumerados anteriormente se ha propuesto el siguiente plan experimental:

1. Estudio de la descontaminación de aguas modelo mediante foto-Fenton solar: efecto de las principales variables operacionales que intervienen en el proceso sobre la eficiencia del mismo (tiempo de tratamiento y consumo de H_2O_2).
 - 1.1. El primer lugar se estudió la influencia de la especie y concentración de hierro sobre la degradación de la mezcla de cinco plaguicidas mediante Fenton y foto-Fenton solar. Los ensayos de foto-Fenton se llevaron a cabo en un reactor piloto basado en un sistema de captadores solares del tipo parabólico compuestos (CPC), a una concentración de 200 mg/L de carbono orgánico disuelto inicial (40 mg/L proveniente de cada plaguicida comercial), empleando dos especies de hierro (Fe^{2+} y Fe^{3+}) a diferentes concentraciones (5, 20 y 55 mg/L).
 - 1.2. A continuación se analizó el efecto de la temperatura de operación sobre la eficiencia del proceso. Para ello, se realizaron ensayos de degradación de la mezcla de los cinco plaguicidas en planta piloto a diferentes temperaturas (25, 35, 42 y 50 °C; rango habitual en fotorreactores CPC en diferentes condiciones ambientales), a 200 mg/L de COD inicial (40 mg/L de cada plaguicida comercial) empleando la especie y concentración de hierro seleccionada en el paso 1.1. Con el fin de ahondar en el comportamiento de las variables estudiadas se llevaron a cabo ensayos en ausencia/presencia de radiación y ausencia/presencia de materia orgánica a las cuatro temperaturas seleccionadas.
 - 1.3. Se analizó también el efecto de la salinidad del agua sobre la eficiencia de degradación de la mezcla de plaguicidas comerciales mediante foto-Fenton solar variando las concentraciones de Cl^- y SO_4^{2-} dentro del rango característico en aguas naturales (Cl^- : 100 – 2000 mg/L, SO_4^{2-} : 50 – 500 mg/L). Para ello, se aplicó un diseño experimental y se analizó la superficie de respuesta obtenida. Los ensayos se llevaron a cabo en planta piloto a 200 mg/L de COD inicial (40 mg/L de cada plaguicida) empleando la especie y concentración de hierro seleccionada en el paso 1.1.
 - 1.4. Finalmente se estudió el efecto de la carga orgánica inicial. Se realizaron ensayos de degradación de la mezcla de plaguicidas a diferentes

concentraciones de COD inicial (100, 200 y 500 mg/L; 20% proveniente de cada plaguicida comercial) empleando la especie y concentración de hierro seleccionada en el apartado 1.1.

La evaluación tanto de las interdependencias entre las variables consideradas como de la influencia de las mismas sobre los parámetros indicativos de la eficiencia del proceso (velocidad de mineralización, consumo de peróxido de hidrógeno y tiempo de tratamiento para alcanzar mineralizaciones relevantes), permite la selección de las condiciones de operación más favorables para la degradación de la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton solar.

2. Estudio de la evolución de la toxicidad y biodegradabilidad de aguas modelo durante el proceso de degradación de la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton solar.

Con el fin de detectar puntos de mínima toxicidad y máxima biodegradabilidad, necesarios para el adecuado diseño del sistema combinado, se realizaron ensayos de foto-degradación de la mezcla seleccionada en las condiciones más favorables obtenidas anteriormente a dos valores de COD inicial (200 y 500 mg/L; 20% proveniente de cada plaguicida). En estos experimentos se tuvo especial cuidado en evitar la presencia de H_2O_2 , que podía distorsionar el resultado de los bioensayos. A lo largo de dichos experimentos se determinó también el estado de oxidación medio de la mezcla (EOM).

- 2.1. Evaluación de la toxicidad mediante el efecto inhibitorio de las aguas parcialmente tratadas sobre la emisión de bioluminiscencia por parte de la bacteria marina *Vibrio fischeri*.
- 2.2. Análisis de la toxicidad mediante evaluación del efecto inhibitorio de las aguas parcialmente tratadas sobre fangos activos procedentes de una EDAR a partir de ensayos de respirometría.
- 2.3. Análisis de la biodegradabilidad de las aguas parcialmente tratadas mediante el test de Zahn-Wellens (Directiva 88/302/EEC).

El análisis conjunto de los resultados obtenidos en los apartados 1 y 2 permite proponer el diseño de un sistema combinado foto-Fenton solar/tratamiento biológico para el tratamiento de aguas contaminadas con sustancias biorrecalcitrantes. Se establecen así

las condiciones operacionales más favorables (concentración de catalizador, temperatura, tiempo de tratamiento, dosis de H₂O₂, etc.) para minimizar la toxicidad y alcanzar la biodegradabilidad del agua residual inicial.

3. Estudio de la eficiencia del sistema combinado foto-Fenton solar/tratamiento biológico a escala piloto para la descontaminación de aguas modelo (Fotorreactor piloto: 75 L, Biorreactor piloto: 160 L).

- 3.1. Se realizaron ensayos conteniendo la mezcla de los plaguicidas a 500 mg/L de COD inicial (100 mg/L de cada uno), mediante la combinación de un pretratamiento con foto-Fenton (de acuerdo a lo descrito en los apartados 1 y 2) y un proceso biológico aeróbico a escala planta piloto en modo discontinuo. La oxidación biológica se llevó a cabo en un reactor de biomasa inmovilizada colonizado con fangos activos procedentes de una EDAR convencional.

- 3.2. Con el fin de considerar o descartar un posible tratamiento alternativo al propuesto se estudió la descontaminación del agua modelo a 500 mg/L de COD inicial mediante la combinación de un proceso biológico aeróbico y un postratamiento con foto-Fenton solar, utilizando los mismos dispositivos experimentales.

A partir de estos resultados se escogió la alternativa foto-Fenton solar/tratamiento biológico como tecnología adecuada para la descontaminación de las aguas contaminadas con plaguicidas, y por tanto se procedió al escalado de la misma.

4. Estudio de la eficiencia del sistema combinado foto-Fenton solar/tratamiento biológico a escala industrial para la descontaminación de aguas modelo (Fotorreactor: 2500 L, Biorreactor: 2500 L).

Con el fin de validar la aplicación de la tecnología propuesta a escala industrial, se realizaron ensayos de descontaminación de aguas modelo conteniendo la mezcla de los plaguicidas a 500 mg/L de COD inicial (100 mg/L de cada uno), mediante la combinación de un pretratamiento con foto-Fenton y un proceso biológico aeróbico a mayor escala, en un sistema equivalente al ensayado en planta piloto. Se compararon las eficiencias de ambos tratamientos combinados tanto a escala piloto como industrial.

5. Ratificación de la viabilidad técnica del sistema combinado a escala industrial para la descontaminación de aguas reales.

Considerando todos los resultados previos se procedió a la descontaminación de las aguas industriales reales procedentes del lavado de envases de plaguicidas a escala industrial mediante el sistema combinado propuesto.

- 5.1. Se realizaron ensayos partiendo de aguas reales a dos valores de COD iniciales: 200 y 500 mg/L. Se llevó a cabo la combinación mediante un pretratamiento mediante foto-Fenton y un proceso biológico en modo discontinuo.
- 5.2. Para asegurar la descontaminación de las aguas reales, además de los parámetros habituales (COD, DQO, etc.) se analizó la concentración de plaguicidas presentes en las aguas reales (desconocidos a priori) a lo largo de las etapas del proceso en el ensayo de COD₀: 500 mg/L mediante LC-TOF-MS.
- 5.3. Por último se probó la viabilidad del sistema combinado operando el biorreactor en modo continuo.

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

El trabajo de investigación que se presenta en esta Tesis Doctoral se ha desarrollado en el marco de dos proyectos de investigación de ámbito nacional y europeo. El primero, titulado *‘Desarrollo de sistemas acoplados de oxidación (fotocatálisis solar y oxidación biológica) para la depuración de efluentes acuosos contaminados con plaguicidas no biodegradables (FOTOBIOX, CTQ2006-14743-C03-03/PPQ)*, ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación y desarrollado entre octubre de 2006 y septiembre de 2009. La alumna ha sido beneficiaria de la beca FPI asociada a este proyecto (BES-2007-17204).

El segundo, *‘Innovative and integrated technologies for the treatment of industrial wastewater’* (INNOWATECH, contrato nº 036882), fue financiado por la Unión Europea dentro del 6º Programa Marco entre noviembre de 2006 y abril de 2010.

La experimentación se ha llevado a cabo fundamentalmente en la Plataforma Solar de Almería, realizándose el último periodo en la instalación industrial de la empresa ALBAIDA RESIDUOS S.L. situada en El Solanillo, localidad perteneciente al término municipal de Roquetas de Mar (Almería).

Durante el curso 2007/2008 se cursaron los estudios del programa de doctorado del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Almería, *‘Ingeniería de Bioprocesos e Ingeniería Industrial’*. En el curso 2008/2009 se llevó a cabo el trabajo de investigación tutelada denominado *‘Descontaminación de aguas contaminadas con plaguicidas comerciales mediante foto-Fenton solar’*, presentado en diciembre de 2009 para obtener el Diploma de Estudios Avanzados con la calificación de Sobresaliente.

1.1. Escasez y contaminación del agua

Los problemas derivados de la escasez y contaminación del agua suponen uno de los desafíos más relevantes a los que se enfrenta el hombre del siglo XXI, ya que amenazan un recurso fundamental para la continuidad de la vida. De toda el agua del planeta, sólo una mínima parte es aprovechable puesto que las aguas saladas suponen un 97.5% del total. Del 2.5% restante, el hielo de las regiones polares constituye un 68.9%, las aguas subterráneas un 30.8%, y sólo el 0.3% se encuentra en ríos y lagos; lo que reduce considerablemente la disponibilidad de las reservas de agua dulce. La **figura 1.1** muestra una estimación de la distribución de los recursos hídricos mundiales.

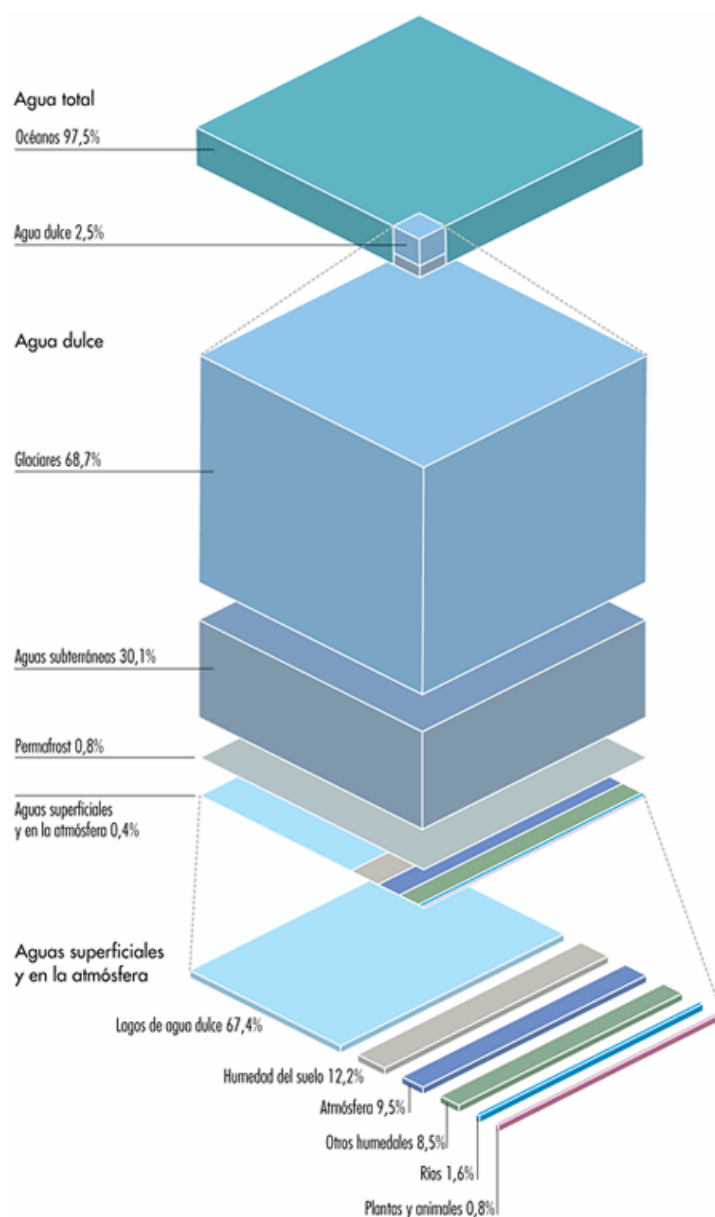


Figura 1.1 Estimación de la distribución de los recursos hídricos del planeta (procedente del Cuarto Informe sobre las Perspectivas del Medio Ambiente Mundial (GEO-4) de la ONU de 2007)

El agua es un recurso esencial que cada vez se ve más deteriorado como consecuencia del aumento gradual de la población mundial, del desarrollo socio-económico y de su consecuente creciente demanda de agua tanto para fines domésticos como industriales. Desde 1950, la demanda de agua se ha triplicado debido al aumento de la población mundial de 2.500 a 6.690 millones de habitantes y para 2025 se prevé un aumento del 40% en los requerimientos de agua para uso doméstico y un 20% para irrigación de cultivos. Por otro lado, se viene observando un agotamiento progresivo de los recursos hídricos mundiales disponibles, especialmente en el Mar de Aral, el lago Chad, las Marismas de Mesopotamia y los Everglades entre otros. Asimismo, la extracción de agua está provocando la consunción de grandes ríos, como el Colorado, el Nilo o el Amarillo, la desaparición de varios lagos y el agotamiento gradual de algunas reservas de aguas subterráneas y acuíferos. En este contexto, la UNESCO estima que para el año 2030 la demanda global de agua superará los recursos hídricos disponibles, de manera que en estos 20 años se espera una disminución en el abastecimiento medio de agua per cápita de un tercio; hecho que supone una seria amenaza para la humanidad.

Un problema añadido radica en el hecho de que el acceso al agua potable a nivel mundial está distribuido de manera muy desigual. En los países desarrollados, el agua potable fluye las 24 horas y el consumo per cápita es de al menos 100 litros por día. Sin embargo, en algunas zonas de África, Asia y América Latina, cientos de miles de personas caminan durante horas para tener acceso a unos pocos litros de agua, mientras que varios millones deben conformarse con un abastecimiento intermitente de dudosa calidad y un consumo de a lo sumo 20 litros por día. En la actualidad, 1.200 millones de personas se ven afectadas cada año por la falta de suministro de agua potable y saneamiento; y aproximadamente un tercio de la población mundial vive en países que sufren un moderado o alto estrés hídrico. Cada año 1.7 millones de personas mueren debido a la falta de higiene y a la exposición a aguas contaminadas, ya que aproximadamente el 80% de todas las enfermedades en países en vías de desarrollo (cientos de millones cada año) son resultado directo o indirecto de la contaminación y la escasez de agua. Como se aprecia en la **figura 1.2**, la disponibilidad de agua potable en la mayoría de países de África y en algunas zonas de Asia es muy escasa.

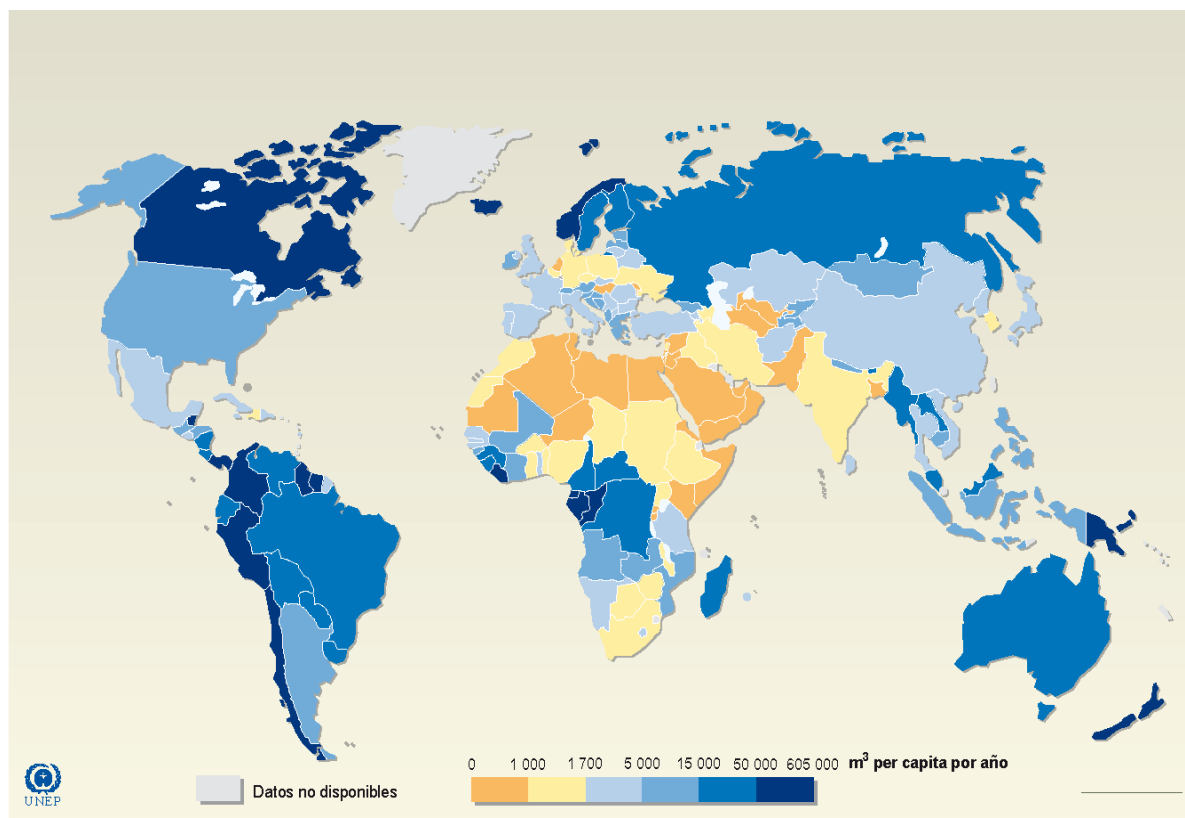


Figura 1.2 Disponibilidad de agua potable a nivel mundial en el año 2000 expresada en m³ anuales per cápita (adaptada de World Resources Institute, Washington DC, 2000)

En España, los problemas derivados de la de escasez de agua son también notables. A pesar de que los recursos hídricos del norte del país son abundantes, la región sur peninsular y más concretamente la sureste es relativamente seca. A esto hay que sumarle el creciente consumo de agua como consecuencia del turismo localizado en la costa sureste de la Península. El Ministerio de Medio Ambiente estima que para el año 2050 la temperatura media anual se incrementará en 2.5 °C, mientras que las precipitaciones descenderán un 10% y la humedad del suelo un 30%. Teniendo en cuenta que actualmente el 31% del territorio español se ve amenazado por el deterioro del suelo hasta el punto de la desertificación, los problemas derivados de la escasez de agua parecen inevitables. Para paliar los efectos negativos en décadas venideras, en España se están aplicando ya medidas de mejora en la gestión de los recursos hídricos. La **figura 1.3** muestra el mapa de seguimiento de la sequía en España de Noviembre del 2009 elaborado por el Ministerio de Medio Ambiente según datos de la Dirección General del Agua. Estos resultados están basados en el volumen almacenado en los embalses, los niveles piezométricos de los acuíferos, las aportaciones fluviales en régimen natural y las precipitaciones en estaciones representativas.

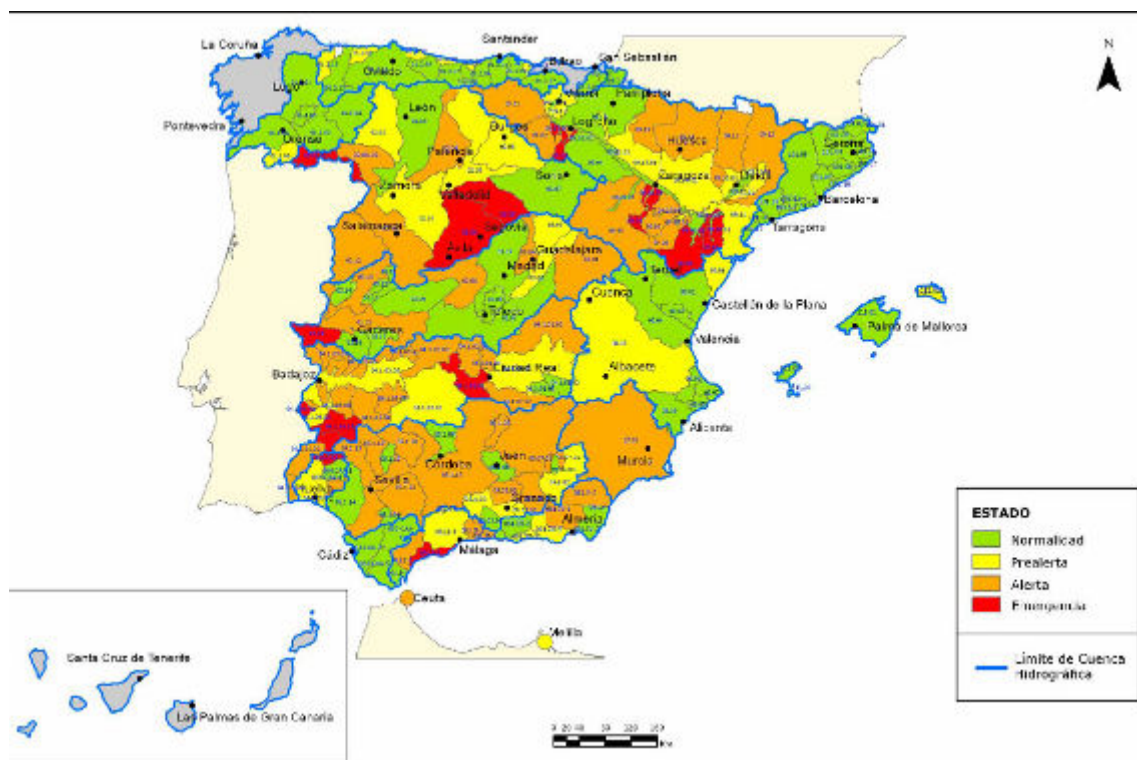


Figura 1.3 Mapa de seguimiento de la sequía en España de Noviembre del 2009. Estado de los sistemas de explotación de recursos (fuente: Subdirección General de Planificación Hidrológica y Uso Sostenible del Agua. Dirección General del Agua. MARM)

Al grave problema de la creciente escasez de agua hay que sumarle el de la contaminación, hecho que deteriora cada vez más la calidad de los recursos hídricos disponibles. Cada año se vierten en todo el mundo más de 500 millones de toneladas de aguas residuales industriales en ríos, lagos, mares y océanos, contaminándolos con metales pesados, disolventes, detergentes, grasas, aceites, sustancias radioactivas, etc. Teniendo en cuenta las devastadoras consecuencias, la contaminación química de las aguas naturales se ha convertido en un problema global prioritario indiscutible. Más del 80% de los ríos de China han quedado inutilizados como suministro de agua potable, y la situación no es menos preocupante en los países del hemisferio norte más desarrollados. En Estados Unidos, dos de cada cinco ríos están tan contaminados que las autoridades sanitarias han restringido su uso, prohibiéndose en ellos la pesca y el baño. Un problema actual añadido es la creciente presencia de contaminantes persistentes procedentes de la actividad industrial y doméstica. Entre estas sustancias destacan plaguicidas, fármacos, hormonas, productos de higiene personal, etc. La característica fundamental de estos compuestos es que no se eliminan en los tratamientos convencionales de aguas residuales, por lo que permanecen en el medio ambiente contaminando aguas y suelos, y suponiendo una seria amenaza para el equilibrio natural. Incluso los sistemas de tratamiento más modernos están resultando ineficientes para la eliminación de estas sustancias; hecho que fomenta el desarrollo de tecnologías novedosas adaptadas a las nuevas necesidades. Poco se sabe acerca de la persistencia,

durabilidad y destino final tanto de estas sustancias como de sus productos de transformación. Este desconocimiento se debe a que hasta hace unos años no se disponía de herramientas analíticas capaces de detectar estos contaminantes en los niveles de concentración en que se encuentran en el ambiente. Asimismo, la atención se había centrado en el estudio de los efectos directos y agudos de los contaminantes individuales y en su impacto sobre el medio ambiente. Sin embargo, en los últimos años se han identificado un número considerable de efectos crónicos observables sólo tras cierto período de tiempo y se han comenzado a considerar los efectos negativos derivados de las interacciones entre estas sustancias. A pesar de que las consecuencias directas de la exposición a estos compuestos son aún inciertas, los principales riesgos potenciales a todos los niveles tróficos se asocian con el desarrollo de tumores, la generación de bacterias resistentes a antibióticos, la alteración del sistema endocrino, el daño o modificación del material genético, etc.

Las principales fuentes de contaminación de las aguas son las actividades industriales y agrícolas. Según constata el primer informe de Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos del mundo (Marzo 2003), el 59% del consumo total de agua en los países desarrollados se destina a uso industrial, el 30% a consumo agrícola y un 11% a gasto doméstico. Se estima que para 2025, el consumo de agua destinada a uso industrial alcanzará los 1.170 km³ / año, cifra que en 1995 se situaba en 752 km³ / año. Cabe destacar que el sector productor no sólo es el que más gasta, sino también el que más contamina. Más de un 80% de los residuos peligrosos del mundo se producen en los países industrializados, mientras que en las naciones en vías de desarrollo un 70% de los residuos industriales se vierten al agua sin ningún tipo de tratamiento previo, contaminando así los recursos hídricos. En la **figura 1.4** se muestra la distribución mundial de los vertidos de contaminantes orgánicos en aguas en función del valor de la demanda biológica de oxígeno (DBO) de estos efluentes, demostrándose una relación directamente proporcional a la industrialización de los países.

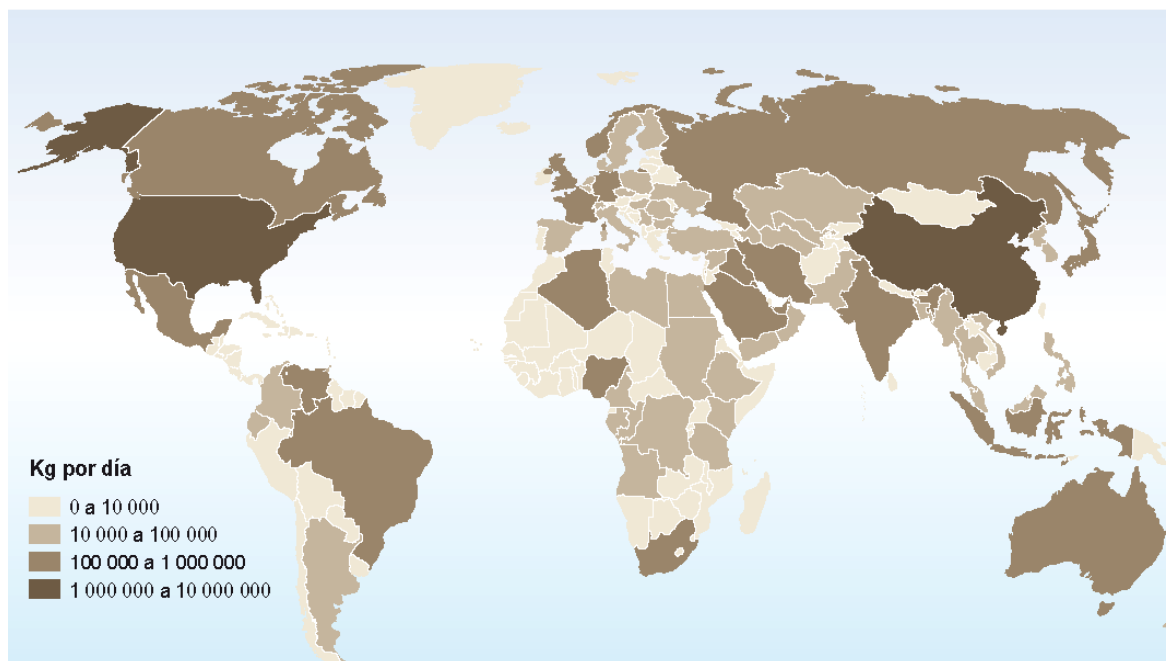


Figura 1.4 Emisión de contaminantes orgánicos en aguas (adaptada de la librería de mapas y gráficos de la UNEP/GRID – Arendal, 2004) expresada en términos de DBO

Por otra parte, la industrialización de la agricultura conocida como ‘revolución verde’ ha supuesto una mejora indudable en el suministro de alimentos para la población. La contrapartida es que los métodos industriales de cultivo y riego han causado graves perjuicios ecológicos. Las tierras de cultivo han sufrido continuos daños debido a la presencia de plaguicidas y fertilizantes, a la erosión de los suelos y a la salinización de los terrenos. En este contexto la revolución verde de los últimos 50 años debería dar paso a un sistema agrario renovado en defensa de la seguridad alimentaria y el uso sostenible de los recursos hídricos.

El uso de plaguicidas y fertilizantes supone uno de los problemas más significativos de la agricultura moderna. Tanto los nitratos y fosfatos presentes en los fertilizantes como los compuestos tóxicos contenidos en plaguicidas, han provocado serios problemas de contaminación en ríos, lagos, aguas subterráneas y suelos, en muchos casos difíciles de subsanar. El consumo anual de plaguicidas a nivel mundial pasó de un millón de toneladas en el año 1960 a 3.75 en el 2000, y se prevé que para el año 2020 se superarán los 6.55 millones de toneladas; con consecuencias nefastas para el medio acuático y natural. No obstante, en los países desarrollados de Europa y del Norte de América se ha logrado un control gradual de este tipo de contaminación y una recuperación parcial de algunos ríos y lagos como consecuencia del endurecimiento de la legislación y la prohibición del uso de ciertas sustancias. Por el contrario, en los países subdesarrollados y en vías de desarrollo la situación se traduce en un deterioro progresivo de la calidad de las aguas naturales.

El agua no entiende de fronteras políticas y por ello existe una necesidad urgente de desarrollo de alternativas sostenibles globales y coordinadas que mejoren la gestión de los

recursos hídricos, la depuración de las aguas contaminadas y la reutilización de las aguas residuales tratadas. A pesar de que existen algunas medidas prometedoras en esa dirección, el consenso en materia legislativa hacia la consecución de una política de protección de aguas común es casi imperceptible debido a los diferentes intereses económicos y políticos de cada país.

Todos estos datos aportan una idea de la importancia que tiene el tratamiento y la reutilización de aguas residuales a nivel mundial, y más aún en países que saldan su balance de recursos hídricos con números rojos como es el caso de España, la nación europea con mayor déficit hídrico. Según el Libro Blanco del Agua, el consumo de agua en España es de 35.000 Hm³/año y sin embargo, su uso presenta particularidades respecto a la media mundial, ya que el 68% se destina a regadío, el 18% a abastecimiento de población e industria, y el 14% restante a sistemas de refrigeración de producción de energía. El adecuado tratamiento de las aguas residuales y su posterior reutilización para múltiples usos contribuye a un consumo sostenible del agua y a la regeneración ambiental del dominio público hidráulico y marítimo y de sus ecosistemas. Según el Instituto Nacional de Estadística (INE), en España el volumen de agua residual recogido en 2003 fue de 3.469 Hm³, de los que sólo se reutilizó un 4% (unos 170 Hm³). Aunque es difícil cuantificar el volumen de aguas residuales que pueden reutilizarse para distintos usos, todos los estudios que se han realizado sobre la materia confirman el enorme potencial de España en este campo. Entre los métodos más rigurosos para determinar la capacidad de reutilización de recursos hídricos se encuentra el elaborado por Hochstrat et al. (2005). Según su modelo, España tiene un potencial de reciclado de 1.300 Hm³, un orden de magnitud superior al actual.

1.2. Legislación vigente en materia de aguas

La protección de los recursos hídricos es uno de los pilares fundamentales de la política medioambiental en Europa. Debido a que los problemas derivados de la contaminación del agua trascienden las fronteras nacionales, se necesita una gestión legislativa a nivel de la Unión Europea (UE) para garantizar una acción global efectiva. La política comunitaria sobre sustancias peligrosas o potencialmente peligrosas en aguas europeas se introdujo hace más de tres décadas a través de la Directiva del Consejo relativa a la contaminación causada por vertidos de determinadas sustancias peligrosas (Directiva 76/464/CE). En la década de 1980, se desarrollaron varias directivas específicas derivadas de la anterior que regulaban nuevas sustancias y definían tanto los valores límite de emisión como los objetivos de calidad a alcanzar en aguas superficiales y costeras. Como parte de la reestructuración en materia de política comunitaria de aguas, la Directiva 76/464/CE del Consejo se encuentra ahora integrada en la Directiva Marco del Agua (WFD siglas en inglés; 2000/60/CE). La WFD, adoptada en octubre del año 2000, establece un marco legal comunitario para la

protección de las aguas continentales de los Estados Miembros. Mediante esta Directiva marco, la UE organiza la gestión de las aguas superficiales, continentales, costeras y subterráneas, con el fin de prevenir y reducir su contaminación, fomentar su uso sostenible, proteger el medio acuático, mejorar la situación de los ecosistemas acuáticos y paliar los efectos de las inundaciones y de las sequías. El objetivo principal es mejorar notablemente la calidad de las aguas comunitarias para el año 2015. El artículo 16 de la WFD plantea el desarrollo de estrategias para combatir la contaminación del agua describiendo medidas específicas para la eliminación de ciertos contaminantes que suponen un riesgo significativo para el medio ambiente. Complementaria a la WFD, la decisión 2455/2001/CE incluye una lista de 33 'sustancias contaminantes prioritarias' en el ámbito de la política de aguas. Entre estas sustancias, fundamentalmente compuestos orgánicos, destacan plaguicidas, hidrocarburos aromáticos policíclicos, benceno, disolventes halogenados, ftalatos, tensioactivos, agentes anti-incrustantes y algunos metales pesados. Esta lista de sustancias se revisa cada cuatro años con el fin de incluir las modificaciones pertinentes adaptándose a las nuevas necesidades medioambientales. A finales del año 2008 se aprobó una nueva Directiva comunitaria denominada 'Directiva de Sustancias Prioritarias' (2008/105/CE), que modifica ciertos aspectos de la WFD. Esta Directiva establece normas de calidad ambiental (NCA) en el ámbito de la política de aguas que tienen por objeto combatir la contaminación de las aguas superficiales de una forma más eficaz en términos económicos y ambientales. En ella se incluye una modificación de la lista de las 33 sustancias prioritarias y se establecen como parámetros de calidad dos límites de concentración de estas sustancias: concentración media anual (para asegurar la calidad del medio acuático a largo plazo) y concentración máxima admisible (para regular los aumentos puntuales de contaminación). Esta Directiva introduce además la consideración de otros contaminantes, como dioxinas y bifenilos policlorados, que serán sometidos a revisión para su posible identificación como sustancias prioritarias a principios del 2011. En la **tabla 1.1** se muestra la lista de contaminantes prioritarios actualizada.

Tabla 1.1 Lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas (Directiva 2008/105/CE)

	Número CAS*	Número EU**	Nombre de la sustancia prioritaria	Identificado como sustancia prioritaria
(1)	15972-60-8	240-110-8	Alaclor	
(2)	120-12-7	204-371-1	Antraceno	X
(3)	1912-24-9	217-617-8	Atrazina	
(4)	71-43-2	200-753-7	Benceno	
	n.a.	n.a.	Difenileters Brominados (DBE) (***)	X(****)
(5)	32534-81-9	n.a.	Pentabromodifenileter (congéneres nº 28, 47, 99, 100, 153 y 154)	
(6)	7440-43-9	231-152-8	Cadmio y sus compuestos	X
(7)	85535-84-8	287-476-5	Cloroalcanos C ₁₀₋₁₃ (***)	X
(8)	470-90-6	207-432-0	Clorfenvinfós	
(9)	2921-88-2	220-864-4	Clorpirifós (cloropirifós-etil)	
(10)	107-06-2	203-458-1	1,2-dicloroetano	
(11)	75-09-2	200-838-9	Diclorometano	
(12)	117-81-7	204-211-0	Di(2-etilhexil)ftalato (DEHP)	
(13)	330-54-1	206-354-4	Diurón	
(14)	115-29-7	204-079-4	Endosulfán	X
(15)	206-44-0	205-912-4	Fluoranteno (****)	
(16)	118-74-1	204-273-9	Hexaclorobenceno	X
(17)	87-68-3	201-765-5	Hexaclorobutadieno	X
(18)	608-73-1	210-158-9	Hexaclorociclohexano	X
(19)	34123-59-6	251-835-4	Isoproturón	
(20)	7439-92-1	231-100-4	Plomo y sus compuestos	
(21)	7439-97-6	231-106-7	Mercurio y sus compuestos	X
(22)	91-20-3	202-049-5	Naftaleno	
(23)	7440-02-0	231-111-4	Niquel y sus compuestos	
(24)	25154-52-3	246-672-0	Nonilfenoles	X
	104-40-5	203-199-4	(4-Nonilfenol)	X
(25)	1806-26-4	217-302-5	Octilfenol	
	140-66-9	n.a.	(4-(1,1',3,3' tetrametilbutilfenol))	
(26)	608-93-5	210-172-5	Pentaclorobenceno	X
(27)	87-86-5	201-778-6	Pentaclorofenol	
(28)	n.a.	n.a.	Hidrocarburos aromáticos policíclicos	X
	50-32-8	200-028-5	(Benzo(a)pireno),	X
	205-99-2	205-911-9	(Benzo(b)fluoranteno),	X
	191-24-2	205-883-8	(Benzo(g,h,i)perileno),	X
	207-08-9	205-916-6	(Benzo(k)fluoranteno),	X
	193-39-5	205-893-2	(Indeno(1,2,3-cd)pireno)	X
(29)	122-34-9	204-535-2	Simazina	
(30)	n.a.	n.a.	Compuestos de tributilestaño	X
	36643-28-4	n.a.	Catión de tributilestaño	X
(31)	12002-48-1	234-413-4	Triclorobencenos	
(32)	67-66-3	200-663-8	Triclorometano (cloroformo)	
(33)	1582-09-8	216-428-8	Trifluralin	

*CAS: *Chemical Abstracts Service* en su acrónimo en inglés.

**Número EU: Número de registro del Catálogo Europeo de Sustancias Químicas Comercializadas (EINECS) o de la Lista Europea de Sustancias Químicas Notificadas (ELINCS).

Estos grupos de sustancias incluyen normalmente un número considerable de distintos compuestos. En la actualidad, no pueden darse parámetros indicativos apropiados. *Solo pentabromodifeniléter (nº CAS: 32534-81-9)

*****El fluoranteno figura en la lista como indicador de otros hidrocarburos aromáticos policíclicos más peligrosos.

Desde que entró en vigor la Directiva 76/464/CE relativa a la contaminación causada por sustancias peligrosas vertidas al medio acuático hasta la actualidad, la normativa en materia de aguas ha cobrado especial importancia y se ha centrado en el desarrollo de políticas de preservación de los recursos hídricos cada vez más efectivas. En este contexto se incluye una diferenciación entre aguas residuales urbanas, efluentes industriales o agrícolas.

La Directiva 91/271/CE del Consejo sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas se adoptó el 21 de mayo 1991 con el fin de proteger el medio acuático de los efectos negativos de los vertidos de aguas residuales urbanas y de determinados vertidos industriales. El 27 de febrero de 1998, la Comisión emitió la Directiva 98/15/CE que modifica la anterior para aclarar los requisitos de la Directiva en relación a los vertidos de las plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas en zonas sensibles propensas a la eutrofización. En relación a la contaminación de aguas con nitratos procedentes de la actividad agraria se aplica la Directiva de Nitratos 91/676/CE.

Con respecto a los efluentes industriales cabe destacar la Directiva de Control y Prevención Integrada de la Contaminación (Directiva 96/61/CE, IPPC, siglas en inglés). Esta Directiva, adoptada en 1996, recoge un conjunto de normas comunes para la autorización y control de instalaciones industriales, y ha sido recientemente codificada como Directiva 2008/1/CE. Desde 1996 la IPPC se ha revisado cada dos años con el fin de ofrecer el máximo nivel de protección del medio ambiente y la salud humana, y simplificar la legislación vigente eliminando costes administrativos innecesarios. Los resultados de esta revisión han proporcionado una evidencia clara de la necesidad de adoptar medidas a escala comunitaria, hecho que se manifiesta a través de la propuesta de la Comisión de una Directiva específica en materia de emisiones industriales realizada el 21 de Noviembre de 2007. Dentro de la legislación europea relativa a emisiones industriales el Registro Europeo de Emisiones y Transporte de Contaminantes (E-PRTR, siglas en inglés) es de especial interés. Este registro ofrece fácil acceso a los datos ambientales más relevantes comunicados anualmente por unas 24.000 instalaciones industriales que cubren 65 actividades económicas en los Estados Miembros, Islandia, Liechtenstein y Noruega. En el Reglamento Europeo CE nº 166/2006 se incluye información acerca de la emisión y transporte de ciertos contaminantes incluidos en una lista de 91 sustancias peligrosas tales como metales pesados, plaguicidas, gases de efecto invernadero y dioxinas, y se considera su presencia en aire, aguas o suelos.

Con respecto a la normativa europea referente al control de sustancias químicas cabe destacar el Reglamento sobre sustancias existentes (CE nº 793/93). Éste se aplica a cualquier fabricante o importador que produzca o importe una sustancia en cantidades superiores a 10 toneladas al año y pretende la evaluación y el control de los riesgos que plantean estos productos químicos.

Otro mecanismo de regulación de las sustancias químicas es el sistema REACH (acrónimo en inglés de Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical Substances) [http://ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/reach_intro.htm], creado por la Agencia Europea de Sustancias y Preparados Químicos. Como su propio nombre indica se trata de un sistema integrado de registro, evaluación y autorización de sustancias químicas que obliga a las empresas que las fabrican e importan a evaluar los riesgos derivados de su utilización y a adoptar las medidas necesarias para gestionar cualquier peligro identificado. Este reglamento (CE nº 1906/2007) entró en vigor en Junio de 2007 y en Mayo de 2008 comenzaron los registros y evaluaciones de todas las sustancias químicas.

Referente al uso de plaguicidas, la Directiva 91/414/CE y la Directiva 98/8/CE establecen normas estrictas para la autorización de productos fitosanitarios y biocidas, respectivamente. Estas directivas exigen que se lleven a cabo amplias evaluaciones antes de que los productos fitosanitarios y biocidas lleguen al mercado. También existen normas comunitarias que definen los límites máximos de residuos (LMR) de plaguicidas en los alimentos y los piensos. Las disposiciones para la vigilancia de los plaguicidas en el agua se incluyen en la WFD.

Más recientemente, cabe destacar la Directiva 2009/128/CE por la que se establece un marco de actuación comunitaria para lograr una utilización sostenible de los plaguicidas. En esta Directiva se proponen medidas destinadas a reducir el efecto de esas sustancias sobre la salud humana y el medio ambiente garantizando la protección necesaria de los cultivos. Un aspecto clave es tratar de sustituir las sustancias peligrosas por otras alternativas y fomentar la conversión a una agricultura en la que se limite o incluso se elimine el uso de los plaguicidas.

Otra normativa comunitaria relacionada es la Directiva 94/62/CE relativa a envases y residuos de envases. Esta Directiva tiene por objeto coordinar las medidas nacionales con el fin de evitar o reducir el impacto de los envases y residuos de envases en el medio ambiente, fomentando la recuperación, el reciclado y la reutilización de los envases. Esta Directiva ha sido revisada en 2004 y 2005 para permitir a los nuevos Estados miembros períodos transitorios para la consecución de los objetivos de valorización y reciclado.

En esta misma línea pero de ámbito nacional destacan la Ley 11/1997 y la Ley 10/1998 que regulan la valorización y reciclado de envases y residuos de envases dentro del territorio español y fomentan la creación de un sistema integrado de gestión o devolución que dé una salida final a los envases y sus residuos.

En relación a la regulación nacional del uso de plaguicidas se debe mencionar el Registro Oficial de Productos Fitosanitarios llevado a cabo por el Ministerio de Medio Ambiente [<http://www.mapa.es/es/agricultura/pags/fitos/fitos.asp>]. Para que un producto pueda comercializarse debe estar autorizado previamente e inscrito necesariamente en este Registro. Esta base de datos, que se actualiza cada 30 días, incluye información detallada

sobre los productos fitosanitarios autorizados en España, sustancias activas homologadas para su fabricación, instrucciones para el registro de productos fitosanitarios y límites máximos de residuos en productos vegetales y documentos sobre el reconocimiento oficial de ensayos.

También en el marco nacional se debe hacer mención al Real Decreto para la reutilización de aguas depuradas (RD 1620/2007). Este Decreto establece los mecanismos legales que permiten disponer del agua residual depurada como recurso alternativo, impulsado a su vez planes de reutilización y de uso más eficiente del recurso hídrico. La norma define el concepto de reutilización, introduce la denominación de aguas regeneradas, determina los requisitos necesarios para la utilización de aguas regeneradas, los procedimientos para obtener la concesión exigida en la Ley e incluye disposiciones relativas a los usos admitidos y exigencias de calidad precisas en cada caso. Además, recoge los criterios de calidad mínimos obligatorios exigibles para la utilización de las aguas regeneradas según los usos.

En el espacio extracomunitario cabe destacar la Decisión 2006/507/CE de la UE relativa a la aceptación del Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes (COP) (Convenio de Estocolmo, http://www.pops.int/documents/convtext/convtext_sp.pdf). Este Convenio es un tratado internacional que establece medidas para lograr la reducción y eliminación de doce COP designados por el Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) como sustancias dañinas para la salud humana y el medio ambiente. Para cumplir con este objetivo el Convenio propone la creación de planes nacionales de implementación que permitan a los países contar con una guía sobre el cumplimiento de los objetivos del Convenio en cuanto a la reducción de COP. Asimismo cuenta con asistencia en la ejecución de regulación nacional de sustancias químicas, apoyo para la elaboración y evaluación de los planes nacionales, intercambio de tecnologías para eliminación de COP, cooperación y transferencia técnica, y aportación de recursos económicos. Este Convenio afecta a doce COP prioritarios, pero el objetivo a largo plazo es que abarque otras sustancias. Estos COP comprenden ocho plaguicidas (aldrin, clordano, DDT, dieldrin, endrin, heptacloro, mirex y toxafeno), dos compuestos químicos industriales (bifenilos policlorados (BPC) y hexaclorobenzeno (HCB)); y dos subproductos de producción no intencional (dioxinas y furanos). 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.

En la **figura 1.5** se incluye un resumen de toda la legislación mencionada.

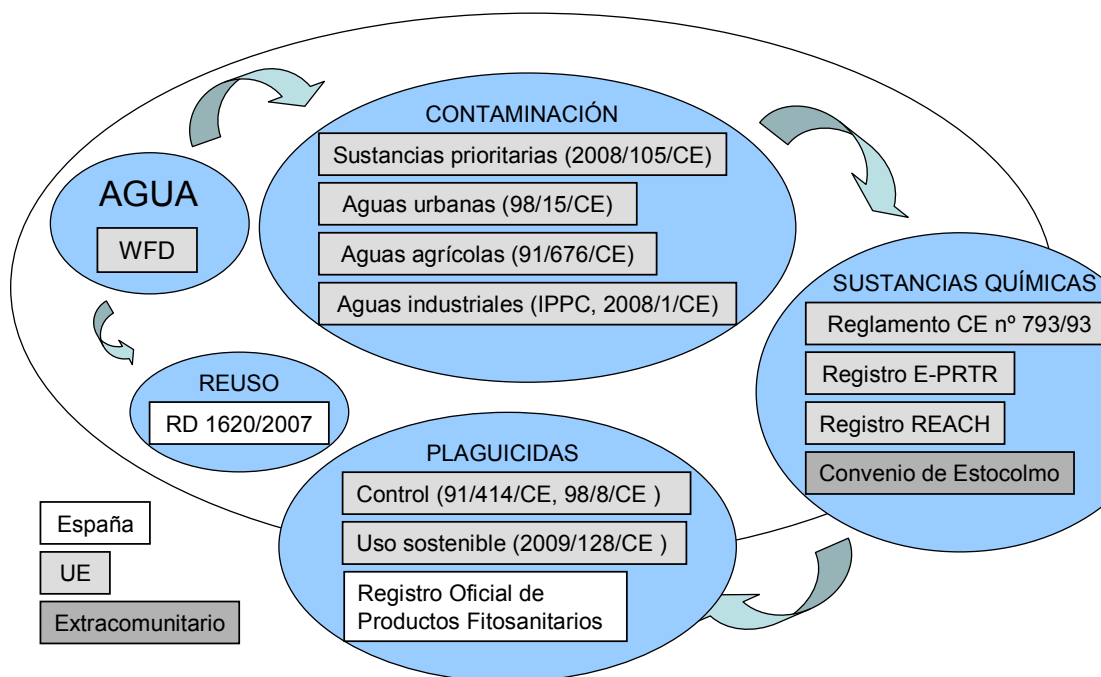


Figura 1.5 Legislación aplicable en materia de contaminación de aguas

Como consecuencia de toda esta regulación, se ha logrado una reducción notable de la contaminación especialmente en materia de vertidos de algunas sustancias peligrosas como metales pesados, determinados plaguicidas (como el DDT y el lindano), hidrocarburos clorados (como el TCM y el HCB), fósforo y amonio. Esto ha dado como resultado una mejora relativa en la calidad de las aguas. Sin embargo, debido tanto a la dificultad de coordinación en la ejecución de la legislación citada como a la continua aparición de nuevos contaminantes, la contaminación química de las aguas superficiales sigue siendo un problema que merece especial atención.

1.3. Agricultura intensiva en la provincia de Almería

A pesar de que hasta la década de los 1960 la agricultura fue el soporte principal de la economía española, el descenso de la actividad agrícola y el auge de los servicios han hecho que España deje de considerarse un país agrario. La ocupación en el sector agrícola se redujo, en apenas 10 años, a casi la mitad, desde cerca de 2 millones en 1984 a algo más de 1 millón en 1994. Pese a ello, debe señalarse la relativamente elevada dependencia que aún se registra en ciertas áreas del territorio español respecto al sector primario, reflejo de la tradicional vocación agraria de una parte apreciable de la estructura productiva de nuestro país. Aunque la media de participación de la agricultura y pesca en el Producto Interior Bruto (PIB) total nacional es inferior al 5%, existen provincias donde se supera el 15%. Cabe destacar también que España es el segundo Estado comunitario en cuanto a extensión agrícola, con cerca de 25 millones de hectáreas de superficie agrícola utilizada.

Las provincias áridas del litoral mediterráneo se han convertido en una de las áreas agrarias más productivas de España como consecuencia del aumento de la superficie de las parcelas cultivables, el desarrollo de los regadíos en las diferentes cuencas hidrográficas y las mejoras en las técnicas agrarias, con la extensión de los cultivos forzados bajo plástico. Un hecho diferencial de la provincia de Almería es la gran incidencia que tiene la agricultura sobre el conjunto de la economía provincial hasta el punto de que, durante años, la evolución de la renta y el empleo provincial han estado determinados por la marcha de la campaña hortícola. Hablar de agricultura en la provincia de Almería es hablar de la producción hortícola en cultivos intensivos, lo que popularmente se conoce como invernaderos o cultivos bajo plástico. En la **figura 1.6** se muestran dos fotos de satélite que muestran el gran aumento de la superficie dedicada a invernaderos en el sur de la provincia de Almería desde el año 1974 hasta el 2000. Esta particularidad del desarrollo almeriense cuestiona uno de los tradicionales paradigmas de la economía clásica que vinculaba las posibilidades de desarrollo de un territorio a la industrialización, siendo el componente agrario un lastre y un síntoma de subdesarrollo.



Figura 1.6 Evolución de la superficie dedicada a invernaderos en la provincia de Almería desde el año 1974 hasta el 2000 (fuente: Programa Medioambiental de las Naciones Unidas, UNEP)

En Almería ha sido el sector primario el que ha logrado, en el último tercio del siglo XX, sacar a la provincia de una prolongada situación de pobreza, consecuencia de la implantación y desarrollo del modelo de agricultura intensiva. En la actualidad, la economía de Almería representa el 1.2% del total nacional, porcentaje que la sitúa en el puesto 25 del ranking provincial. El sector agroindustrial representa de forma directa el 23% de la economía almeriense, frente al 5% que supone en el total de la actividad económica española. La posibilidad de abastecer un mercado importante y con capacidad adquisitiva suficiente para

hacer frente a unos costes de producción y transporte elevados, propició que el desarrollo de la agricultura intensiva de productos hortofrutícolas pudiera alcanzar a los mercados distantes debido a la revolución experimentada en la década de los 60 en los sistemas comerciales, en la logística del transporte y la distribución. El clima subdesértico, los suelos áridos y la escasez de agua no fueron impedimento para que los agricultores y empresarios almerienses desarrollaran un amplio sistema de producción y comercialización que actualmente se traduce en 26.500 Has. de hortaliza intensiva, con una productividad media de 9 Kg/m², una producción anual de 2.500.000 Tm (de la que se exporta un 60%) y una facturación de 1.800 millones de euros; datos del año 2009 según COEXPHAL (Asociación de Organizaciones de Productores de Frutas y Hortalizas de Almería). Almería es el lugar de Europa con más horas de sol al año, lo que permite cosechar de forma natural todo tipo de hortalizas, cuando en el resto del continente sólo se puede conseguir mediante costosos sistemas de calefacción artificial. De esta manera, además de reducir costes y ser más productiva, Almería es más consecuente con una agricultura sostenible. Asociado al crecimiento de la actividad agraria se ha observado un aumento del uso de plaguicidas en la provincia almeriense en los últimos años. Entre los años 1995 y 2004 se observó un aumento del 30% en el consumo de plaguicidas, pasando de 115.5 kg/Ha a 142.9 kg/Ha. A pesar de que esta evolución está vinculada a procesos de intensificación agraria, el alto consumo de plaguicidas se asocia a un uso ineficiente de los mismos. Durante los años 1980, la aplicación masiva de plaguicidas fue considerada como una revolución de la agricultura. Eran relativamente económicos y altamente efectivos. Su aplicación llegó a ser una práctica común como medida preventiva aun sin ningún ataque visible. Desde entonces, la experiencia ha demostrado que este método no sólo perjudica el medio ambiente, sino que a la larga es también ineficaz. Donde se han utilizado los plaguicidas de manera indiscriminada, las especies de las plagas se han vuelto resistentes y difíciles o imposibles de controlar. Debido a la reciente preocupación por la defensa del medio ambiente, se está restringiendo el uso de los plaguicidas y se están endureciendo los sistemas de control. No obstante, el hecho de que estas sustancias persisten en aguas y suelos durante años con consecuencias aún inciertas sumado a la continua modificación del marco legal cada vez más restrictivo, convierte la contaminación por plaguicidas en un problema prioritario que debe ser resuelto.

1.4. Plaguicidas: Clasificación y riesgos asociados

Los plaguicidas son sustancias destinadas a eliminar, destruir o combatir las plagas y las especies indeseables de plantas o de animales durante la producción, la transformación, el almacenamiento, el transporte o la comercialización de productos alimenticios y agrícolas. Hasta ahora se consideran imprescindibles ya que los estragos de las diferentes clases de plagas provocarían la inviabilidad de muchos cultivos e incluso eliminarían la posibilidad de

mantener almacenadas las cosechas. No obstante, la exposición directa o indirecta del hombre y del medio ambiente a esas sustancias puede acarrear efectos nefastos, ya que llevan asociados riesgos para la salud humana y el posible deterioro del medio ambiente debido a la contaminación del agua, el aire o el suelo. Actualmente hay decenas de miles de plaguicidas diferentes, la mayoría producidos de manera sintética. Generalmente no se utilizan en estado puro, sino que los ingredientes activos se mezclan con otras sustancias dando lugar a las formulaciones comerciales. Las funciones de estos compuestos son mejorar la estabilidad, solubilidad, seguridad y eficacia del plaguicida así como facilitar su manipulación.

Según el criterio seleccionado, existen diversas clasificaciones para los plaguicidas. Atendiendo a su acción específica pueden clasificarse en: insecticidas, acaricidas, fungicidas, bactericidas, herbicidas, fitoreguladores y rodenticidas. Conforme a su toxicidad aguda los plaguicidas pueden ser extremadamente peligrosos, altamente peligrosos, moderadamente peligrosos y ligeramente peligrosos (de acuerdo con la clasificación de la Organización Mundial de la Salud (OMS) en función del LC_{50}). Atendiendo a su estructura química se clasifican en diversas familias entre las que destacan: carbamatos, tiocarbamatos, organoclorados, organofosforados, piretroides, pirimidinas, neonicotinoides, organometálicos, triazinas, dinitrocompuestos, derivados de cumarina y derivados de urea. Debido a que los plaguicidas organoclorados y organofosforados son sustancias altamente tóxicas y persistentes, su uso está más restringido y muchos de ellos se han prohibidos en algunos países.

Los carbamatos son sustancias orgánicas derivados del ácido carbámico. Sus características principales son alta toxicidad, baja estabilidad química y su nula acumulación en los tejidos, característica que lo posiciona en ventaja con respecto a los organoclorados y organofosforados, poco biodegradables y bioacumulables.

Los piretroides son un grupo de sustancias orgánicas sintéticas desarrolladas a partir de las piretrinas, insecticidas naturales obtenidas del crisantemo. En los últimos años su uso se ha ido ampliando en la medida en que los demás plaguicidas han sido acusados de alta residualidad, bioacumulación, toxicidad y carcinogénesis (organoclorados, organofosforados y carbamatos). Los piretroides, en cambio, no poseen estas desventajas y debido a las bajas cantidades de producto necesarias para combatir las plagas su costo operativo es más que conveniente.

Ante los numerosos problemas derivados del uso de los plaguicidas convencionales, entre los años 1990 y 2000 se desarrolló un grupo de plaguicidas denominado 'de nueva generación'. Estos compuestos, generalmente insecticidas, son más específicos y suelen actuar sobre procesos biológicos propios de insectos, como por ejemplo la muda, por lo que presentan una menor toxicidad para otros organismos. El desarrollo de estas sustancias ha reducido considerablemente el uso de carbamatos y organofosforados especialmente en

Estados Unidos (Grafton-Cardwell et al., 2005). Un aspecto negativo de estos insecticidas es que debido a su especificidad para controlar un número determinado de plagas, su ámbito de actuación se ve reducido. Otra desventaja es que son considerablemente más caros que los plaguicidas convencionales. A pesar de que presentan menor toxicidad aguda ya que no causan perjuicios a corto plazo, recientes estudios han puesto de manifiesto los posibles efectos subletales relacionados con alteraciones del sistema reproductivo (Desneux et al., 2007; Poletti et al., 2007).

Una vez que los plaguicidas se introducen en el medio ambiente, estos pueden sufrir diversos procesos tanto físicos como químicos que pueden favorecer la contaminación de aguas y suelos tal y como se muestra en la **figura 1.7**.

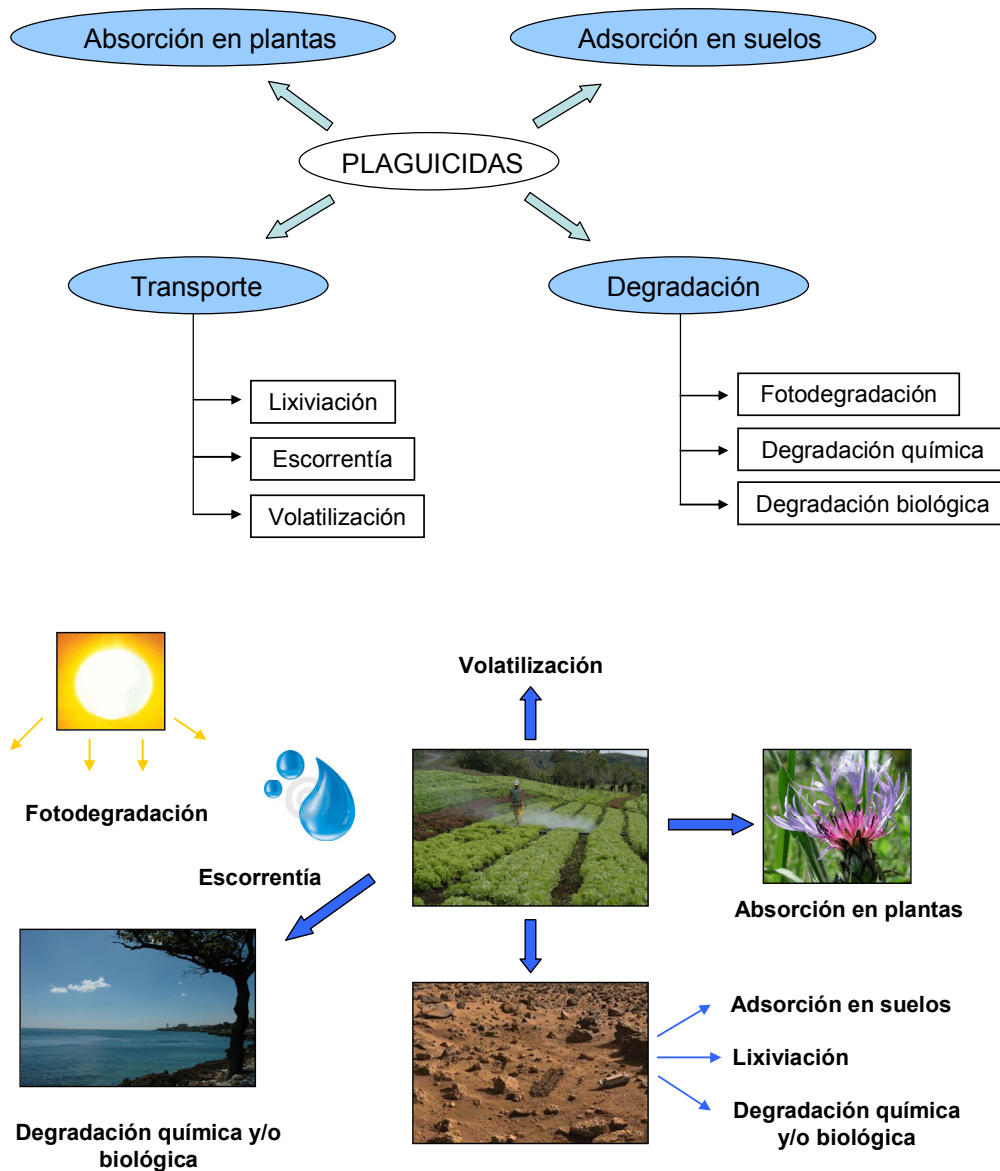


Figura 1.7 Procesos físicos y/o químicos que pueden sufrir los plaguicidas en el medio ambiente

El hecho de que un plaguicida sufra preferentemente un fenómeno u otro depende de:

- propiedades físicas y químicas del compuesto: solubilidad en agua, naturaleza química, tiempo de vida medio, etc.
- características físicas y químicas del suelo: humedad, textura, porosidad, temperatura, pH, composición, etc.
- condiciones ambientales: temperatura, humedad, precipitaciones, intensidad del viento, pendiente del terreno, intensidad de radiación, etc.

Los plaguicidas presentes en el medio ambiente pueden degradarse dando lugar a determinados subproductos, generalmente persistentes y tóxicos. La toxicidad aguda tanto de los plaguicidas como de sus productos de degradación puede afectar a la supervivencia o reproducción de las especies acuáticas alterando la biodiversidad y las relaciones depredador-presa. Además, estas sustancias pueden acumularse en los tejidos de los organismos acuáticos provocando el fenómeno conocido como 'biomagnificación' o tendencia de algunos productos químicos a acumularse a lo largo de la cadena trófica, exhibiendo concentraciones sucesivamente mayores al ascender el nivel trófico. Los principales efectos crónicos descritos en organismos acuáticos están relacionados con el desarrollo de cánceres, tumores, supresión del sistema inmunológico, alteración del sistema reproductor, disrupción del sistema endocrino, daño celular y del material genético y malformaciones (Ongley, 1996). Los predadores terrestres también pueden verse afectados por estos efectos negativos (Mineau, 2005). Los plaguicidas se han asociado también a alteraciones en la salud de animales y humanos. La exposición directa se da durante la preparación de las soluciones de los plaguicidas y su aplicación a los cultivos. Otras vías de entrada son a través de la ingesta de alimentos o aguas contaminados con restos de plaguicidas o de pescados y mariscos que han acumulado los plaguicidas en sus tejidos. Los efectos de los plaguicidas en humanos se relacionan con cánceres, daños neurológicos, deficiencias del sistema inmunitario y alteraciones del sistema endocrino (Mineau, 2005; Luebke, 2002; Alavanja, 2004; Safe, 2000). En la **figura 1.8** se muestran las principales rutas a través de las cuales el hombre entra en contacto con los plaguicidas y por tanto puede verse afectado por los efectos negativos de los mismos.

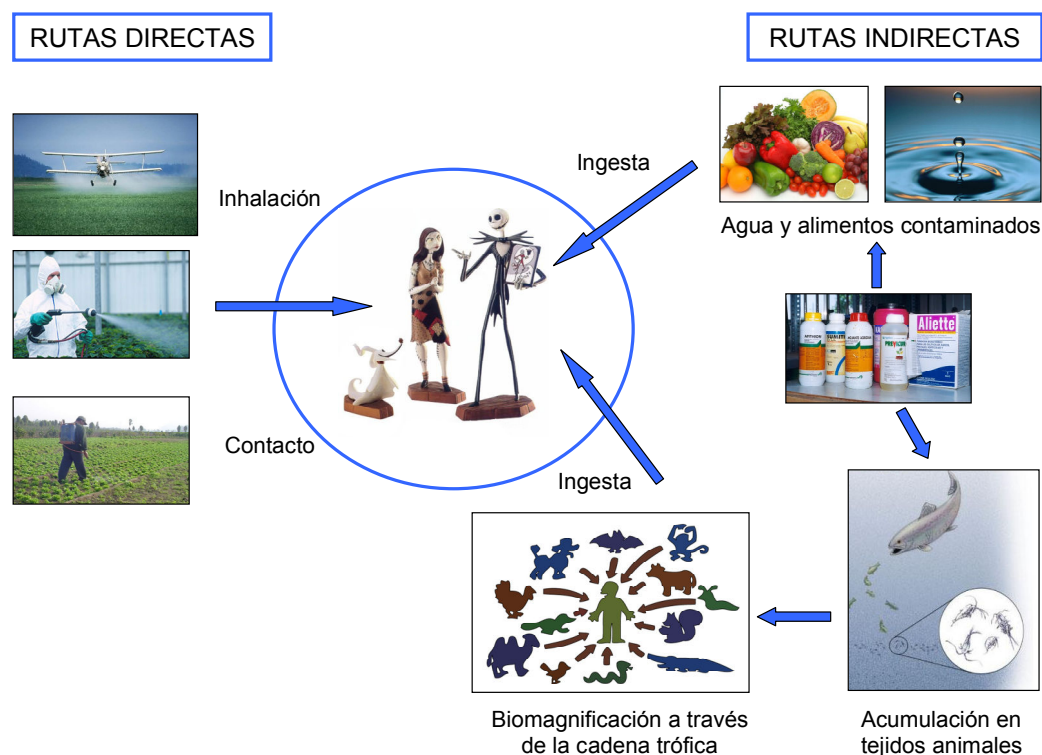


Figura 1.8 Rutas de acceso por las que los plaguicidas entran en contacto con el ser humano

El interés general por conocer y controlar los efectos negativos de los plaguicidas es un hecho evidente, ya que desde hace 50 años son un tema prioritario para la OMS. En 1960 se creó el Esquema de Evaluación de Plaguicidas de la OMS (WHOPES, siglas en inglés); programa que se encarga de evaluar y probar todos los plaguicidas en uso para determinar su seguridad y eficacia, ofreciendo tanto un control exhaustivo de la calidad de estas sustancias como la difusión de toda la información disponible. Como consecuencia, existen numerosas bases de datos en las que se puede acceder a las características específicas de cada principio activo contenido en las formulaciones comerciales. A medida que aumenta este conocimiento las autoridades internacionales van adoptando normativas cada vez más restrictivas con el fin de garantizar en la medida de lo posible la seguridad tanto del hombre como del medio ambiente. En los últimos años se ha prohibido el uso de ciertos plaguicidas, lo que ha mejorado considerablemente la calidad de las aguas superficiales. No obstante, debido a su facilidad de transporte y a su carácter persistente, se han detectado numerosos plaguicidas y subproductos de degradación en la biota y aguas residuales de regiones alejadas de las fuentes de aplicación originales, por lo que es de especial interés el estudio de tecnologías de tratamiento capaces de eliminar estos compuestos de aguas y suelos.

1.5 Procesos Avanzados de Oxidación (PAO)

Los procesos avanzados de oxidación (PAO) se definen como métodos de oxidación en fase acuosa basados en la generación de especies altamente reactivas, fundamentalmente

radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Las principales características de estos radicales son su elevado potencial de oxidación ($E^0 = 2.8 \text{ V}$ con respecto al electrodo normal de hidrógeno) y su carácter no selectivo. Por ello son especies capaces de mineralizar una amplia variedad de contaminantes orgánicos hasta la obtención de CO_2 , H_2O e iones inorgánicos (Gogate y Pandit, 2004a). Sin embargo, hay ciertas moléculas orgánicas más resistentes al ataque de los radicales $\cdot\text{OH}$ como los ácidos carboxílicos acético, maleico y oxálico, acetona y algunos derivados clorados simples como cloroformo o tetracloroetano (Haag y Yao, 1992; Bigda 1995). Dada la naturaleza de estos procesos, su aplicación potencial se centra fundamentalmente en la eliminación de compuestos tóxicos y persistentes, no tratables mediante tecnologías convencionales. Los radicales hidroxilo reaccionan con las moléculas orgánicas e inorgánicas con constantes de velocidad relativamente altas (Glaze, 1993; von Sonntag, 1997), del orden de 10^6 a $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. La eficacia del proceso depende en gran medida de la velocidad de generación de radicales libres y de la interacción de las moléculas orgánicas con los mismos. Otro factor importante a considerar en todos los PAO es la presencia de neutralizadores de radicales libres, que reducen de manera notable la eficiencia del proceso de degradación de los contaminantes y que se encuentran de manera habitual en las aguas naturales. Cabe destacar fundamentalmente CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- y ácidos húmicos (Gogate y Pandit, 2004a). El efecto negativo depende de la concentración de estas sustancias en disolución, siendo en ciertos casos necesario aplicar un pretratamiento para reducir la concentración de los mismos. En el caso de los PAO que se llevan a cabo en condiciones ácidas, se elimina el problema generado por la presencia de carbonatos y bicarbonatos.

En los últimos 30 años los PAO han cobrado un especial interés por dos características fundamentales: la gran diversidad de tecnologías implicadas y el elevado número de áreas de aplicación descritas (Klavarioti et al., 2009). Aunque el tratamiento de aguas residuales es con diferencia el área de investigación más común, los PAO se están investigando también en otras aplicaciones tales como el tratamiento de aguas subterráneas, recuperación de suelos, acondicionamiento de fangos de depuradora, producción de agua ultrapura, tratamiento de compuestos orgánicos volátiles y control de olores (Parsons y Williams, 2004). En el ámbito del tratamiento de aguas, las principales áreas objeto de estudio son:

- a) tratamiento de efluentes industriales procedentes de actividades agrícolas, agroquímicas, destileras, textiles, papeleras, petroleras, metalúrgicas, etc.
- b) tratamiento de efluentes peligrosos provenientes de hospitales y mataderos.
- c) eliminación de patógenos y contaminantes persistentes (fármacos, disruptores del sistema endocrino, etc.) en efluentes de salida de depuradora.

Los PAO se clasifican atendiendo a su fase de reacción (homogéneos y heterogéneos) o al método usado para generar los radicales hidroxilo (químicos, electroquímicos, fotoquímicos,

sonoquímicos o termoquímicos). En la **tabla 1.2** se resumen los principales PAO y sus posibles combinaciones, incluyéndose una breve descripción de cada proceso, sus aplicaciones y algunas referencias relevantes. A pesar de que los procesos de oxidación húmeda, oxidación electroquímica y ozonación pueden no considerarse PAO propiamente dichos, se han incluido en la clasificación ya que también están relacionados con la generación de radicales $\cdot\text{OH}$.

Tabla 1.2 Resumen de los principales PAO. Características, aplicaciones y referencias

PROCESOS HOMOGÉNEOS

<u>QUÍMICOS</u>	Características	Aplicación	Referencias relevantes
Ozono en medio alcalino (O ₃ /OH ⁻)	<p>O₃: Potente agente oxidante (E⁰=2.07V). Inestable. Ataca rápidamente a enlaces múltiples (mecanismo electrofílico). Menos efectivo con enlaces C-C, C-O, O-H.</p> <p>Dos mecanismos de reacción: vía directa (reacción entre la molécula orgánica y el ozono disuelto) y vía indirecta (los radicales hidroxilo resultado de la descomposición del ozono en agua actúan como oxidantes). Mayor producción de [•]OH a elevados pH.</p> <p><i>Desventajas:</i> baja solubilidad del ozono en agua, posible formación de bromatos, ataque selectivo, coste elevado, presencia de carbonatos, bicarbonatos y otros neutralizantes de radicales a pH básico</p>	<p>Eliminación de contaminantes orgánicos en aguas.</p> <p>Desinfección de aguas residuales.</p> <p>Tratamiento y desinfección de agua potable.</p> <p>Eliminación de olor y sabor.</p> <p>Tratamiento de aguas industriales: textiles, agrícolas (vinícola, olivarera), lixiviados de vertedero, farmacéuticas, etc.</p> <p>Aplicaciones industriales</p>	<p>Rice, 1997</p> <p>Wojtenko et al., 2001</p> <p>Von Gunten, 2003</p> <p>Esplugas et al., 2007</p>
Ozono y peróxido de hidrógeno (O ₃ /H ₂ O ₂) y (O ₃ /H ₂ O ₂ /OH ⁻)	<p>Generación adicional de radicales [•]OH:</p> $H_2O_2 \rightleftharpoons HO_2^- + H^+$ $HO_2^- + O_3 \rightarrow \cdot OH + \cdot O_2^- + O_2$ <p>Degradación indirecta por vía radicalaria más eficiente.</p> <p><i>Desventaja:</i> Coste adicional del H₂O₂</p>	<p>Eliminación de contaminantes orgánicos en aguas.</p> <p>Desinfección de aguas residuales.</p> <p>Tratamiento y desinfección de agua potable.</p> <p>Eliminación de olor y sabor.</p> <p>Ensayos a escala de laboratorio y planta piloto</p>	<p>Beltrán et al., 1998</p> <p>Balcioglu y Otker, 2003</p>
Ozonación catalítica homogénea (O ₃ /cat.)	<p>Se acelera la velocidad de descomposición del O₃ en agua (mayor producción de [•]OH) por la presencia de iones de metales de transición en disolución acuosa (Fe(II), Mn(II), Ni(II), Co(II), Cu(II), Ag(I), Cr(III), Zn(II))</p>	<p>Eliminación de contaminantes orgánicos en aguas.</p> <p>Tecnología en primera fase de investigación y desarrollo (escala de laboratorio)</p>	<p>Kasprzyk-Hordern et al., 2003</p>

Fenton: H_2O_2 / Fe^{2+}	Sistema catalítico. Generación de radicales $\cdot OH$:	Eliminación de contaminantes orgánicos en aguas.	Neyens y Baeyens, 2003
$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \cdot OH + OH^-$	Factores limitantes de la velocidad de reacción: concentración de Fe, regeneración de Fe^{2+}	Eliminación de color.	Pignatello et al., 2006
<i>Desventajas:</i> Necesidad de controlar el pH (2.8 – 3). Necesidad posterior de eliminar el Fe		Tratamiento de aguas industriales: textiles, agrícolas (vinícola, olivarera), lixiviados de vertedero, farmacéuticas, etc.	Bautista et al., 2008

FOTOQUÍMICOS

	Características	Aplicación	Referencias relevantes
Ozono y radiación ultravioleta (O_3/UV)	<p>Generación de radicales $\cdot OH$ por fotólisis del ozono a través de oxígeno singlete ($\lambda < 310 \text{ nm}$)</p> <p>$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^1D)$</p> <p>$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2\cdot OH$</p> <p>Coefficiente de extinción molar del O_3 a 254 nm: 3300 L/M·cm.</p> <p><i>Desventajas:</i> Coste elevado</p>	<p>Eliminación de contaminantes orgánicos en aguas.</p> <p>Desinfección de aguas residuales.</p> <p>Tratamiento y desinfección de agua potable.</p> <p>Eliminación de olor y sabor.</p> <p>Tratamiento de aguas industriales: textiles, agrícolas (vinícola, olivarera), lixiviados de vertedero, farmacéuticas, etc.</p> <p>Aplicaciones industriales</p>	Beltrán et al., 1997 Esplugas et al., 2002
Peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (H_2O_2/UV)	<p>Generación de radicales por fotólisis del H_2O_2 ($\lambda < 300 \text{ nm}$)</p> <p>$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\cdot OH$</p> <p>Aumento de la velocidad de fotólisis a pH elevado</p> <p><i>Desventajas:</i> Coste elevado, baja velocidad de formación de radicales $\cdot OH$ por el bajo coeficiente de absorción molar del H_2O_2 ($18.7 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 254 nm)</p>	<p>Eliminación de contaminantes orgánicos en aguas.</p> <p>Desinfección de aguas residuales.</p> <p>Tratamiento y desinfección de agua potable.</p> <p>Eliminación de olor y sabor.</p> <p>Tratamiento de aguas industriales: textiles, agrícolas (vinícola, olivarera), lixiviados de vertedero, farmacéuticas, etc.</p> <p>Aplicaciones industriales</p>	Galindo y Kait, 1999 Neamtu et al., 2002 Lopez et al., 2003
Ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ($O_3/H_2O_2/UV$)	<p>Mayor generación de radicales $\cdot OH$ ($\lambda < 310 \text{ nm}$)</p> <p>$O_3 + H_2O_2 + h\nu \rightarrow O_2 + \cdot OH + \cdot OH_2$</p> <p><i>Desventajas:</i> Coste elevado</p>	<p>Eliminación de contaminantes orgánicos en aguas.</p> <p>Desinfección de aguas residuales.</p> <p>Tratamiento y desinfección de agua potable.</p> <p>Eliminación de olor y sabor.</p> <p>Tratamiento de aguas industriales: textiles, agrícolas (vinícola, olivarera), lixiviados de vertedero, farmacéuticas, etc.</p> <p>Aplicaciones industriales</p>	Azbar et al., 2004 Ikehata y El-Din, 2005

Foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)	<p>Sistema fotocatalítico. Generación de radicales $\cdot\text{OH}$. Regeneración fotocatalítica del Fe^{2+}.</p> $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$ $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH} + \text{H}^+$ <p><i>Desventajas:</i> Necesidad de controlar el pH (2.8 – 3). Necesidad posterior de eliminar el Fe</p>	Eliminación de contaminantes orgánicos en aguas. Desinfección de aguas residuales. Tratamiento de aguas industriales: textiles, agrícolas (vinícola, olivarera), lixiviados de vertedero, farmacéuticas, etc. Aplicaciones industriales	Neyens y Baeyens, 2003 Pignatello et al., 2006
---	---	--	---

SONOQUÍMICOS

	Características	Aplicación	Referencias relevantes
Ultrasonidos	Los ultrasonidos (frecuencias entre 20 y 1000 kHz) generan burbujas de cavitación (hasta 5000 ° C y 1000 bar). Las moléculas de agua se descomponen homolíticamente generando radicales $\cdot\text{OH}$ y $\cdot\text{H}$.	Eliminación de contaminantes orgánicos en aguas. Tecnología en primeras fases de desarrollo.	Ince et al., 2001 Adeuyi, 2005
Ozono y ultrasonidos (O_3/US)	La generación de radicales se facilita si en el medio existen moléculas susceptibles de descomposición como O_3 o H_2O_2		
Peróxido de hidrógeno y ultrasonidos ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$)	<i>Desventaja:</i> Elevado coste. Método en desarrollo.		

ELECTROQUÍMICOS

	Características	Aplicación	Referencias relevantes
Oxidación electroquímica	<p>Utilización de energía eléctrica para la generación de radicales. Dos mecanismos de degradación:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Oxidación anódica directa: generación de $\cdot\text{OH}$ en el ánodo a partir de la oxidación de moléculas de agua. $\text{M} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M}(\cdot\text{OH}) + \text{H}^+ + \text{e}^-$ - Oxidación indirecta a través de oxidantes moleculares generados electroquímicamente, como el peróxido de hidrógeno que se produce en el cátodo a partir del oxígeno disuelto en el medio: $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ <p>Evita la introducción de reactivos en disolución. <i>Desventajas:</i> coste elevado, requiere la presencia de sales en disolución para convertir el efluente en conductor.</p>	Eliminación de contaminantes orgánicos en aguas. Tecnología en primeras fases de desarrollo	Martínez-Huitile y Ferro, 2006

Electro-Fenton y foto-electro-Fenton	<p>Aumento de la capacidad oxidativa del H₂O₂ en presencia de una sal de Fe²⁺ en medio ácido (similar al reactivo de Fenton).</p> <p>La regeneración del catalizador se produce también por reducción catódica directa:</p> $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ <p>El ánodo suele ser de Pb/PbO₂ o de platino.</p> <p>Puede combinarse con radiación UV (Foto-Electro-Fenton)</p> <p><i>Desventajas:</i> coste elevado, requiere la presencia de sales en disolución para convertir el efluente en conductor.</p>	Eliminación de contaminantes orgánicos en aguas. Tecnología en primeras fases de desarrollo	Brillas et al., 2009
--------------------------------------	--	--	----------------------

TERMOQUÍMICOS

	Características	Aplicación	Referencias relevantes
Oxidación húmeda (WAO)	<p>Formación de radicales *OH a partir de oxígeno disuelto a elevadas temperaturas y presiones (200-300 °C; 20 – 200 bar). Proceso clásico.</p> <p>Carga orgánica tratable (DQO): 0.5 – 15 g/L.</p> <p><i>Desventajas:</i> Condiciones de operación (P y T) extremas.</p>	<p>Eliminación de contaminantes orgánicos en aguas.</p> <p>Poco efectivo para compuestos nitrogenados.</p> <p>Tratamiento de aguas residuales con elevada carga orgánica</p> <p>Aplicaciones industriales</p>	<p>Imamura, 1999</p> <p>Bhargava et al., 2006</p>
Oxidación húmeda supercrítica (SWAO)	<p>Condiciones supercríticas (400-650 °C, >250 bar)</p> <p>Más eficiente: se eliminan las limitaciones de transferencia de materia por la generación de una sola fase.</p> <p>Carga orgánica tratable: > 50 g/L.</p> <p><i>Desventajas:</i> Condiciones de operación (P y T) extremas, medio de reacción corrosivo, deposición de sales.</p>	<p>Eliminación de contaminantes orgánicos en aguas.</p> <p>Poco efectivo para compuestos nitrogenados.</p> <p>Tratamiento de aguas residuales con elevada carga orgánica.</p> <p>Aplicaciones industriales</p>	Mishra et al., 1995
Oxidación húmeda catalítica (CWAO)	<p>En presencia de catalizadores y en condiciones de operación más moderadas (150-250 °C; 5 – 25 bar).</p> <p>Carga orgánica tratable: > 10 g/L.</p> <p><i>Desventajas:</i> Condiciones de operación (P y T) extremas, elección y estabilidad del catalizador</p>	<p>Eliminación de contaminantes orgánicos en aguas.</p> <p>Poco efectivo para compuestos nitrogenados.</p> <p>Tratamiento de aguas residuales con elevada carga orgánica.</p> <p>Aplicaciones industriales</p>	Levec y Pintar, 2007

PROCESOS HETEROGÉNEOS

QUÍMICOS

	Características	Aplicación	Referencias relevantes
Ozonación catalítica heterogénea (O ₃ /cat.)	<p>Se acelera la velocidad de descomposición del O₃ en agua (mayor producción de $\cdot\text{OH}$) en presencia de un catalizador.</p> <p>Principales catalizadores: óxidos de metales de transición (MnO₂, TiO₂, Al₂O₃), metales u óxidos soportados (Cu/Al₂O₃, TiO₂/Al₂O₃), carbón activado granular (GAC) y sistemas mesoporosos (silicatos).</p> <p>La eficiencia del proceso depende de las propiedades superficiales del catalizador y del pH del medio.</p> <p><i>Desventajas:</i> baja solubilidad del ozono, limitaciones de transferencia de materia en el sistema trifásico</p>	<p>Eliminación de contaminantes orgánicos en aguas residuales.</p> <p>Tratamiento y desinfección de agua potable.</p> <p>Tecnología en fase de investigación y desarrollo (escala de laboratorio)</p>	<p>Kasprzyk-Hordem et al., 2003</p>

FOTOQUÍMICOS

	Características	Aplicación	Referencias relevantes
Fotocatálisis heterogénea (TiO ₂ /UV), (TiO ₂ /UV/H ₂ O ₂) y (O ₃ /TiO ₂ /UV)	<p>Fotoexcitación de un semiconductor sólido como resultado de la absorción de radiación electromagnética ($\lambda < 390 \text{ nm}$). Formación de pares electrón/hueco en la bandas de conducción y valencia.</p> <p>Generación de radicales $\cdot\text{OH}$ por la oxidación del agua en la banda de valencia.</p> <p>Generación de radicales $\text{O}_2^{\cdot-}$ por la reducción del O₂ disuelto en la banda de conducción.</p> <p>Oxidación de compuestos orgánicos adsorbidos en el catalizador.</p> <p>Semiconductor más empleado: TiO₂ ($\lambda < 390 \text{ nm}$)</p> $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2(e^- + h^+)$ $\text{TiO}_2(h^+) + \text{OH}^-_{\text{ad}} \rightarrow \text{TiO}_2 + \cdot\text{OH}_{\text{ad}}$ <p>Fuerte influencia del pH del medio en el estado de la superficie del catalizador y en la adsorción de contaminantes</p> <p>Mejora en la eficiencia de degradación en presencia de generadores de radicales $\cdot\text{OH}$ (O₃, H₂O₂).</p> <p><i>Desventajas:</i> Bajo rendimiento cuántico, la adsorción del contaminante en la superficie del catalizador limita la velocidad de reacción</p>	<p>Eliminación de contaminantes orgánicos en aguas residuales.</p> <p>Desinfección de aguas residuales.</p> <p>Tratamiento de aguas industriales: textiles, agrícolas (vinícola, olivarera), etc.</p> <p>Aplicaciones industriales</p>	<p>Fujishima et al., 2000</p> <p>Vinod y Anirudhan, 2002</p> <p>Malato et al., 2009</p>

1.6 Fotocatálisis homogénea

El término fotocatalisis se aplica a la aceleración de una fotorreacción por la acción de un catalizador. En la fotocatalisis homogénea, tanto el catalizador como las especies reactivas están en el mismo estado físico, por lo que en el tratamiento de aguas el catalizador se encuentra disuelto. De entre todos los PAO, los procesos de Fenton y foto-Fenton (fotocatalítico homogéneo) se encuentran entre los más empleados para el tratamiento de aguas residuales dada su elevada eficiencia en la degradación de contaminantes (Suty et al., 2004; Pignatello et al., 2006; Malato et al. 2009). Se ha demostrado su capacidad para eliminar diversos tipos de sustancias tales como plaguicidas, compuestos fenólicos, clorofenoles, fármacos, etc., siendo también eficiente en el tratamiento de agua residuales con elevada carga orgánica, del orden de 10 a 25 g/L de carbono orgánico total (COT).

En la **figura 1.9** se muestra la evolución del número de publicaciones relacionadas con el proceso de foto-Fenton durante la última década (de 27 a 176), quedando de manifiesto el creciente interés de la comunidad científica en este PAO. En dicha figura se incluye también el número de artículos publicados sobre foto-Fenton solar, cifra que ha aumentado 10 veces (de 4 a 46). Como puede observarse este proceso ha ganado mucha importancia relativa en los últimos años dado su potencial para aprovechar la radiación solar reduciendo así los costes del proceso global (fuente: www.scopus.com, criterio de búsqueda 'photo-Fenton' y 'solar photo-Fenton').

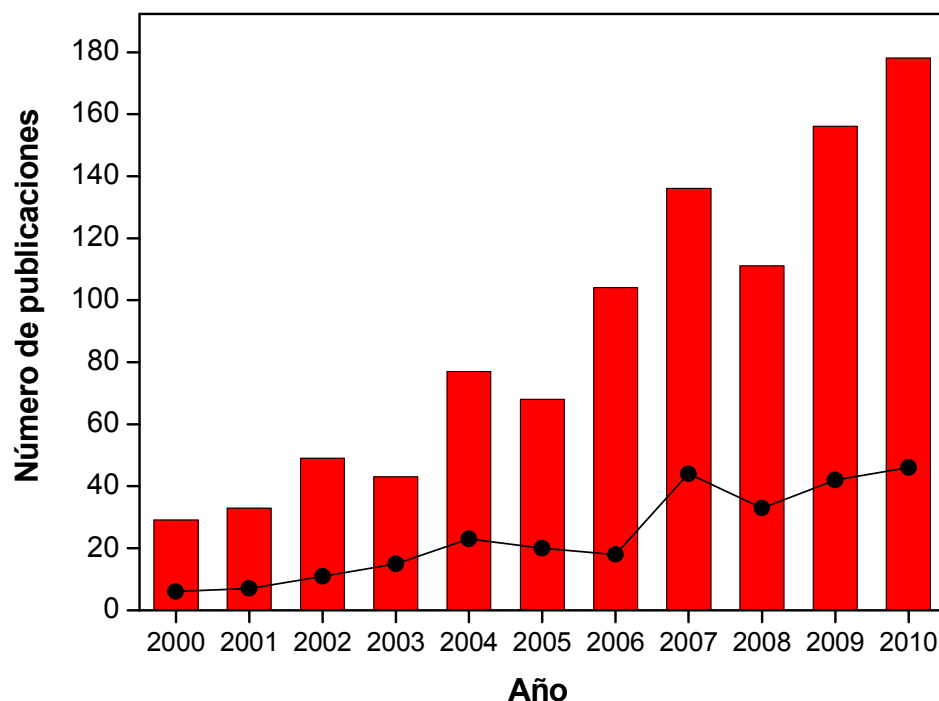


Figura 1.9 Publicaciones relacionadas con los procesos de Fenton y foto-Fenton (barras) y foto-Fenton solar (puntos) entre 2000 y 2009 (Fuente: www.scopus.com; palabras clave utilizada en la búsqueda: 'photo-Fenton' y 'solar photo-Fenton')

El proceso Fenton implica la reacción entre peróxido de hidrógeno e iones de hierro para formar especies reactivas capaces de oxidar compuestos orgánicos. El reactivo de Fenton (peróxido de hidrógeno en presencia de iones ferrosos), fue descrito por primera vez por Henry J. Fenton, quien demostró que el H_2O_2 podía activarse en presencia de iones ferrosos para oxidar ácido tartárico (Fenton, 1894). No obstante, las primeras aplicaciones al tratamiento de aguas datan de mediados de 1960 (Huang et al., 1993). Desde ese momento, el interés por el proceso de Fenton ha ido creciendo, debido tanto a su avalada capacidad para degradar diversos compuestos orgánicos e inorgánicos como a su aplicabilidad al tratamiento de efluentes reales provenientes de refinerías, industria química, metalúrgica, etc. (Bigda, 1996; Pignatello et al., 2006). El mismo efecto se observa al partir de mezclas de H_2O_2 e iones férricos (reactivo 'Fenton-like'), ya que el Fe^{3+} también forma parte del ciclo catalítico.

El peróxido de hidrógeno presenta algunas ventajas en relación a otros oxidantes clásicos. Su coste es relativamente bajo, es una sustancia segura, fácil de manejar y no contaminante, ya que se descompone de manera natural dando lugar a agua y oxígeno. Las sales de hierro son también baratas e inocuas.

A pesar de haber sido estudiado en detalle, existe cierta controversia acerca del mecanismo exacto del proceso y de la naturaleza de las especies oxidantes generadas (Bossman et al., 1998; Walling, 1998). El enfoque principal, conocido como reacción en cadena 'clásica' o 'vía radicales libres', propone un mecanismo radicalario basado en la generación directa de radicales $\cdot\text{OH}$. Este enfoque, ampliamente aceptado tras el trabajo de Walling (1975), fue propuesto por Barb et al., (1949, 1951a, 1951b) a partir de un mecanismo anterior planteado por Haber y Weiss en 1934.

Cabe mencionar que recientemente se ha postulado un mecanismo alternativo que considera la participación de ciertos complejos oxoferrosos en los que el hierro presenta un elevado estado de oxidación (IV y V) (Sawyer et al., 1996; Pignatello et al., 1999). Esto tiene cierta relevancia, ya que las reacciones que intervienen son diferentes y conducen a la formación de otros productos de reacción.

Las reacciones de Fenton se ven claramente aceleradas en presencia de luz, debido a la regeneración catalítica de los iones ferrosos. Una ventaja añadida es que el proceso de foto-Fenton es el PAO más apto para emplear la luz solar como fuente de radiación, ya que ciertos complejos que intervienen en la reacción (ferro-hidroxi y ferro-ácidos orgánicos) absorben parte de la luz visible, aprovechándose no sólo la región UV del espectro solar. Esto aumenta de manera considerable la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ y por tanto la eficiencia de la reacción. El creciente interés que los procesos de foto-Fenton aplicados al tratamiento de aguas han suscitado en la comunidad científica es evidente ya que en los últimos 10 años se han publicado más de 700 artículos científicos relacionados con este tema (fuente: www.scopus.com, Octubre 2010, criterio de búsqueda 'photo-Fenton' y

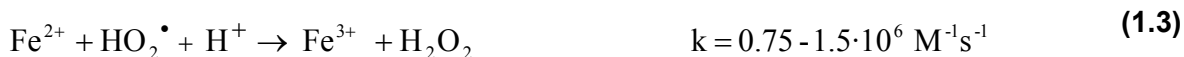
'water'). Cabe destacar también la calidad de ciertas revisiones bibliográficas acerca de la química de las reacciones de Fenton y foto-Fenton así como de algunas de sus aplicaciones (Walling, 1998; Neyens y Baeyens, 2003; Pignatello et al., 2006).

1.6.1. Fundamentos químicos

Las especies ferrosas y férricas (predominantes cuando el hierro se encuentra en disolución acuosa) forman complejos octaédricos formados por seis ligandos. En ausencia de otros ligandos el hierro se coordina con moléculas de agua o con aniones hidroxilo dependiendo del pH del medio. Con el fin de simplificar, las moléculas de agua no se incluirán en la notación de las especies de hierro empleándose la indicada a continuación: $\text{Fe}^{2+} = [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})^+ = [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2 = \text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2$, $\text{Fe}^{3+} = [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+} = [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+ = [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$.

a) Fenton

De acuerdo con el mecanismo radicalario, las reacciones que tienen lugar entre el H_2O_2 y los iones ferrosos y férricos en medio acuoso, ácido y en ausencia de otras sustancias se resumen a continuación (reacciones 1.1 – 1.8). Las constantes cinéticas correspondientes fueron publicadas por Sychev e Isaak en 1995.



En ausencia de otras especies oxidables también se produce la descomposición del peróxido de hidrógeno en oxígeno molecular y agua según la reacción 1.9:

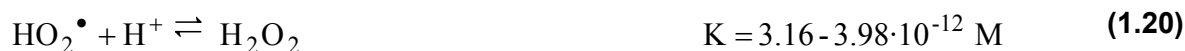


Los radicales $\cdot\text{OH}$, responsables de la oxidación de los compuestos orgánicos, se generan estequiométricamente en la reacción 1.1 y se consumen en las reacciones 1.2 y 1.8. En el

tratamiento de aguas se suele trabajar con una relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ de entre 100 y 1000. Cabe destacar que la regeneración de los iones ferrosos a partir de los férricos (reacciones **1.5 – 1.7**) es la etapa limitante del ciclo catalítico cuando el hierro está presente en concentraciones bajas. La reacción **1.5** se inicia a través de la formación de complejos de H_2O_2 con los iones férricos que se disocian para dar lugar a iones ferrosos de acuerdo con las reacciones **1.10 – 1.13** (Pignatello et al., 2006).



Algunas reacciones radical-radical (**1.14 – 1.16**) y de equilibrio (**1.17 – 1.20**) también juegan un papel importante en el mecanismo del proceso de Fenton.



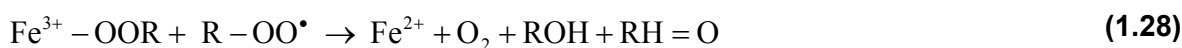
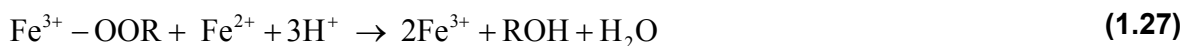
Cuando hay sustancias orgánicas presentes en el medio, éstas reaccionan con los radicales $^\bullet\text{OH}$ a través de un ataque oxidativo electrofílico. Según Legrini et al. (1993), este ataque puede realizarse mediante tres vías:

- abstracción de un átomo de hidrógeno de los enlaces C-H, N-H u O-H (**1.21**)
- adición electrofílica a enlaces dobles C=C o a anillos aromáticos (**1.22 – 1.23**)
- transferencia de electrones (**1.24**), (vía minoritaria)

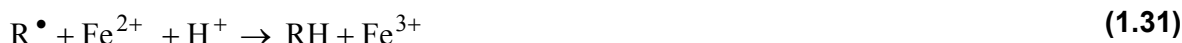




Los radicales orgánicos que se forman (R^\bullet , R-O^\bullet , R-OO^\bullet) siguen reaccionando, continuando así el mecanismo radicalario en cadena. Los radicales organo-oxilo consumen Fe^{2+} de acuerdo con las reacciones **1.25 – 1.29** (Mansano-Weiss et al., 2002):



Según el potencial de oxidación-reducción de los radicales R^\bullet generados, también pueden tener lugar reacciones como **1.30 – 1.34**.

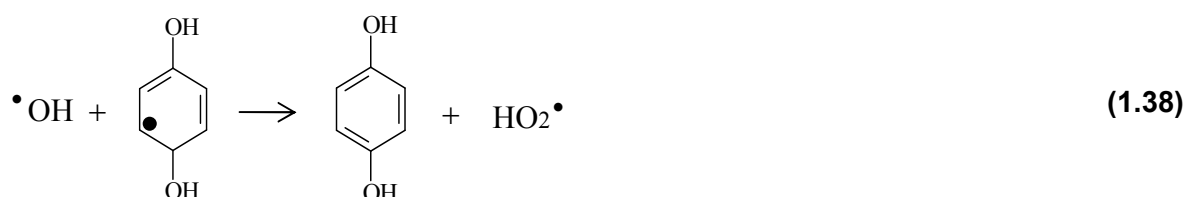


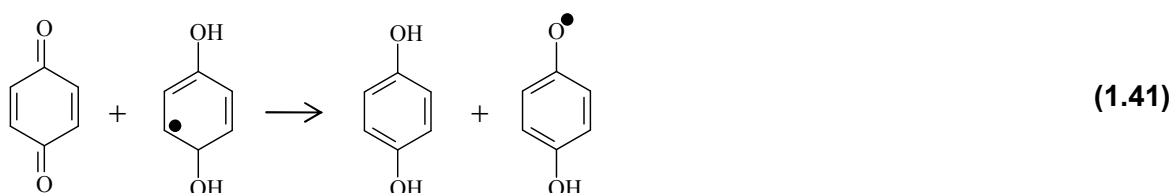
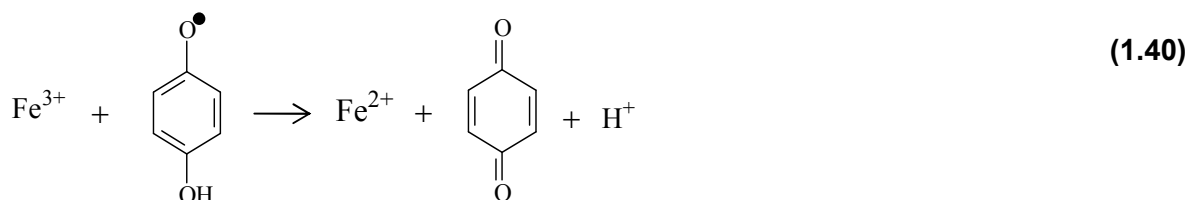
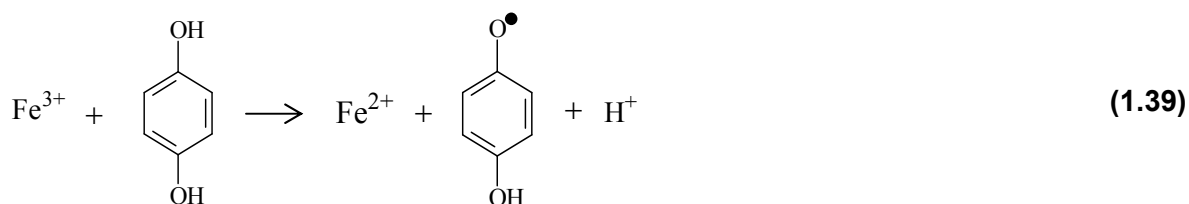
En la reacción **1.30**, los radicales más reactivos son los alquílicos terciarios y los α unidos a grupos -OH, -OR o -amidas (Buxton y Green, 1978). Los radicales alílicos y benzílicos presentan una reactividad intermedia; y los alquílicos secundarios son inertes (Walling, 1975). La reacción **1.31** suele darse en presencia de radicales vinilo o radicales α unidos a un grupo carbonilo, y supone un consumo ineficiente de H_2O_2 , ya que el radical se reduce dando lugar al compuesto original. Algunos compuestos que presentan este comportamiento incluyen la acetona, los ácidos acético, succínico y malónico (Walling 1975), el diurón y el isoproturón (Gallard y De Laat, 2001). El peróxido orgánico generado en la reacción **1.33** puede reaccionar con los iones ferrosos de una manera similar a la iniciación del proceso de Fenton, según la reacción **1.34**.

En presencia de O_2 disuelto, éste puede reaccionar con los radicales R^\bullet de acuerdo con el mecanismo de Dorfman (reacciones **1.35** – **1.36**) compitiendo con las reacciones **1.30** – **1.33**. En este caso, las constantes de velocidad descritas para la reacción entre los radicales R^\bullet y el O_2 son superiores a las de las reacciones entre R^\bullet y los iones hierro, por lo que este mecanismo se daría como vía preferente. Estas reacciones favorecen el proceso global ya que aceleran la velocidad del sistema y contribuyen a la disminución del consumo total de H_2O_2 en los procesos de Fenton y foto-Fenton (Sun y Pignatello, 1993, Bossmann et al 2001). Esto se debe a que el radical peroxilo generado en la reacción **1.36** conduce bien al aumento de la concentración de Fe^{2+} (reacción **1.6**) bien a la regeneración del peróxido de hidrógeno (reacción **1.3**).



En presencia de radicales $^\bullet OH$, los anillos aromáticos suelen sufrir hidroxilación antes de que se produzca la rotura oxidativa del anillo. Como consecuencia, los compuestos tipo quinonas o hidroquinonas suelen aparecer como intermedios de degradación generados en reacciones del tipo **1.37** – **1.38**. La formación de estos compuestos acelera la regeneración de los iones ferrosos a través de las reacciones **1.39** – **1.40**, y por tanto se favorece el proceso global. Además las benzoquinonas formadas pueden reducirse según la reacción **1.41**, participando en el ciclo catalítico de regeneración de hierro. No obstante, este ciclo queda interrumpido en el momento en que se produce la apertura del anillo como consecuencia del ataque de los radicales $^\bullet OH$.





Una desventaja del proceso de Fenton es que no es capaz de mineralizar por completo todos los compuestos orgánicos presentes en el agua. Esto se debe a que las especies generadas en las últimas etapas de la oxidación (ácidos carboxílicos y dicarboxílicos) forman complejos estables con el hierro, evitando así el ataque de los radicales $\bullet\text{OH}$ y deteniendo el ciclo catalítico antes de alcanzar la mineralización completa (Kavitha y Palanivelu, 2004).

b) Reacciones fotoquímicas. Foto-Fenton

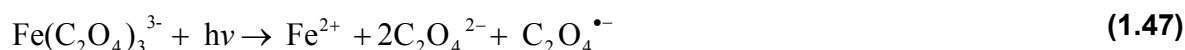
En presencia de radiación UV o UV-visible tiene lugar la fotorreducción de los iones férricos en disolución a través de una reacción de transferencia de carga metal-ligando. Los complejos férricos formados en la reacción se disocian dando lugar a iones ferrosos y un ligando en estado oxidado, tal y como se describe en la ecuación 1.42. (Zepp et al., 1993). Los ligandos pueden ser cualquier base de Lewis capaz de formar complejos con los iones férricos tales como OH^- , H_2O , HO_2^- , Cl^- , R-COO^- , R-OH , R-NH_2 , etc. Dependiendo del ligando, la reacción da como resultado la formación de radicales $\bullet\text{OH}$ (como en las reacciones 1.43 – 1.44) o de otro radical derivado del ligando. Cabe también destacar que la fotoexcitación de los complejos formados a partir de H_2O_2 e iones férricos aumenta la velocidad de regeneración de los iones ferrosos y la descomposición del H_2O_2 de acuerdo

con la reacción **1.45** (Bossmann et al., 1998) con respecto a la descomposición térmica. En esta reacción el asterisco representa el estado foto-excitado del complejo.

La foto-oxidación directa de ciertos ligandos orgánicos también puede producirse según la reacción **1.46**.

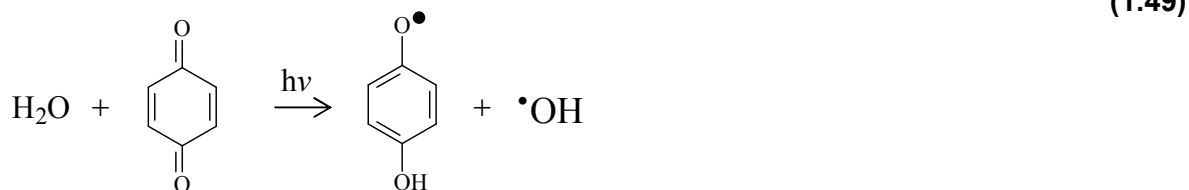


Dependiendo del ligando, los complejos férricos presentan diferentes propiedades de absorción, por lo que la reacción **1.42** tiene lugar con rendimientos cuánticos variables y a distintas longitudes de onda. En este contexto, el pH del medio juega un papel fundamental, ya que determina los complejos férricos que se forman de manera preferente. De manera general, 2.8 se considera el pH óptimo para el proceso de foto-Fenton ya que en esas condiciones se evita la precipitación de hidróxidos y la especie de hierro mayoritaria es $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, complejo ferro-acuoso que presenta una mayor fotoactividad. Cabe destacar que ciertos complejos férricos formados a partir de ácidos carboxílicos (intermedios de degradación típicos en un proceso de oxidación) presentan rendimientos cuánticos mucho más elevados que los complejos férricos formados a partir del agua, siendo algunos capaces de absorber en la región del visible. Como consecuencia, el proceso de oxidación se ve acelerado a medida que avanza la reacción debido a la formación de algunos intermedios que favorecen la regeneración de los iones ferrosos vía fotoquímica (reacción **1.46**), vía térmica (reacciones **1.37** – **1.41**) o por una combinación de ambas, hecho que se ve potenciado en presencia de radiación solar. La eliminación de la fase más lenta al inicio de la reacción se puede conseguir mediante la adición de complejos de oxalato férrico, ya que éstos presentan elevados rendimientos cuánticos a longitudes de onda de hasta 500 nm. La fotólisis de los complejos de oxalato férrico se muestra en las reacciones **1.47** – **1.48**.



No obstante, la adición de oxalato no siempre resulta rentable ya que además de introducir materia orgánica a degradar (que consumirá más H_2O_2 y tiempo) se añade un reactivo extra en el medio de reacción, hecho que influye en los costes globales del proceso.

Otra reacción relevante en presencia de radiación es la fotorreducción de quinonas y formación de semiquinonas (reacción 1.49), ya que además de contribuir a la aceleración de la reducción de los iones férricos según la reacción 1.40, genera radicales $\cdot\text{OH}$.



El H_2O_2 también puede sufrir fotólisis en presencia de radiación UV según la reacción 1.50 generando radicales hidroxilo. A pesar de que el rendimiento cuántico de esta reacción es elevado su contribución en el proceso de foto-Fenton es despreciable dado que el H_2O_2 presenta una baja absorción de luz. Su coeficiente de absorción molar es muy bajo, presentando un valor de $18.7 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 254 nm y siendo despreciable a longitudes de onda por encima de 350 nm.

Por otra parte, esta absorción se reduce mucho en presencia de hierro y otras sustancias orgánicas con mayor absorción molar. No obstante, esta reacción puede contribuir a la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ siempre y cuando se trabaje a bajas concentraciones de hierro y elevadas concentraciones de H_2O_2 .



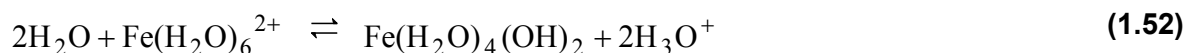
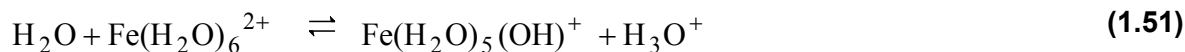
1.6.2 Variables que intervienen en el proceso

a) pH

El pH juega un papel fundamental en los procesos de Fenton y foto-Fenton ya que determina los equilibrios ácido-base de los complejos de hierro presentes en disolución acuosa. Es por tanto necesario conocer estos equilibrios para trabajar a un pH que evite la precipitación de hierro y garantice la presencia de catalizador en el ciclo. La degradación oxidativa de contaminantes orgánicos mediante los procesos de Fenton presenta mayor eficiencia a un pH ligeramente por debajo de 3 como consecuencia de la distribución de las especies de hierro. En este apartado sí se incluirán las moléculas de agua en la notación de los complejos de hierro.

Distribución de las especies de Fe^{2+}

En disolución acuosa, en ausencia de otros ligandos y a un pH por debajo de 3, el complejo ferroso mayoritario es el $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Esta especie se hidroliza de acuerdo con las reacciones 1.51 – 1.52:

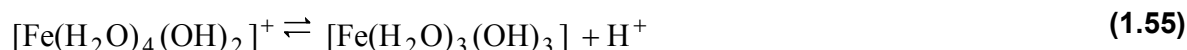
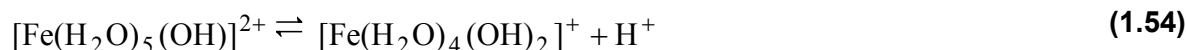


A pesar de que se ha postulado que la reacción entre los iones ferrosos y el H_2O_2 (reacción 1.1) se ve favorecida a un valor de pH cercano 3, la máxima velocidad de esta reacción se registra a $\text{pH} = 4$. La cinética de la reacción es independiente del pH del medio a valores de pH menores de 3 y a partir de ese momento la velocidad aumenta hasta 7 veces, estabilizándose a $\text{pH} = 4$. Esto se debe a que entre pH 3 y 4 se forma el complejo $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2$, 10 veces más reactivo que el $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (k , $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2 = 586 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ a 0.1 M y 25 °C) (Wells y Salam, 1968).

Otro punto a considerar es que las sales ferrosas son muy solubles en agua incluso a pH cercanos a la neutralidad, ya que los hidróxidos ferrosos comienzan a precipitar a valores de pH superiores a 6 (Datta, 1981). Las especies que determinan el pH óptimo del proceso de Fenton son pues las férricas, ya que los oxihidróxidos y los hidróxidos férricos precipitan a un pH más bajo que los ferrosos. No obstante, y debido a que las sustancias férricas amorfas poseen un fuerte carácter catiónico, puede producirse la coprecipitación de los iones ferrosos en disolución a un pH por encima de 3 cuando ambas especies están presentes en el medio (Pignatello et al., 2006).

Distribución de las especies de Fe^{3+}

Como se ha comentado anteriormente, la distribución de las especies férricas en función del pH del medio es un factor crítico a considerar en los procesos de Fenton y foto-Fenton. Los equilibrios ácido-base de los complejos férricos en disolución acuosa se describen en las ecuaciones 1.53 – 1.55, siendo también posible la formación de dímeros (ecuación 1.56) y oligómeros.



La **figura 1.10** muestra la distribución de especies férricas en disolución en función del valor del pH del medio a 20 mg/L de hierro y 20 °C (Flynn, 1984). Como puede observarse la especie mayoritaria a un pH de entre 2.5 y 3 es $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$.

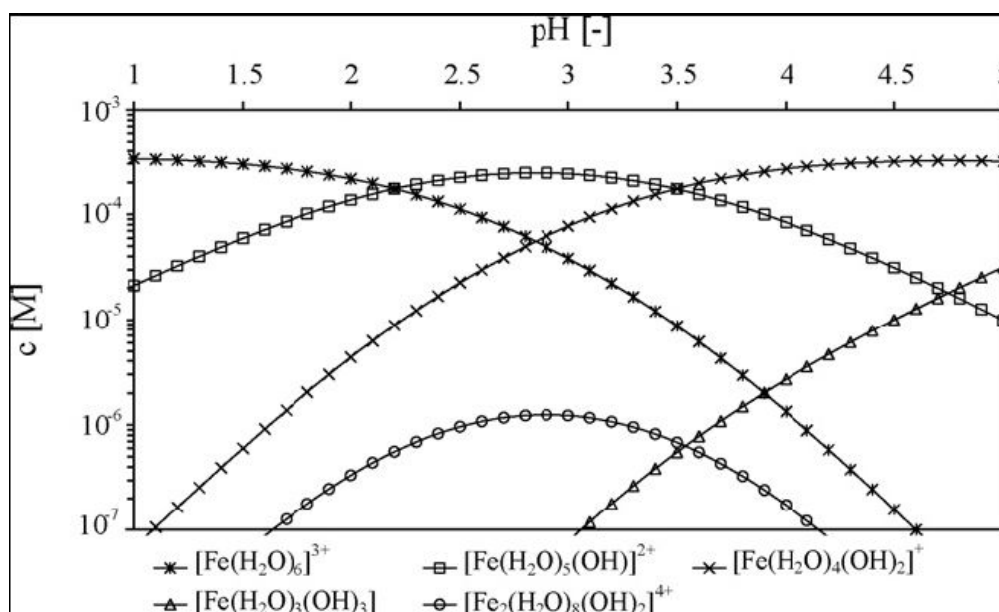
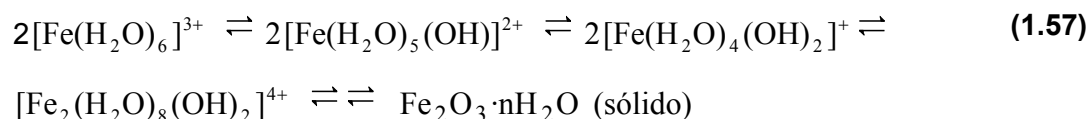


Figura 1.10 Distribución de especies férricas en disolución acuosa a diferentes pH a un concentración de 20 mg/L a 20 °C

Dado que el producto de solubilidad del hidróxido férrico es muy bajo ($K_S(\text{Fe}(\text{OH})_3 \approx 10^{-37}$), la precipitación de los hidróxidos puede comenzar a un pH entre 2.5 y 3.5, dependiendo de la concentración de Fe presente y de la temperatura. A pH fuertemente ácido, los iones férricos se encuentran mayoritariamente como $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y a medida que aumenta el pH, se va favoreciendo la hidrólisis de las especies pudiendo dar como resultado la precipitación de oxihidróxidos amorfos dependiendo de la fuerza iónica del medio y de la concentración de hierro presente, según la serie de reacciones representadas en la reacción **1.57**.



El proceso de precipitación comienza con la formación de dímeros y oligómeros, especies que polimerizan de manera gradual produciéndose la pérdida de las moléculas de agua, dando como resultado la formación de hidróxidos de hierro insolubles (como hematita o goetita). Tanto la precipitación como el envejecimiento del precipitado dependen de la temperatura del medio, viéndose acelerados a medida que aumenta la temperatura. El precipitado de hidróxido férrico presenta un color marrón rojizo, absorbe por encima del rango espectral UV/VIS y posee un alto contenido en agua. Su fuerte carácter catiónico

promueve la coprecipitación de otras sustancias presentes en disolución, tanto iones inorgánicos como moléculas orgánicas; por lo que puede ser empleado como coagulante en el tratamiento de aguas. Este precipitado es difícil de redisolverse mediante acidificación (insoluble a pH mayor de 1 – 1.5), pero puede redisolverse fácilmente mediante la adición de sustancias complejantes, tales como el ácido oxálico, o mediante fotorreducción de los iones férricos presentes, dando lugar a iones ferrosos más solubles.

b) Concentración y especie de hierro

Concentración

Puesto que el hierro actúa como catalizador en la reacción de foto-Fenton, la velocidad de degradación de las moléculas orgánicas suele ser mayor a medida que aumenta la concentración de hierro. No obstante, la concentración de hierro que maximiza la eficiencia del proceso depende del diseño del fotorreactor (geometría) y de la absorción de luz por parte de otras especies fotoactivas. Una de las principales consideraciones en el diseño de un fotorreactor es que la mayor parte del volumen de reacción debe estar iluminado para que los fotones tengan acceso a las especies fotoactivas. Es evidente que la luz puede atenuarse a lo largo del camino óptico dependiendo del coeficiente de extinción molar de la disolución, determinado en gran parte por la concentración de hierro disuelto. La presencia de una concentración de hierro demasiado elevada puede generar zonas no iluminadas en las que la fotocatalisis no tiene lugar (Malato et al., 2004). Por otro lado, algunas de las reacciones térmicas que intervienen en el mecanismo del proceso (ecuaciones **1.4 – 1.6** y **1.37 – 1.40**) se ven claramente aceleradas en presencia de una mayor concentración de hierro, lo que podría compensar el efecto de la pérdida de absorción de fotones. Generalmente, en los procesos de foto-Fenton aplicados al tratamiento de aguas residuales se suelen emplear concentraciones de hasta 1 mM de hierro ya que concentraciones mayores provocarían la absorción total de fotones en solo unos mm de camino óptico, teniendo en cuenta que los fotorreactores suelen tener unos cm de diámetro. Otro aspecto a considerar es la presencia de moléculas orgánicas capaces de absorber parte de los fotones disponibles, compitiendo con las especies de hierro y reduciendo así la eficiencia del proceso fotocatalítico, lo que se viene denominando como 'filtro interno'. A pesar de que algunos contaminantes orgánicos sufren reacciones de fotólisis directa al absorber parte de los fotones (los de menor longitud de onda), los rendimientos cuánticos asociados son considerablemente bajos. En este sentido, el empleo de luz solar evita de manera sustancial este efecto ya que la absorción de luz queda restringida a aquellas moléculas que absorben a elevadas longitudes de onda y a que además algunos complejos de hierro son capaces de aprovechar también los fotones de la región del visible. Otra medida para reducir el efecto de filtro interno en presencia de radiación solar es generar complejos de hierro capaces de

absorber a mayores longitudes de onda donde no interfieren los contaminantes orgánicos. Para ello se emplean reactivos de hierro que contienen ligandos quelantes tales como oxalato o citrato férrico entre otros (Nogueira et al., 2005), sustancias que a pesar de incrementar la eficiencia del proceso producen un aumento asociado en los costes.

Especie

Dada la naturaleza fotocatalítica del proceso de foto-Fenton, el sistema debería presentar el mismo comportamiento independientemente de que se parta de una especie ferrosa o férrica, ya que ambas forman parte del ciclo catalítico de manera simultánea. En presencia de un exceso de H_2O_2 en el medio, todos los iones ferrosos se oxidan rápidamente a férricos, y por tanto el proceso es independiente del estado de oxidación inicial del hierro. No obstante, pueden apreciarse algunas diferencias en la velocidad de degradación inicial de los compuestos orgánicos. Cuando se utiliza una sal de Fe^{2+} , el primer paso tras la adición de H_2O_2 es la generación inmediata de radicales $\cdot OH$, que degradan los contaminantes de manera significativa dependiendo del ratio molar inicial hierro/contaminante (Gallard y De Laat, 2000).

c) Temperatura

Debido a que la temperatura acelera la velocidad de algunas de las reacciones que intervienen en el mecanismo de foto-Fenton, el proceso de degradación será más eficiente cuanto mayor sea la temperatura de operación. Cabe destacar que la regeneración de los iones ferrosos a partir de los férricos (etapa que limita la cinética del proceso global) así como otras reacciones implicadas (**1.4 – 1.6**) se ven aceleradas a elevadas temperaturas (Sawage et al., 2001, Lee y Yoon, 2004). Este efecto positivo se ha observado en diversos estudios de degradación de contaminantes en un rango de temperaturas de entre 20 y 70 °C (Sawage et al., 2001; Gernjak et al., 2006). No obstante, hay que tener en cuenta algunos factores que pueden influir de manera adversa en el proceso de foto-Fenton cuando se opera a elevadas temperaturas. En primer lugar, esto implica también un mayor consumo de H_2O_2 , ya que en las reacciones térmicas indicadas (**1.5 – 1.7**) se consume reactivo sin generación de radicales $\cdot OH$ asociada, por lo que el H_2O_2 se emplea de manera menos eficiente. Otro aspecto a considerar es que los procesos de precipitación también se ven acelerados a medida que aumenta la temperatura, por lo que una temperatura muy alta podría producir pérdidas significativas de catalizador, lo que supondría un perjuicio para la cinética del proceso fotocatalítico. Esto se asocia principalmente a la precipitación de una parte del hierro disuelto en forma de hidróxidos férricos, según el mecanismo descrito en las reacciones **1.58 – 1.59** (Grundl y Delwiche, 1993).



Como ya se ha comentado, los hidróxidos férricos pueden comenzar a precipitar a un pH de entre 2.5 y 3, dependiendo de la concentración de hierro en el medio. Cabe destacar que según Sapieszko et al. (1976) el proceso de precipitación también es dependiente de la temperatura, acelerándose a medida que ésta aumenta (Sapieszko et al., 1977).

d) Presencia de iones inorgánicos

La presencia de ciertos iones inorgánicos tiene un notable efecto inhibitorio sobre la cinética de degradación de contaminantes mediante el proceso de foto-Fenton. Estos iones (fosfato, sulfato, fluoruro, bromuro y cloruro) pueden formar parte de las aguas o generarse durante la propia degradación de los compuestos orgánicos. La influencia negativa de estas especies puede deberse a la formación de ciertos complejos de hierro menos activos, a la reacción con los radicales hidroxilo presentes para dar lugar a otros radicales menos reactivos o a la precipitación de los mismos con los iones hierro disueltos. No obstante, el efecto negativo sobre la cinética de la reacción depende de la concentración de estos iones en disolución. Diferentes estudios han demostrado la influencia de estas especies sobre la velocidad de degradación de contaminantes orgánicos en diferentes rangos de concentración (Le Truong et al., 2004; De Laat y Le Truong, 2005; De Laat y Le Truong, 2006; Bacardit et al., 2007; Dong et al., 2007). Por otro lado, se ha demostrado que la presencia de iones nitrato y perclorato no tiene una influencia relevante (De Laat et al., 2004).

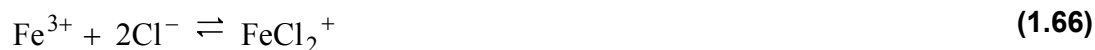
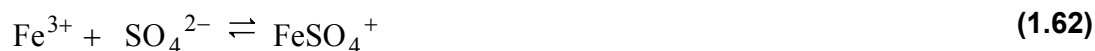
PO_4^{3-}

En presencia de aniones PO_4^{3-} los iones férricos forman complejos muy insolubles a pH neutro o ligeramente ácido ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), retirando del medio el hierro disuelto e impidiendo por tanto el proceso catalítico. La precipitación de fosfato férrico es de hecho un método muy empleado para la eliminación de hierro en disolución. La formación de estos precipitados se lleva a cabo en un amplio rango de pH y es independiente de la temperatura de operación, siendo más favorable a un pH entre 3.5 y 4. Dado que estos complejos son solubles sólo a un fuertemente ácido ($\text{pH} < 1.5$), el proceso de Fenton ($\text{pH} = 2.8$) debe llevarse a cabo en ausencia de iones fosfato.

Cl⁻ y SO₄²⁻

La presencia de iones cloruro y/o sulfato puede afectar al mecanismo de foto-Fenton por dos vías (Le Truong et al., 2004; De Laat y Le Truong, 2006):

- formación de complejos cloro y sulfato férricos que alteran la distribución y la reactividad de las especies de hierro (FeCl⁺, FeCl²⁺, FeCl₂⁺, FeSO₄⁺, Fe(SO₄)₂⁻), como se muestra en las reacciones **1.62 – 1.66**.



- neutralización de radicales hidroxilo y formación de otros radicales inorgánicos menos reactivos que el [•]OH (Cl₂^{•-}, Cl[•], SO₄^{•-}), de acuerdo con las reacciones **1.67 – 1.72**. Cabe destacar que este efecto es mucho más significativo para los iones Cl⁻. No obstante, estos radicales pueden contribuir en cierta medida a la degradación de los contaminantes orgánicos, ya que su potencial de oxidación es también elevado (E° (Cl[•]/Cl⁻) = 2.41 V; E° (Cl₂^{•-}/ 2Cl⁻) = 2.09 V).



Los radicales formados a partir de los iones Cl⁻ pueden también reaccionar con el H₂O₂ presente (reacciones **1.73 – 1.74**) produciendo radicales menos activos y elevando el consumo global de reactivo.



A pesar de que la velocidad de degradación de los contaminantes es menor y que el consumo de H_2O_2 es más elevado en presencia de estos iones inorgánicos, el proceso de foto-Fenton sigue siendo efectivo a elevadas concentraciones de Cl^- (del orden de gramos por litro), incluso en agua de mar (Bacardit et al., 2007; Oller et al., 2007; Sirtori et al., 2010). Otro efecto negativo a considerar en presencia de Cl^- es la posible formación de productos de transformación clorados, altamente indeseables (Kiwi et al., 2000).

Br^- y F^-

El efecto inhibitorio de los iones Br^- en la reacción de Fenton es similar al de los iones Cl^- ya que provocan la neutralización de los radicales hidroxilo y la formación de otros radicales inorgánicos menos reactivos que el $^\bullet\text{OH}$ tal y como indica la reacción **1.75** (Zehavi y Rabani, 1972). No obstante, la influencia de los iones Br^- es menos relevante ya que se encuentran en pequeñas concentraciones en aguas naturales.



Por otra parte, los iones F^- inhiben la reacción de Fenton como consecuencia de la formación de complejos férricos mono, di y trifluorados con elevadas constantes de equilibrio (10^5 , 10^5 y 10^3 M^{-1} , respectivamente) (Sillén y Martell, 1964) de manera que se reduce la distribución de las especies reactivas de hierro. De nuevo, este factor no se suele tener en cuenta ya que los F^- no son especies comunes en las aguas residuales.

1.7. Fotorreactores solares

Los primeros fotorreactores solares utilizados para aplicaciones fotoquímicas se desarrollaron alrededor de 1990 y estaban compuestos por captadores cilindro parabólicos (PTC, en su acrónimo inglés), basados en los captadores tradicionalmente usados en aplicaciones termosolares (Minero et al., 1993). Sin embargo, estos fotorreactores pronto quedaron en desuso dado que presentaban desventajas notables entre las que destacan sus elevados costes de inversión y mantenimiento, la limitación de aprovechar únicamente la radiación solar directa y las bajas eficiencias óptica y cuántica (Malato et al., 2002). Otro problema asociado es que como consecuencia del factor de concentración, el fluido a tratar se sobrecalentaba alcanzando temperaturas muy elevadas. Estos inconvenientes impulsaron el diseño de fotorreactores estáticos basados en sistemas sin concentración, capaces de emplear no sólo radiación solar directa sino también la difusa, que supone el 50% de la

radiación UV total que llega a la superficie terrestre, y de elevada eficiencia óptica y cuántica. Sin embargo, estos sistemas también presentan algunas desventajas como las limitaciones de transferencia de materia cuando se trabaja en flujo laminar y la posible volatilización de algunos compuestos orgánicos. No obstante, son mucho más adecuados para aplicaciones fotocatalíticas. En este contexto se han investigado varias geometrías diferentes entre las que destacamos:

- a) Película en cascada: el fluido cae lentamente sobre una placa inclinada iluminada con un catalizador unido a la superficie (Wyness et al., 1994).
- b) Placa plana: el fluido circula entre dos placas planas separadas por una pared (Well et al., 1997).
- c) Estanque solar (Wyness et al., 2004; Giménez et al., 1999).
- d) Captador parabólico compuesto (CPC): Ampliamente utilizados en aplicaciones fotocatalíticas (Blanco et al., 2000).

De entre todas ellas, los CPC han resultado ser la mejor alternativa para aplicaciones fotocatalíticas, ya que son sistemas híbridos entre los PTC y los captadores sin concentración que aprovechan las ventajas de ambas configuraciones (Romero et al., 1999; Blanco et al., 2000).

Captadores Parabólicos Compuestos (CPC)

Los CPC son captadores estáticos con una superficie reflectante formada por dos espejos parabólicos conectados y un tubo absorbedor en el eje. Son sistemas de baja concentración en los que el factor de concentración (FC, ratio entre la apertura del captador y el perímetro del absorbedor) suele estar entre 1 y 1.5 dependiendo de la aplicación. Como consecuencia del diseño de la superficie reflectora, se aprovecha la mayor parte de la radiación incidente incluyendo la componente difusa, ya que los concentradores solares aprovechan $1/FC$ de la radiación difusa disponible. La luz reflejada por el captador se distribuye por la parte posterior de la superficie del tubo, posibilitando la iluminación casi completa del tubo absorbedor (Goswami et al., 1997). El FC en un captador bidimensional CPC viene expresado por la relación **1.76**:

$$FC = \frac{1}{\text{sen}\theta_a} \tag{1.76}$$

Para aplicaciones fotocatalíticas, los valores del semiángulo de aceptación (θ_a) suelen oscilar entre 60° y 90° . Cabe destacar que cuando $\theta_a = 90^\circ$ (sistema sin concentración, $FC=1$), toda la radiación que llega a la superficie del captador (tanto directa como difusa) se recibe en el tubo, de manera que casi la totalidad del tubo receptor queda iluminado (Colina-Márquez et al., 2009) recibiendo una radiación UV incidente muy similar a la de los

fotorreactores basados en captadores de placa plana (ver **figura 1.11**). La eficiencia máxima de captación anual para captadores estáticos sin seguimiento se consigue con un ángulo de inclinación sobre la horizontal semejante a la latitud del lugar de emplazamiento.

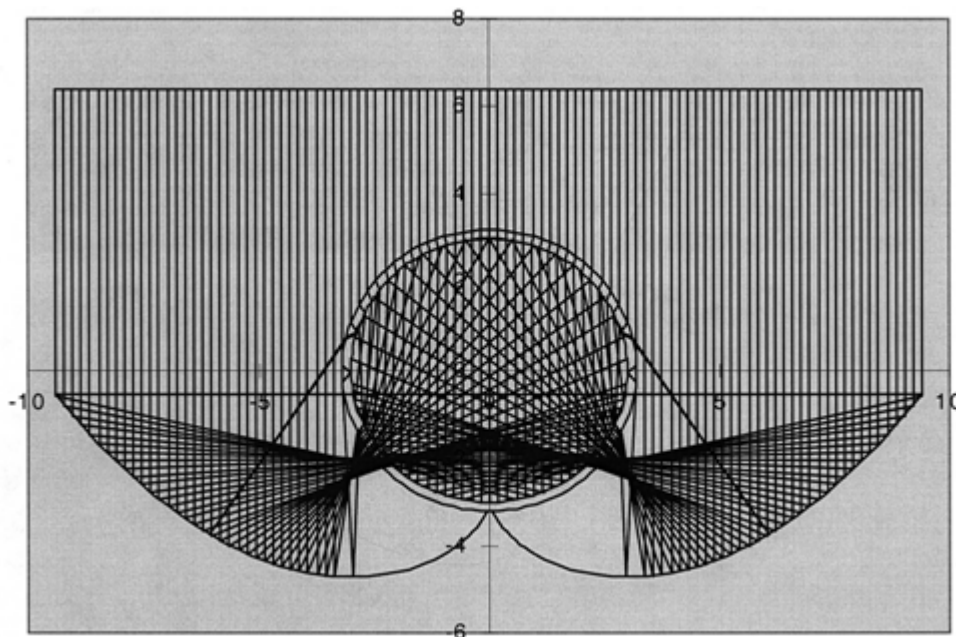


Figura 1.11: Recorrido de los fotones en un CPC con un semi-ángulo de aceptación de 90° , estando el sol situado en el cenit

Las principales ventajas de estos sistemas son: su elevada eficiencia óptica y cuántica, la posibilidad de aprovechar la radiación tanto directa como difusa y las moderadas temperaturas de operación que evitan el calentamiento excesivo del fluido. Otro aspecto a considerar es que los tubos absorbedores son sistemas cerrados por los que circula el agua residual, por lo que se evita la volatilización de ciertos compuestos y pueden operarse en régimen turbulento, por lo que se minimizan las limitaciones en los fenómenos de transferencia de materia. Además de todas las ventajas señaladas, los sistemas CPC son simples, económicos, fáciles de manejar y requieren de una inversión inicial moderada. Todos estos factores contribuyen a un excelente comportamiento de los CPC en aplicaciones fotocatalíticas solares, por lo que se han descrito como una de las mejores tecnologías disponibles en el mercado para la construcción de fotorreactores solares (Malato et al., 2009).

Requisitos para el diseño de fotorreactores solares

A la hora de seleccionar los materiales adecuados, existen algunos principios básicos relativos al diseño de fotorreactores comunes a cualquier tipo de aplicación fotocatalítica (tanto fotocatalisis heterogénea como homogénea) que se resumen a continuación:

- a) el tubo absorbedor debe transmitir la radiación UV solar de la manera más eficiente posible y al mismo tiempo debe ser resistente a ella. Los materiales que cumplen estos requisitos son: vidrio de cuarzo, fluoropolímeros y vidrio borosilicatado. Entre estos el vidrio borosilicatado es la mejor opción, ya que además de presentar una transmisividad adecuada es un material económico (Blanco et al., 2000). Otro parámetro importante a considerar es el diámetro del tubo, ya que éste debe asegurar la distribución homogénea de la radiación solar. Los valores prácticos para fotorreactores tubulares se encuentran entre 25 y 50 mm.
- b) la superficie reflectante debe presentar una alta reflectividad de la radiación UV, ser resistente bajo condiciones meteorológicas adversas, químicamente inerte y relativamente económica. Los materiales que mejor se adaptan a estas condiciones son el aluminio anodizado electropulido y algunas películas orgánicas de plástico con recubrimiento de aluminio (Blanco et al., 2000). El aluminio es el único metal altamente reflectante en todo el espectro UV, presentando unos valores de reflectividad del 92.3% a 280 nm y 92.5% a 385 nm.
- c) todos los materiales que componen el fotorreactor deben ser inertes al ataque de sustancias químicas, a la radiación solar, deben soportar pH tanto ácidos como básicos y temperaturas de hasta 60 – 70 °C. Han de ser capaces además de tolerar las pérdidas de carga generadas en el sistema hidráulico. Los materiales más adecuados para las tuberías son el polipropileno o el polietileno.

En la **tabla 1.3** se incluyen algunos aspectos específicos a tener en cuenta en el diseño de fotorreactores para foto-Fenton solar.

Tabla 1.3 Consideraciones para el diseño de un fotorreactor para procesos de foto-Fenton solar

Materiales	Resistentes a líquidos corrosivos, iones hierro, condiciones ácidas (pH: 2.5 – 3), elevadas concentraciones de sales y temperaturas moderadamente altas (60-70°C)
Limpieza	Limpiezas químicas periódicas para evitar pérdida de penetración de la radiación por la deposición de óxidos de hierro con ácido oxálico y a pH ácido
Diámetro de tubo	La distribución de la radiación en el interior del tubo depende de la absorbancia del agua a tratar, que a su vez es función de la concentración de hierro y de la naturaleza del agua residual. Cabe destacar que la absorbancia de la solución varía sustancialmente a lo largo del proceso debido a la formación y degradación de diversos compuestos orgánicos.
Rango de longitud de onda efectivo	Varía en función de los complejos de hierro presentes. Suele comprender el rango < 550 – 600 nm, suponiendo éste un 28 – 35% aproximadamente de la radiación solar en días soleados
Zonas sin iluminación	En las zonas oscuras del reactor el proceso de degradación continúa ya que tiene lugar el proceso de Fenton, favorecido por la temperatura

En la actualidad numerosos grupos de investigación hacen uso de la tecnología de captadores CPC en sus estudios relacionados con el tratamiento de aguas mediante fotocátalisis solar en planta piloto (principalmente descontaminación y desinfección solar empleando TiO_2 y/o foto-Fenton). En la **tabla 1.4** se incluyen algunos de los grupos activos en estas áreas así como alguna referencia a la actividad desempeñada en los últimos 10 años.

Tabla 1.4 Grupos de investigación que emplean fotorreactores del tipo CPC en aplicaciones de descontaminación y desinfección de aguas

DESCONTAMINACIÓN DE AGUAS		
Institución	Investigador principal	Referencia
Plataforma Solar de Almería	Sixto Malato Rodríguez	Malato et al., 2009
Universidad Politécnica de Valencia (Alcoy)	Ana María Amat	Amat et al., 2005
Universidad de Almería	José Antonio Sánchez Pérez	Ballesteros Martín et al., 2009
Universidad de Castilla la Mancha (Ciudad Real)	José María Monteagudo	Durán et al., 2008
Centro Tecnológico CARTIF (Valladolid)	José Hermoso	Prieto et al., 2005
Universidad de Murcia	Simón Navarro	Navarro et al., 2009
Instituto Federal Suizo de la Tecnología (EPFL)	César Pulgarín	Sarria et al., 2003b
Universidad de Oporto	Rui Boaventura	Vilar et al., 2009a
Centro alemán aeroespacial (DLR)	Christian Sattler	Machado et al., 2003
Universidad del Valle, Cali (Colombia)	José Colina-Márquez	Colina-Márquez et al., 2009
Universidad del Valle, Cali (Colombia)	Norberto Benítez	Mendoza-Marín et al., 2010
Universidad Iberoamericana de México	Rubén Vasques-Medrano	Prato García et al., 2009
Universidad Nacional Autónoma de México	Camilo Arancibia-Bulnes	Bandala et al., 2004
Universidad Federal de Uberlândia (Brasil)	Antonio E. da Hora Machado	da Hora Machado et al., 2004

DESINFECCIÓN DE AGUAS

Institución	Investigador principal	Referencia
Plataforma Solar de Almería	Pilar Fernández	Malato et al., 2009
Instituto Federal Suizo de la Tecnología (EPFL)	César Pulgarín	Rincón y Pulgarín, 2007
Universidad Complutense de Madrid	Guillermo Orellana	Villén et al., 2006
Universidad de Oporto	Rui Boaventura	Gomes et al., 2009
Unidad de Actividad Química de Buenos Aires, (Argentina)	Miguel Ángel Blesa	Navntoft et al., 2007
Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería de Lima (Perú)	Juan Rodríguez	Rodríguez et al., 2010

1.8. Sistemas integrados de tratamiento de aguas

A pesar de la indiscutible capacidad de los PAO para degradar contaminantes persistentes en aguas residuales, hasta ahora casi todos los estudios se han realizado a escala de laboratorio o planta piloto y las aplicaciones comerciales de estos procesos son aún muy escasas. Esto se debe principalmente a sus costes de operación, ya que hacen uso de reactivos caros y van asociados a un alto consumo energético. Otro aspecto a considerar es que durante los procesos de eliminación de contaminantes orgánicos mediante PAO se generan intermedios de transformación cada vez más resistentes al ataque de los radicales, que dificultan una degradación completa por vía química. Por todo ello, la investigación actual se centra en el desarrollo de diversas medidas para reducir los costes de los procesos, principalmente en la integración de los PAO con otras técnicas de tratamiento o en el uso de la energía solar como fuente de radiación en los procesos fotoquímicos. El objetivo fundamental es diseñar un tratamiento integrado capaz de descontaminar el agua residual de manera eficiente que sea a la vez competitivo en términos económicos y por tanto aplicable a escala industrial.

Las combinaciones posibles se resumen en tres categorías fundamentales (Gogate y Pandit, 2004b; Hai et al., 2007):

- a) combinación de varios PAO
- b) combinación de PAO y tratamiento físico-químico
- c) combinación de PAO y tratamiento biológico

a) combinación de varios PAO:

Se ha investigado la combinación del proceso de foto-Fenton con otros PAO tales como ozono (Beltrán-Heredia et al., 2001), TiO₂ (Marugán et al., 2007) y ultrasonidos (Torres et al., 2008). No obstante, los resultados no son suficientemente satisfactorios para proceder al escalado del proceso, ya sea por razones técnicas o económicas.

b) combinación de tratamiento físico-químico y PAO:

Los principales tratamientos físico-químicos que se han integrado con PAO son: coagulación, adsorción en carbón activo, filtración y separación por membranas (Hai et al., 2007).

c) combinación de PAO y tratamiento biológico:

Dado que se trata de la alternativa de integración más prometedora y forma parte del contenido de la Tesis, este apartado se desarrollará con mayor detalle.

Combinación de PAO y tratamiento biológico

En los últimos años la combinación entre diversos PAO y procesos biológicos se ha descrito como una opción efectiva y económica para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con compuestos tóxicos y persistentes. Los primeros estudios sobre la combinación de PAO y tratamientos biológicos datan de principios de los años 1990 y a partir de ese momento el interés por estos sistemas integrados ha aumentado considerablemente. En estos primeros años destacan los trabajos de Haberl et al. (1991), Heinzle et al. (1992), Kiwi et al. (1994) y Bandara et al. (1997).

Dentro de las combinaciones estudiadas, la opción más investigada ha sido el uso de un PAO como pretratamiento capaz de mejorar la toxicidad y biodegradabilidad del agua residual inicial (Mantzavinos y Psillakis, 2004). En este caso, durante el proceso de oxidación se generan productos de transformación más biodegradables que los contaminantes iniciales, y susceptibles por tanto de ser tratados mediante un tratamiento biológico convencional. No obstante, en ciertos casos los PAO también pueden emplearse como etapa de afino tras un tratamiento biológico como alternativa más económica. En determinadas circunstancias los efluentes industriales contienen una elevada fracción de sustancias biodegradables y además los compuestos refractarios presentes no son excesivamente tóxicos para los fangos activos. En este contexto, sería más adecuado aplicar una etapa biológica previa donde podrían eliminarse de manera más eficiente todos los compuestos biodegradables, reduciendo así el consumo de reactivos y el tiempo de tratamiento en la fase de oxidación química (Sirtori et al., 2009b). En cualquier caso, el objetivo es el diseño de un tratamiento integrado adecuado que minimice los costes del

proceso global. Dado que los PAO son mucho más costosos que los tratamientos biológicos, la clave está en reducir el tiempo de tratamiento y el consumo de reactivos en el PAO manteniendo la capacidad del sistema para descontaminar el agua de manera efectiva. Recientemente se ha publicado una revisión que recoge los estudios publicados entre los años 2000 y 2009 acerca de la combinación de PAO y procesos biológicos para la descontaminación de aguas residuales (Oller et al., 2010).

A continuación se presenta una metodología para realizar un diseño correcto de un sistema integrado para tratamiento de aguas residuales industriales a escala real:

1. Caracterización del agua residual.
2. Elección del tratamiento adecuado (sólo PAO, sólo BIO, PAO-BIO, BIO-PAO).
3. Desarrollo de la estrategia de combinación (en caso que la opción escogida sea PAO-BIO o BIO-PAO).
4. Estudios cinéticos en planta piloto tanto de los procesos individuales como del combinado.
5. Desarrollo de un modelo del proceso integrado propuesto.
6. Estudio de viabilidad económica del proceso.
7. Diseño de las instalaciones.

1. Caracterización del agua residual: En primer lugar se debe hacer una caracterización lo más completa posible del agua residual para determinar si se requiere de un tratamiento específico o si el agua sería tratable en un sistema biológico convencional. Para ello es necesario determinar COT, demanda química de oxígeno (DQO), biodegradabilidad y toxicidad de la muestra original. Otros parámetros que se deben conocer son la concentración de los contaminantes presentes en el agua, así como su volatilidad y solubilidad, características relevantes a la hora de diseñar un PAO. En caso de que se pretenda combinar un PAO con un proceso biológico se deben también considerar la cantidad inicial de nutrientes, nitrógeno y fósforo.

2. Elección del tratamiento adecuado: Una vez que se dispone de la caracterización del agua, se debe seleccionar la estrategia adecuada de tratamiento. A continuación se detallan las posibles alternativas considerando el tipo de agua a tratar (ver **figura 1.12**). En cualquier caso se debe asegurar que la calidad del efluente final cumpla los requisitos legales antes de proceder al vertido de las aguas.

- a) Aguas biodegradables no tóxicas conteniendo algún compuesto biorrecalcitrante: tratamiento biológico con un posterior PAO como etapa de afino.
- b) Aguas no biodegradables tóxicas con elevada carga orgánica (COT>100 mg/L): pretratamiento mediante PAO seguido de un proceso biológico.

- c) Aguas no biodegradables tóxicas con baja carga orgánica (COT < 100 mg/L): tratamiento único mediante PAO. El valor del COT no permite aplicar un tratamiento biológico posterior. Para asegurar la completa descontaminación del agua, ésta podría verterse en el sistema de saneamiento municipal.
- d) Aguas no biodegradables y no tóxicas con baja carga orgánica que no cumplen los requisitos legales (COT < 100 mg/L): tratamiento único mediante PAO.
- e) Aguas no biodegradables poco tóxicas con baja carga orgánica (COT < 100 mg/L) que cumplen los requisitos legales: vertido directo.

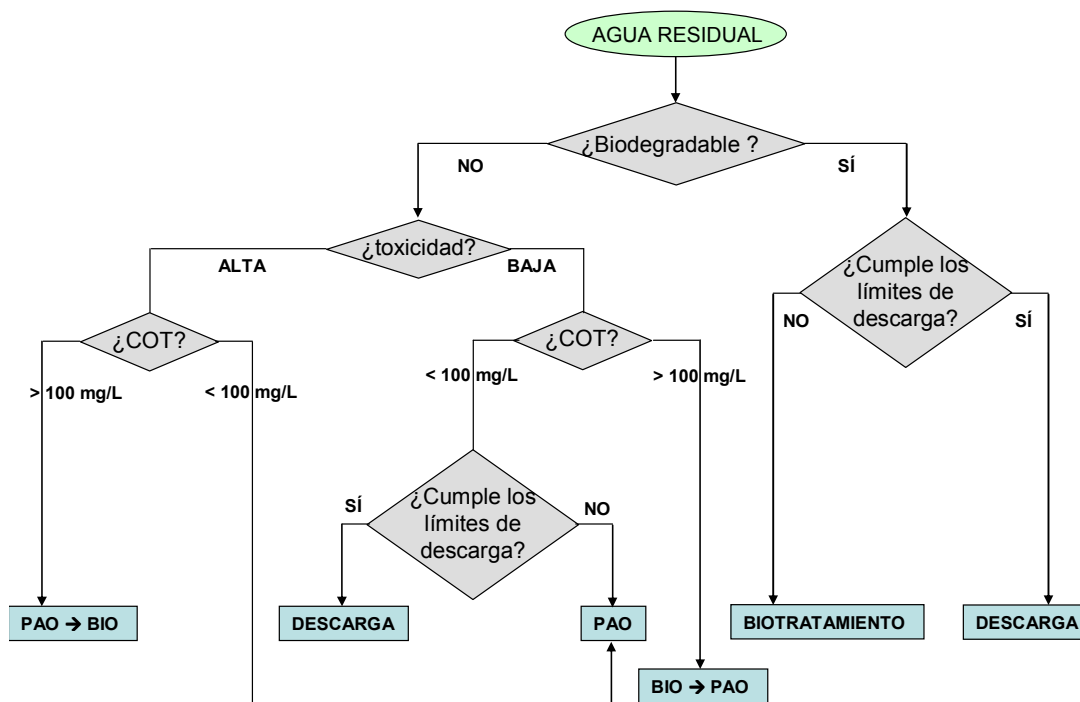


Figura 1.12 Diagrama de decisión para definir la estrategia más adecuada para el tratamiento de aguas residuales mediante biotratamiento, PAO o combinación de ambos

3. Desarrollo de la estrategia de combinación (en caso que la opción escogida sea PAO-BIO o BIO-PAO): Para llevar a cabo esta etapa es necesario hacer un seguimiento detallado de la evolución de ciertos parámetros a lo largo de ambos procesos, tanto el PAO como el biológico, con el fin de determinar el punto óptimo para realizar la integración. A continuación se indican los más importantes:

- *parámetros químicos*: COT, DQO, concentración de los contaminantes orgánicos, concentración de iones inorgánicos, concentración de hierro disuelto, concentración de H_2O_2 , pH, etc. En ocasiones pueden determinarse también los intermedios de transformación haciendo uso de herramientas analíticas más sofisticadas.
- *parámetros biológicos*: toxicidad y biodegradabilidad. Las técnicas más empleadas para los análisis de toxicidad son: *Vibrio fischeri*, *Daphnia Magna* y respirometría con fangos activos. Para la evaluación de la biodegradabilidad se suele emplear la

relación DBO/DQO, el método de Zahn-Wellens (ZW) y la respirometría con fangos activos.

Otro parámetro interesante que puede ayudar a decidir cuándo aplicar o no un biotratamiento es el Estado de Oxidación Medio (EOM), definido por la **ecuación 1.77**, la cual considera el COT (en mM de C) y la DQO (en mM de O₂) (Scott y Ollis, 1995).

$$\text{EOM} = \frac{4(\text{COT} - \text{DQO})}{\text{COT}} \quad (1.77)$$

Generalmente, el EOM aumenta en función del tiempo de tratamiento llegando a un nivel constante después de cierto tiempo. Estos resultados sugieren que al principio del tratamiento se forman intermedios orgánicos más oxidados y que después de un tiempo la naturaleza química de la mayoría de los intermedios no varía sustancialmente. La formación de intermedios más oxidados es una indicación indirecta de la capacidad del tratamiento de incrementar la biodegradabilidad y por ello los cambios en el EOM pueden ser útiles para determinar cuándo aplicar los ensayos de ZW. En el caso más frecuente (PAO como pretratamiento) se debe asegurar la biodegradabilidad y baja toxicidad del agua residual tras la aplicación del PAO, minimizando el tiempo del tratamiento químico en la medida de lo posible. Para ello se hace un seguimiento de la evolución de la toxicidad y biodegradabilidad del agua de muestras parcialmente oxidadas mediante el PAO a diferentes tiempos de tratamiento. Una vez comprobada la biodegradabilidad del agua, es importante también cerciorarse de que las características del efluente del pretratamiento son adecuadas para un proceso biológico (carga orgánica, concentración de catalizador, iones y H₂O₂, pH, etc.). Si el efluente está oxidado en exceso, los productos de oxidación poseen un reducido valor metabólico para los microorganismos que componen el fango activado. Cabe también destacar que algunos intermedios de degradación no biodegradables y estructuralmente similares a los compuestos iniciales pueden permanecer en el agua después de los PAO, no eliminándose en el posterior tratamiento biológico. En estos casos, la única solución es mineralizar los contaminantes exclusivamente mediante PAO (Zapata et al., 2008).

Tras un pretratamiento mediante PAO, el agua se considera susceptible de ser tratada en un proceso biológico convencional siempre que se cumplan las condiciones señaladas a continuación:

- a) aumento de la biodegradabilidad y disminución de la toxicidad del agua residual como consecuencia de la eliminación tanto de los compuestos iniciales como de sus intermedios de transformación tóxicos y/o persistentes
- b) ausencia de reactivos empleados en el PAO que puedan ser perjudiciales para el fango activo

c) ajuste de pH adecuado a la biomasa

4. Estudios cinéticos en planta piloto tanto de los procesos individuales como del combinado: La estrategia de combinación escogida debe ser verificada experimentalmente a través del estudio del proceso integrado en planta piloto. No basta con realizar ensayos de toxicidad y biodegradabilidad en el laboratorio, sino que hay que corroborar los resultados en un biorreactor para estudiar el comportamiento del fango en un proceso equivalente a uno real. El trabajo de Sarriá et al. (2003b) recoge uno de los primeros estudios completos en el que se investigó la combinación de foto-Fenton solar y bioreactor de biomasa inmovilizada a escala piloto.

El último paso del diseño integrado es el desarrollo de un modelo teórico teniendo en cuenta la estrategia de operación determinada, y un análisis de costes del proceso combinado con el fin de asegurar la viabilidad económica del diseño. Con toda la información disponible, se podría proceder al diseño de una instalación real para tratamiento de aguas residuales persistentes a escala industrial. Esta estrategia de diseño ha sido aplicada en anteriores ocasiones en la PSA partiendo de estudios a escala piloto con el fin de escalar el proceso a nivel industrial (Oller et al., 2007a; Malato et al., 2007).

Aplicación de sistemas combinados (PAO/tratamiento biológico) a la eliminación de plaguicidas

Dado que generalmente los plaguicidas son sustancias tóxicas y no biodegradables, la estrategia de tratamiento aplicable a aguas contaminadas con plaguicidas sería la integración de un pretratamiento mediante un PAO y un posterior proceso biológico convencional. En los últimos años se han desarrollado numerosos estudios a escala de laboratorio acerca de la capacidad de los PAO para aumentar la biodegradabilidad y reducir la toxicidad de aguas conteniendo tanto plaguicidas individuales (Parra et al., 2002; Sarriá et al., 2002; Farré et al., 2007; Lapertot y Pulgarín, 2006; Lapertot et al., 2008) como mezclas de los mismos (Parra et al., 2000; Maldonado et al., 2006; Lapertot et al., 2007). Se han hecho también varios estudios con mezclas de plaguicidas comerciales (García-Ripoll et al., 2007; Ballesteros et al., 2008; Amat et al., 2009). Además se ha comprobado la viabilidad de diferentes sistemas que combinan PAO y procesos biológicos para el tratamiento de aguas contaminadas con plaguicidas a escala piloto (ver **tabla 1.5**). Cabe destacar no obstante que estos estudios son escasos y que en la mayoría de los casos se limitan a la descontaminación de aguas simuladas conteniendo compuestos modelo.

Tabla 1.5 Estudios de degradación de plaguicidas en planta piloto vía tratamiento combinado foto-Fenton/reactor biológico

Plaguicida (Concentración inicial), (mg/L)	PAO / Volumen (L)	BIO / Volumen, (L)	% Reducción Global TOC (TOC final, mg/L) / (%PAO/%BIO)	Referencias
Mezcla técnicos, (50 cada uno): oxamilo, metomilo, dimetoato, cimoxanilo, pirimetanil	Foto-Fenton (CPC) / 75	IBR / 50	85 % (23) (23 / 62)	Oller et al., 2007b
Mezcla técnicos: diurón (42), linurón (75)	Foto-Fenton (CPC) / 75	SBR / 40	64 % (18) (32 / 32)	Farré et al., 2008
Mezcla comerciales : Laiton (dimetoato, 50), Metasystox (oxidemeton metil, 50), Sevnol (carbaril, 50), Ultracid (metidation, 50)	Foto-Fenton (CPC) / 50	SBR / 6	90 % (23) (30 / 60)	Ballesteros Martín et al., 2009
Mezcla comerciales: Vydate (oxamilo, 80), Metomur (metomilo, 20), Couraze (imidacloprid, 20), Ditimur-40 (dimetoato, 30), Scala (pirimetanil, 60)	Foto-Fenton (CPC) / 50	MBR / 20	95 % (10) (34 / 61)	Casas López et al., 2010
Agua residual industrial agrícola: diurón (20), 2,4-D (900)	Foto-Fenton (CPC) / 35	IBR / 25	82.5 % (100) (49.5 / 33)	C. Mendoza-Marín et al., 2010

2,4-D: Ácido diclorofenoxiacético
 IBR: Biorreactor de biomasa inmovilizada
 MBR: Biorreactor de membrana
 SBR: Biorreactor discontinuo secuencial

1.9 Tratamiento de aguas residuales industriales mediante PAO

Por aguas residuales industriales se entienden todas las aguas residuales resultado de cualquier actividad comercial o industrial, que no sean aguas residuales domésticas ni aguas de escorrentía pluvial. Generalmente, los efluentes industriales contienen sustancias que no se eliminan en los tratamientos convencionales, bien por estar en concentraciones elevadas, bien por su naturaleza química.

Los métodos de eliminación de contaminantes en aguas residuales industriales, resumidos en la **figura 1.13**, pueden clasificarse en destructivos y no destructivos.

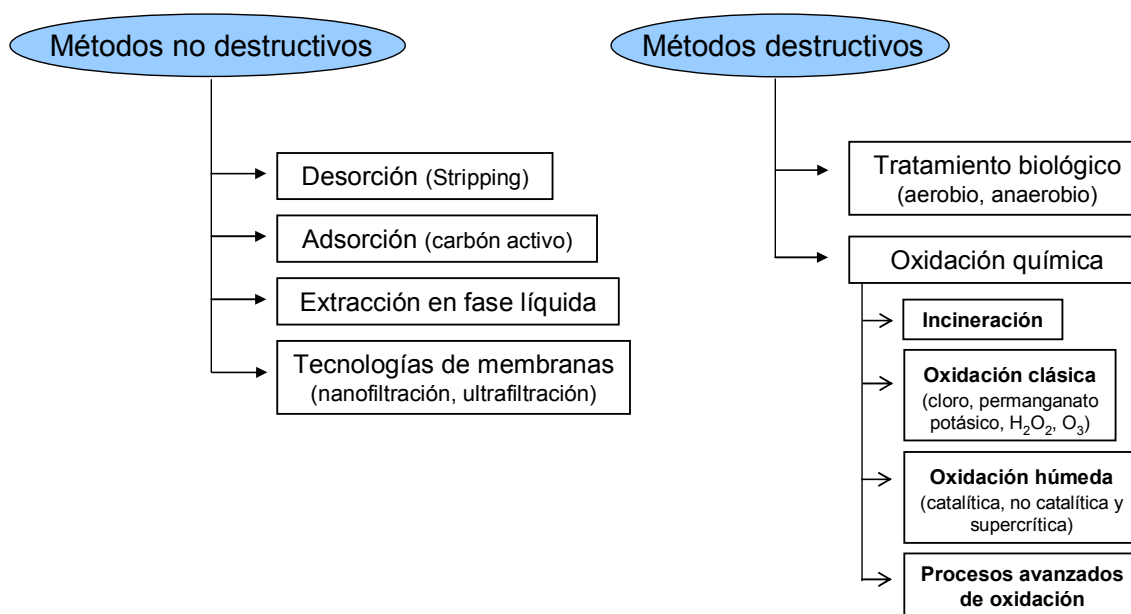


Figura 1.13 Métodos de eliminación de contaminantes en aguas residuales industriales

Generalmente, los métodos no destructivos se emplean como una etapa previa de concentración de los contaminantes antes de proceder a su destrucción química, ya que se basan en la separación de las sustancias contaminantes y no en su eliminación. La aplicación de un método u otro depende fundamentalmente del tipo de contaminante, de su concentración y del caudal de efluente a tratar. Determinadas técnicas, como la incineración y algunos tratamientos de oxidación, son utilizables sólo cuando la concentración de compuestos orgánicos es elevada, mientras que otras, como la adsorción y los procesos avanzados de oxidación, son útiles en efluentes con baja concentración de contaminante (Andreozzi, 1999).

1.9.1. Estudio bibliográfico

Pese a la escasez de aplicaciones industriales, durante los últimos quince años se han desarrollado numerosos estudios en los que los PAO se han empleado en la descontaminación de aguas residuales provenientes de diversas industrias. En este apartado se comentan los aspectos más notables de una revisión de unos 100 artículos publicados en revistas científicas entre 1992 y 2010. En la mayoría de los casos los resultados han sido positivos, demostrando la aplicabilidad de estos procesos en el tratamiento de aguas contaminadas con sustancias tóxicas y no biodegradables. Casi el 80% se han llevado a cabo a escala de laboratorio empleando lámparas como fuente de radiación UV, sin considerar el proceso de escalado ni la viabilidad económica de una posible aplicación real. No obstante, en determinados casos los estudios a pequeña escala tanto con

aguas modelo como reales (laboratorio y piloto) han dado como resultado la instalación de algunas plantas de demostración o la comercialización de los procesos.

En casi la totalidad de estos trabajos se han probado varias alternativas, resultando siempre la más viable una combinación de procesos, ya sea de un PAO con un proceso físico-químico, biológico o con otro PAO. El campo más investigado con gran diferencia es el de los efluentes de la industria textil, seguido por las aguas generadas en la industria papelera. Otros efluentes ensayados provienen de la industria olivarera (alpechín), lixiviados de vertedero, industria farmacéutica, petroquímica, vinícola, curtido de pieles, procesado de carne, etc.

Los PAO más estudiados son el ozono, la combinación H_2O_2/UV , la fotocatalisis heterogénea (TiO_2) y la homogénea (foto-Fenton), considerándose en muchos casos la integración de varios de ellos. Desde el año 2000 los procesos electroquímicos han ganado cierta relevancia ya que el número de publicaciones dedicadas a ellos ha aumentado considerablemente pese a que los elevados costes de operación pueden impedir aplicaciones reales.

Las aguas industriales ensayadas comprenden valores iniciales de DQO desde 30 mg/L hasta 360 g/L, quedando de manifiesto el amplio campo de aplicación de los PAO. En la mayoría de los trabajos se han variado las condiciones de operación con el fin de determinar la máxima eficiencia alcanzable en cada caso concreto. En algunos de ellos se incluyen además estudios complementarios tales como análisis de toxicidad y biodegradabilidad, evaluación de los productos de transformación generados mediante técnicas analíticas sofisticadas y estimaciones económicas sobre los procesos. No obstante, no se han encontrado estudios completos que integren todos estos elementos.

A pesar de que se dispone de una experiencia notable en el campo de la aplicaciones de los PAO al tratamiento de efluentes reales, se han publicado pocas revisiones bibliográficas referentes a este tema (Bahnemann, 2004; Suty et al., 2004; Vogelpohl, 2007; Oller et al., 2010). A continuación se incluye una revisión detallada de los ensayos realizados con aguas reales a escala de laboratorio y en planta piloto, clasificados según el tipo de tratamientos aplicados, el origen de las aguas industriales y el año de publicación del estudio.

a) PAO o combinaciones de PAO

Tabla 1.6 Resumen de estudios publicados acerca de la aplicación de PAO o combinaciones de PAO al tratamiento de aguas residuales industriales

ORIGEN DEL AGUA RESIDUAL (DQO, COD o COT inicial)	TRATAMIENTOS ENSAYADOS	TRATAMIENTO MÁS EFECTIVO. OBSERVACIONES	%MINERALIZACIÓN (DQO, COD o COT)	REFERENCIA
ESCALA DE LABORATORIO				
Industria textil. Varios efluentes. (DQO: 1000-3000 mg/L)	F	Experimentos previos con aguas modelo	85-95 % (DQO)	Kuo, 1992
Industria textil (colorantes). Efluente diluido. (DQO: 350 mg/L)	FF, F, H ₂ O ₂ /UV	FF	90 % (DQO)	Kang et al., 1999
Industria textil (colorantes). Varios efluentes. (DQO: 300 – 1300 mg/L)	O ₃ , O ₃ /H ₂ O ₂ , O ₃ /UV, H ₂ O ₂ , O ₃ /H ₂ O ₂ /UV, H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV. Seguimiento de DBO ₅ /DQO	50-90 % (DQO)	Kos y Perkowski, 1999
Industria textil. Concentrado NF efluente biotratado. (DQO: 595 mg/L)	O ₃	Aumento de la biodegradabilidad durante el PAO (incremento de DBO ₅ /DQO): PAO como pretratamiento	51 % (DQO). 29 % (COT)	Lopez et al., 1999
Industria textil (colorantes).	O ₃ , TiO ₂ /UV, O ₃ /TiO ₂ /UV	O ₃ /TiO ₂ /UV. Reducción del 50 % en la toxicidad (<i>E.coli</i>)	60 % (COT)	Gomes de Moraes et al., 2000
Industria textil. Efluente sin tratar y biotratado. (DQO: 1476, 375 mg/L)	H ₂ O ₂ /UV, O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV. Tratamiento no efectivo para el efluente sin tratar (25% mineralización, no biodegradable). Efluente biotratado: 60 % mineralización, incremento de DBO ₅ /DQO	60 % (DQO)	Arsilan y Balcioglu, 2001
Industria textil (colorantes). (DQO: 1750 mg/L)	F	(DBO ₅ /DQO) ₀ : 0.09. Incremento de DBO ₅ /DQO durante el F (hasta 0.5)	80 % (DQO)	Bertanza et al., 2001
Industria textil. (DQO: 1670 mg/L; COT: 600 mg/L)	F, FF	FF. Estudio de la influencia de las variables de proceso (T ^a , intensidad de luz, Fe, H ₂ O ₂). Mayor eficiencia a elevadas T ^a (70 ° C). Determinación de compuestos aromáticos mediante GC-MS	66 % (COT)	Pérez et al., 2002

Industria textil. Efluente biotratado. (DQO: 200-400 mg/L)	O ₃ /UV, NF	O ₃ /UV: 80 % mineralización. No reduce la conductividad (3 mS/cm). No permite reuso. NF: 80 % mineralización. Reduce la conductividad (0.4 mS/cm). Genera concentrado contaminado	> 80 % (DQO)	Bes-Pia et al., 2003
Industrial textil (colorantes). (DQO: 930 mg/L)	PAO: O ₃ , O ₃ /H ₂ O ₂ , O ₃ /UV, O ₃ /H ₂ O ₂ /UV, H ₂ O ₂ /UV, F. Procesos químicos: FL	F: 90 % mineralización; 0.23 \$/m ³ . O ₃ /H ₂ O ₂ /UV: 99 % mineralización; 6.54 \$/m ³	90 % (DQO)	Azbar et al., 2004
Industria textil (colorantes). Efluente biotratado. (COD: 75 mg/L)	O ₃ , O ₃ /H ₂ O ₂	O ₃ /H ₂ O ₂ . Aumento de la biodegradabilidad durante el PAO (incremento de DBO ₅ /DQO)	45 % (COD)	Lim et al., 2004
Industria textil. Efluente biotratado. (DQO: 210 mg/L)	F, O ₃ , C – FL	F. Completa eliminación de la toxicidad (<i>Daphnia Magna</i>) y decoloración > 80 % en los tres procesos. O ₃ Proceso menos efectivo para mineralización (sólo 33 %)	60 % (DQO)	Meric et al., 2005
Industria textil. (DQO: 170 mg/L)	O ₃ /UV, O ₃ /H ₂ O ₂ /UV, H ₂ O ₂ /UV	H ₂ O ₂ /UV: 91 % mineralización, 4.56 \$/m ³ . O ₃ /H ₂ O ₂ /UV: 97% mineralización; 11.25 \$/m ³	97 % (DQO)	Yonar et al., 2005
Industria textil (colorantes). (DQO: 300-500 mg/L)	TiO ₂ /UV/H ₂ O ₂ solar		90 % (DQO)	García et al., 2009
Industrial textil (colorantes). (DQO: 1225 mg/L)	EF	Cátodo de fibra de carbón activado	75 % (DQO)	Wang et al., 2010
Industria papelera. (DQO: 660 mg/L)	O ₃	Ensayos de biodegradabilidad (respirometría). Presencia de fracción no biodegradable tras el tratamiento	61 % (DQO)	Gulyas et al., 1995
Industria papelera. (DQO: 660-1540 mg/L)	O ₃	O ₃ : reducción de toxicidad (<i>Photobacterium phosphoreum</i>), aumento de biodegradabilidad (DBO ₅).	60 % (DQO)	Hostachy et al., 1996
Industria papelera. (DQO: 1800 mg/L)	O ₂ /UV/TiO ₂ , O ₂ /UV/ZnO, O ₃ /UV/ZnO, O ₃ , O ₃ /UV	O ₃ /UV/ZnO. (DBO ₅ /DQO) ₀ : 0.3. Aumento de la biodegradabilidad durante el PAO (incremento de DBO ₅ /DQO)	50 % (DQO)	Mansilla et al., 1997
Industria papelera. Varios efluentes biotratados. (DQO: 70 – 600 mg/L)	O ₃ , O ₃ /UV	O ₃ /UV. Aumento de la biodegradabilidad durante el PAO (incremento DBO ₅ /DQO): PAO como pretratamiento	85 % (DQO)	Oeller et al., 1997
Industria papelera. (COT: 440 mg/L)	F, FF	FF	88 % (COT)	Pérez et al., 2002

Industria papelera. (DQO: 1250 mg/L; COT: 540 mg/L)	FF solar	Estudio de la influencia de las variables de proceso (Tª, Fe, H ₂ O ₂) mediante diseño experimental. Determinación de compuestos aromáticos mediante GC-MS	90 % (COT)	Torrades et al., 2003
Industria papelera. (DQO: 1600 mg/L)	O ₃	Aumento de la biodegradabilidad durante el PAO (incremento DBO ₅ /DQO y el EO, estado de oxidación). PAO como pretratamiento		Bijan y Mohseni, 2004
Industria papelera y textil. Varios efluentes biotratados. (DQO: 70 – 440 mg/L) (COT: 20 – 130 mg/L)	O ₃ , O ₃ cat. Heterogénea (proceso TOCCATA®)	O ₃ cat.: mayor mineralización en todos los casos. Industria papelera: O ₃ : reducción 40 – 50 % COT, 50 – 75 % DQO. O ₃ cat.: reducción 70 % COT, 65 – 75 % DQO	75 % (DQO). 70 % (COT)	Fontanier et al., 2006
Industria papelera. (COT: 440 mg/L)	O ₃ , O ₃ /UV, TiO ₂ /UV, TiO ₂ /UV/H ₂ O ₂ , TiO ₂ /UV – FF, FF	TiO ₂ /UV – FF. Análisis de ciclo de vida (LCA): medida para reducir costes: uso de energía solar	70 % (COT)	Muñoz et al., 2006
Industria papelera. (COT: 110 mg/L)	F, FF, UV, H ₂ O ₂ /UV, O ₃ /H ₂ O ₂	FF. 90 % eliminación de AOX (AOX ₀ : 1.95 mg/L)	88 % (COT)	Catalkaya et al., 2007
Industria papelera. (COT: 330 mg/L)	FF solar	Estudio de la influencia de las variables de proceso (Tª, Fe, pH, H ₂ O ₂)	80 % (COT)	Xu et al., 2007
Lixiviado de vertedero. (DQO: 10500 mg/L)	F	(DBO ₅ /DQO) ₀ : 0.2. Aumento de la biodegradabilidad durante el PAO (Incremento de DBO ₅ /DQO hasta 0.55): PAO como pretratamiento	60 % (DQO)	Lopez et al., 2004
Lixiviado de vertedero. (DQO: 5200 mg/L)	H ₂ O ₂ /UV, FF	FF. (DBO ₅ /DQO) ₀ : 0.13. Aumento de la biodegradabilidad durante el PAO (Incremento de DBO ₅ /DQO hasta 0.4): PAO como pretratamiento	58 % (DQO)	Lopes de Moraes y Peralta Zamora, 2005
Lixiviado de vertedero. (DQO: 5230 mg/L)	O ₃ , O ₃ /H ₂ O ₂	O ₃ /H ₂ O ₂ . Evaluación económica: 2.3 \$/Kg DQO eliminado	48 % (DQO)	Tizaoui et al., 2007
Lixiviado de vertedero. (DQO: 2350 mg/L)	EF, FEF, EC, H ₂ O ₂ /UV	FEF	94 % (DQO)	Altin, 2008
Lixiviado de vertedero. (DQO: 2350 mg/L)	EF		72 % (DQO)	Atmaca, 2009
Lixiviado de vertedero. (DQO: 1200 – 3400 mg/L) (COD: 400 – 1700 mg/L)	BA, extracción con aire, AC, C – FL, F	F. (DBO ₅ /DQO) ₀ : 0.18 – 0.35. Aumento de la biodegradabilidad (respirometría) y disminución de la toxicidad (<i>Vibrio fischeri</i>) durante el F	86 % (DQO)	Gotvajin et al., 2009

Lixiviado de vertedero. (DQO: 3500 mg/L)	PEQ	Efluente final no biodegradable (baja DBO ₅ /DQO). Tratamiento no efectivo	52 % (DQO)	Paton et al., 2009
Alpechín. (DQO: 22 g/L)	O ₃ /H ₂ O ₂ , O ₃ /UV	Aumento de la biodegradabilidad durante el PAO (incremento de DBO ₅ /DQO): PAO como pretratamiento	80 – 90 % (DQO)	Beltrán et al., 1998
Alpechín. (DQO: 3000 mg/L)	EODC, O ₃ , F	EODC. O ₃ y F sólo eliminan el 70 % de la DQO. Evaluación económica completa (coste de operación para eliminación 70 % DQO): EODC: 11 €/m ³ ; O ₃ : 181 €/m ³ ; F: 5 €/m ³ . F: menor capital de inversión. Proceso más económico	99 % (DQO, EODC) 70 % (DQO, F)	Cañizares et al., 2007; Cañizares et al., 2009
Industria farmacéutica. (DQO: 700-2700 mg/L)	O ₃ /UV, H ₂ O ₂ /UV, F	F. 95 % eliminación de AOX (AOX ₀ : 2 – 5 mg/L)	80 % (DQO)	Höfl et al., 1997
Industria farmacéutica. (DQO: 360 g/L)	F		56 % DQO	San Sebastián et al., 2003
Laboratorio veterinario. (COT: 100 mg/L)	TiO ₂ /UV, TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV. Mayor eficiencia con dosificación del agua residual (evita la saturación del catalizador).	90 % (COT)	Araña et al., 2004
Industria cosmética. (DQO: 2660, 4730 mg/L)	F	Estudio de la influencia de las variables de proceso (T ^a , Fe, H ₂ O ₂). Mayor eficiencia a 50 °C	60 % (DQO)	Bautista et al., 2007
Fabricación de corcho. (DQO: 5000 mg/L)	F	Estudio de la influencia de las variables de proceso (pH, Fe, H ₂ O ₂). Reducción del 66, 87 y 70 % en COT, DQO y DBO respectivamente. Incremento de DBO ₅ /DQO durante el PAO (de 0.27 a 0.63)	87 % (DQO)	Guedes et al., 2003
Fabricación de corcho. (DQO: 1600 mg/L)	O ₃ /H ₂ O ₂ , O ₃ /UV, O ₃ /H ₂ O ₂ /UV, H ₂ O ₂ /UV, F, FF	O ₃ /UV	98 % (DQO)	Acero et al., 2004
Fabricación de resinas. (DQO: 2900 mg/L; COD: 930 mg/L; fenol: 1215 mg/L)	F, FF (UV), FF solar	FF solar. Experimentos previos con aguas modelo conteniendo fenol.	97 % (COD)	Kavitha y Palanivelu, 2004
Curtido de pieles. (DQO: 130 mg/L)	H ₂ O ₂ /UV, F	H ₂ O ₂ /UV, F: eficiencia similar. Análisis de la toxicidad (<i>Daphnia magna</i> , <i>Vibrio fischeri</i>): mismos valores que la muestra sin tratar	80 % (DQO)	Schrank et al., 2005

Curtido de pieles. (DQO: 2800 mg/L)	EF	Estudio de la influencia de las variables de proceso (pH, H ₂ O ₂). Análisis del consumo eléctrico asociado.	70 % (DQO)	Kurt et al., 2007
Producción de vino. (DQO: 4000 mg/L)	H ₂ O ₂ /UV, TiO ₂ /UV/H ₂ O ₂ , H ₂ O ₂ /arcillas de hierro	TiO ₂ /UV/H ₂ O ₂ . Experimentos previos con aguas modelo	58 % (DQO)	Navarro et al., 2005
Producción de vino. Efluente biotratado. (DQO: 2000 – 7000 mg/L)	FF	Efluente original → DQO: 5000 – 14000 mg/L. Eliminación del 50 % en el tratamiento biológico.	75 % (DQO)	Anastasiou et al., 2009
Producción de vino. (COT: 1550 mg/L)	O ₃ , O ₃ /UV, O ₃ /UV/H ₂ O ₂	O ₃ /UV/H ₂ O ₂ . Evaluación económica: 1.31 €/m ³ -g COT	85 % (COT)	Lucas et al., 2010
Procesado de tomate. (DQO: 250 – 960 mg/L)	UV, H ₂ O ₂ /UV	No se observa reducción del COD. Tratamiento no efectivo	25 % (DQO)	Beltran et al., 1997b
Fermentación de melazas. Efluente biotratado. (DQO: 4580 mg/L)	O ₃	Decoloración. Tratamiento no efectivo para mineralización	15-25 % (DQO)	Peña et al., 2003
Procesado de carne. Efluente pretratado. (DQO: 20-95 mg/L)	UV, H ₂ O ₂ /UV	H ₂ O ₂ /UV. Ausencia de coliformes totales en el efluente final. Análisis de contaminantes mediante LC-MS	90 % (DQO)	Luiz et al., 2009
Suelos contaminados con aceites lubricantes. (COT: 320 mg/L)	O ₃ /H ₂ O ₂	Ensayos de biodegradabilidad. El efluente oxidado es no biodegradable. El PAO no mejora la biodegradabilidad.	60 % (COT)	Gulyas et al., 1995
Refinería de petróleo. (COD: 300 – 440 mg/L)	H ₂ O ₂ , H ₂ O ₂ /UV, UV, TiO ₂ /UV, O ₃ , F, FF	Modo discontinuo: FF. Modo continuo: combinación F – FF. Determinación de hidrocarburos aromáticos mediante GC	83 % (COD, FF) 94 % (COD, F – FF)	Coelho et al., 2006
Refinería de petróleo. (DQO: 180 mg/L)	TiO ₂ /UV		90 % DQO	Saien y Nejati, 2007
Aguas subterráneas con hidrocarburos. (26 mg/L de MTBE)	TiO ₂ /UV, H ₂ O ₂ /UV	H ₂ O ₂ /UV. Identificación de hidrocarburos e intermedios de degradación con GC-MS. Evaluación económica: 1.7 €/m ³	99.9 % MTBE	Mascolo et al., 2008
Industria automovil. (COT: 73 mg/L) (250 mg/L cianuro)	O ₃ /UV, O ₃ /H ₂ O ₂ /UV, H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV. 99.9 % eliminación de cianuro		Mudliar et al., 2004

ESCALA PILOTO Y DEMOSTRACIÓN

Industria textil. Efluente biotratado. (COT: 400 mg/L)	TiO ₂ /UV (lámpara y solar, FFR)	Aumento de la biodegradabilidad durante el PAO (incremento de DBO ₅ /DQO).	90 % (COT)	Freudenhammer et al., 1997
Industria textil. Efluente biotratado. (DQO: 200-600 mg/L)	TiO ₂ /UV solar (FFR). Escala demostración: 1 m ³ /h, área iluminada: 50 m ²	Resultados equivalentes a los obtenidos en planta piloto. Velocidad de degradación: 400 mg DQO/h·m ²		Bousselmi et al., 2004
Industria textil (colorantes). (DQO: 975 mg/L)	F, FF solar (CPC)	FF solar. Experimentos previos con aguas modelo	63 % (DQO)	Bandala et al., 2008
Industria papelera. (COT: 70 mg/L)	TiO ₂ /UV (lámpara y solar, CPC)	Experimentos previos en el laboratorio	99 % (COT)	Machado et al., 2003
Industria papelera. Efluente pretratado. (DQO: 100-200 mg/L)	TiO ₂ /UV solar (CPC)	Evaluación económica: 7.6 €/m ³	90 % (DQO)	Sattler et al., 2004
Industria papelera. (DQO: 3000 - 11000 mg/L)	TiO ₂ /UV solar y FF solar (CPC)	FF solar. Experimentos previos con aguas modelo. Disminución de la DBO ₅ : fotoxidación de la fracción biodegradable.	50 % (DQO)	Amat et al., 2005
Lixiviado de vertedero. Efluente biotratado. (DQO: 450 – 1000 mg/L)	CHEMOX [®] : O ₃ /UV/H ₂ O ₂ . Escala demostración. V: 200 L	Desarrollo de un reactor de flujo turbulento que mejora la transferencia de materia del sistema. Instalación en el emplazamiento del vertedero. Reducción de costes de operación con respecto al sistema previamente empleado (O ₃)	70 % (DQO)	Barratt et al., 1997
Lixiviado de vertedero. Efluente biotratado. (DQO: 1750 mg/L; COT: 1300 mg/L)	F – EO	Ensayos previos en laboratorio. Eliminación del N-NH ₄ ⁺ durante la EO	98 % (DQO) (78 % F – 20 % EO)	Urriaga et al., 2009
Fabricación de corcho. (DQO: 4700 mg/L; COD: 1750 mg/L)	TiO ₂ /UV, FF solar (CPC)	FF solar. Evolución de la toxicidad durante los PAO (<i>Vibrio fischeri</i> y respirometría). Aumento de la biodegradabilidad durante el FF (EOM)	94 % (COD)	Vilar et al., 2009b

Fabricación de tableros de madera. (DQO: 2000-4000 mg/L)	TiO ₂ /UV solar, FF solar (CPC)	FF solar. Evaluación económica: 9 €/m ³	90 % (DQO)	Machado et al., 2004
Industria petrolera. (COT: 50 mg/L)	FF solar (FFR)	Experimentos previos con gasolina	90 % COT	Moraes et al., 2004
Industria automovil. Efluente biotratado. (COT: 25-35 mg/L)	TiO ₂ /UV (lámpara y solar, DSSR)	Ensayos previos para posterior escalado de la tecnología	50 % (COT)	Dillert et al., 1999
Industria automovil. Efluente biotratado. (COT: 7 – 27 mg/L)	TiO ₂ /UV solar. Escala demostración (DSSR)	Instalación en el emplazamiento de la fábrica	50 % (COT)	Dillert et al., 1999b
Aguas industriales conteniendo xilidinas. (COT: 2700 mg/L)	FF. Escala demostración V: 500 L	Ensayos previos en laboratorio con aguas modelo	90 % (COT)	Oliveros et al., 1997

AC (activated carbon): Carbón activo

AOX (adsorbable organic halogens) : Halógenos orgánicos adsorbibles

BA: Biorreactor aerobio

C: Coagulación

DSSR: *Double skin sheet reactor*

EC: Electro-coagulación

EF: Electro-Fenton

EO: Electro-oxidación

EODC: Electro-oxidación con diamante conductivo

F: Fenton

FEF: Foto-electro-Fenton

FL: Floculación

FF: Foto-Fenton

FFR (*falling film reactor*) : Fotorreactor de película en cascada

MTBE: Éter metil terc-butílico

NF: Nanofiltración

PEQ: Peroxidación electroquímica

b) Combinación de PAO y procesos físico-químicos

Tabla 1.7 Resumen de estudios publicados acerca de la aplicación de combinaciones de PAO y tratamientos físico-químicos al tratamiento de aguas residuales industriales

ORIGEN DEL AGUA RESIDUAL (DQO, COD o COT inicial)	TRATAMIENTOS ENSAYADOS	TRATAMIENTO MÁS EFECTIVO OBSERVACIONES	%MINERALIZACIÓN (DQO, COD o COT)	REFERENCIA
ESCALA DE LABORATORIO				
Industria textil. Varios efluentes. (DQO: 400 – 1800 mg/L)	O ₃ – C. Coag.: Al ₂ (SO ₄) ₃ , CPA	Tratamiento no efectivo para los efluentes con DQO > 1000 mg/L	67 % (DQO) (20 % O ₃ – 47 % C)	Lin y Lin, 1993
Industria textil. (DQO: 110 mg/L)	EO – C – II. Coag.: CPA	EO: Reducción de la DQO. C: Reducción de la turbidez. II: Reducción de la conductividad. Efluente con calidad de reuso en industria textil	96 % (DQO) (72% EO – 0.5 % C – 3.5% II)	Lin y Chen, 1997
Industria textil (colorantes). 2 efluentes. (DQO: 900, 7700 mg/L)	C – O ₃ . Coag.: FeCl ₂ , polímeros	Mayor eficiencia repitiendo el proceso combinado. Evaluación económica: 48.86 NT\$/h·m ³	90-95 % (DQO)	Hsu et al., 1998
Industria textil. Efluente biotratado y concentrado por NF. (COT: 110 mg/L)	F, FF: sistema H ₂ O ₂ /Fe ³⁺ – membrana Nafion/UV (Fe inmovilizado)	Ventajas: Operación a pH: 8. Estabilidad de las membranas	50 % (COT)	Balanosky et al., 1999
Industria textil. (DQO: 250 – 1800 mg/L)	Integración O ₃ – GAC (fijo o en suspensión)	Efectos sinérgicos: O ₃ regenera el CA, el CA cataliza la oxidación del O ₃	40-80 % (DQO)	Lin y Lai, 2000
Lixiviado de vertedero. Efluente biotratado. (DQO: 1500 mg/L)	F – C Coag.: FeSO ₄		70 % (DQO) (50% F – 20% C)	Kang et al., 1999
Lixiviado de vertedero. (DQO: 7400 – 8800 mg/L)	C – FL – F – FL	(DBO ₅ /DQO) ₀ : 0.06. Cuatro etapas: Acidificación, adición de Fe (II) , Fenton, aumento de pH	90 % (DQO) (40 % C – FL – 40 % F – 10 % FL)	Rivas et al., 2004

Lixiviado de vertedero. (DQO: 8000 mg/L)	O ₃ , O ₃ – GAC (superficie modificada con O ₃)	O ₃ – CAG, Sólo O ₃ , 35 % eliminación DQO. (DBO ₅ /DQO): 0.09. Aumento durante el tratamiento combinado (hasta 0.47). Eliminación del 92 % de N -NH ₃ (C ₀ : 2620 mg/L). Estudio de la influencia de las variables de proceso. Comparación con otros métodos de tratamiento. Evaluación económica comparada: 2 – 4 \$/m ³	86 % (DQO)	Kurniawan et al., 2006
Alpechín. (DQO: 186 g/L)	CAC – C, CAC – C – GAC, CAC – C – H ₂ O ₂ /UV, CAC – C – O ₃ /UV Coag.: Al ₂ (SO ₄) ₃ , 18H ₂ O, FeCl ₃ ·6H ₂ O	CAC – C – CAG; 98.6 % mineralización, 141 \$/m ³ . CAC – C – H ₂ O ₂ /UV: 98 % mineralización, 13.17 \$/m ³ . CAC – C – O ₃ /UV: 97.5 % mineralización, 12.62 \$/m ³	97.5 % (DQO) (38% CA – 56.5% C – 3 % O ₃ /UV)	Kestioglu et al., 2005
Alpechín. Efluente centrifugado. (DQO: 48 – 72 g/L) (PT: 23 – 29 g/L)	C – O ₃ , C – F. Coag.: CaO	C – O ₃ (más efectivo para eliminar PT). Estudio de la influencia de las variables de proceso (concentración de CaO, relación Fe ²⁺ /H ₂ O ₂). Aumento de la biodegradabilidad (DBO ₅ /DQO y respirometría) durante los PAO. PAO como pretratamiento	46 % (DQO) (26 % C – 20 % O ₃)	Bettazi et al., 2007
Alpechín. (DQO: 53 g/L)	C – TiO ₂ /UV; C – F; C – FF. Coag.: Quitosan	C – FF. Tras las C el efluente se diluye antes de los PAO (DQO: 3700 mg/L). C: eliminación de sólidos sin bajada de la DQO	93 % (DQO, FF)	Rizzo et al., 2008
Alpechín. (DQO: 34 g/L) (PT: 5.6 g/L)	CAC – C – F. Coag.: Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O, FeCl ₃ ·6H ₂ O, FeSO ₄ ·7H ₂ O	Estudio de la influencia de las variables de proceso (concentración coag., Fe, H ₂ O ₂). 95 % eliminación PT. Análisis de toxicidad (fango activado): efluente CAC – C tóxico. Efluente F: no tóxico pero elevada carga orgánica. Necesidad de un postratamiento biológico. Evaluación económica: 4.29 €/m ³	93 % (DQO) (67 % CA – C – 26 % F)	Mert et al., 2009
Fabricación de corcho. (DQO: 3500-3900 mg/L)	F – C/FL	Estudio de la influencia de las variables de proceso (Fe, H ₂ O ₂)	83 % (DQO) (78 % F – 5 % C/FL)	De Heredia et al., 2004

Fabricación de corcho. (DQO: 4250 mg/L)	C – FL, F – C – FL Coag.: FeCl ₃ , Ca(OH) ₂	F – C – FL. (DBO ₅ /DQO) ₀ : 0.18. Aumento de la biodegradabilidad tras el PAO (hasta 0.5) 2 ciclos C – FL: Reducción DQO y PT del 67 y 92 % F – C – FL: Reducción de DQO y PT del 74 y 99%. Estudio de la influencia de las variables de proceso (conc. FeCl ₃ , H ₂ O ₂)	74 % (DQO)	Peres et al., 2004
Producción de vino. (DQO: 16225 mg/L)	F – C C: Ca(OH) ₂	Estudio de la influencia de las variables de proceso (Fe, H ₂ O ₂)	84 % (DQO) (77 % F – 7 % C)	De Heredia et al., 2005
Procesado de carne. (DQO: 3000 mg/L)	FAD – FF, FAD – H ₂ O ₂ /UV Coag.: Fe ₂ (SO ₄) ₃	FAD – FF. Identificación de contaminantes mediante GC-MS y LC-MS (ftalatos, ácidos grasos, antibióticos, etc.). Eliminación casi completa tras el PAO	98 % (DQO) (80% FAD – 18% FF)	De Sena et al., 2009

ESCALA PILOTO

Industria textil (colorantes). Varios efluentes biotratados. (DQO: 100-1000 mg/L)	FA – O ₃ , EFL	FA – O ₃ (78 % mineralización). EFL (69 % mineralización)	78 % (DQO)	Ciardelli y Ranieri, 2001
Industria textil. (DQO: 1017 mg/L)	C – FL – FA – O ₃ – UF	Evaluación económica: 0.4 €/m ³ . Efluente con calidad de reuso en industria textil	65.5 % (DQO) (35 % pret. – 1.5% O ₃ – 29 % UF)	Marcucci et al., 2002
Alpechín. (DQO: 30 g/L)	UF – H ₂ O ₂ /UV	UF: escala piloto. H ₂ O ₂ /UV: escala laboratorio	99.8 % (DQO) (94 % UF – 5.8 % PAO)	Drouche et al., 2004
Alpechín. (COT: 23 g/L)	F – FL – FF solar (CPC)	Análisis de toxicidad (semillas de cebada): Disminución de la fitotoxicidad	79 % (COT) (8 % pret – 71 % FF)	Gernjak et al., 2007
Alpechín. (DQO: 2 100 mg/L)	F – N – UF	Operación del sistema en discontinuo y continuo	80 % DQO	Primo et al., 2008

Curtido de pieles. (DQO: 950 mg/L)	F – C	Estudio previo a escala de laboratorio. Estudio de la influencia de las variables de proceso (Fe, pH, H ₂ O ₂). Control de parámetros de olor y color durante el proceso. (DBO ₅ /DQO) ₀ : 0.4. Aumento de la biodegradabilidad (hasta 0.7) y aumento de la toxicidad (<i>Artemia salina</i>) tras el PAO. Escalado a planta piloto en condiciones óptimas.	75 % (DQO) (25 % F – 50 % C)	Tambosi et al., 2006
<p>C: Coagulación CAC: Craqueo ácido CPA: Cloruro de polialuminio EFL: Electro-floculación EO: Electro-oxidación F: Fenton FA: Filtro de arena FAD: Flotación por aire disuelto FF: Foto-Fenton FL: Floculación GAC (<i>granulated activated carbon</i>): Carbón activo granular II: Intercambio iónico N: Neutralización NF: Nanofiltración PT: Polifenoles totales UF: Ultrafiltración</p>				

c) Combinación de PAO y procesos biológicos

Tabla 1.8 Resumen de estudios publicados acerca de la aplicación de combinaciones de PAO y procesos biológicos al tratamiento de aguas residuales industriales

ORIGEN DEL AGUA RESIDUAL (DQO, COD o COT inicial)	TRATAMIENTOS ENSAYADOS	TRATAMIENTO MÁS EFECTIVO OBSERVACIONES	%MINERALIZACIÓN (DQO, COD o COT)	REFERENCIA
ESCALA DE LABORATORIO				
Industria textil. Varios efluentes. (DQO: 9.2 – 73 g/L)	F – CA – BLF – F	(DBO ₅ /DQO) ₀ : 0.06. Aumento de la biodegradabilidad durante F. (Incremento de DBO ₅ /DQO hasta 0.47). F como pre y postratamiento	99.5 % (DQO) (70 % F, CA – 25.5 % BFL – 4 % F)	Ahn et al., 1999
Industria textil. Resinas de poliéster. (DQO: 3880 mg/L)	BA – F – BA	Eliminación de una elevada fracción biodegradable mediante tratamiento biológico. Incremento de DBO ₅ /DQO durante el F. Postratamiento biológico	97.4 % (DQO) (90% BA – 7.4 % F, BA)	Bertanza et al., 2001
Industria textil (colorantes). (COT: 950 mg/L)	<i>Phanerochaete chrysosporium</i> – O ₃	Reducción de toxicidad: <i>Scenedesmus subspicatus</i> , <i>E.Coli</i> . Decoloración. Tratamiento no efectivo para mineralización		Kunz et al., 2001
Industria textil. (COD: 745 mg/L)	O ₃ – BA, BA _n – BA – O ₃ – BA	Evaluación económica: 73 \$/ m ³	80 % (COD) (48 % O ₃ – 32 % BA)	Libra et al., 2003
Industria textil. (COD: 2.6 g/L) (4 g/L AMBI)	FF – BLF	Experimentos previos con aguas modelo (similar). Experimentos en planta piloto (FF solar, EOM). Aumento de la biodegradabilidad (incremento EOM). Eliminación de AMBI durante FF. Evaluación económica FF: 22 \$/ m ³	91.6 % (COD) (36.6 % FF – 55 % BLF)	Sarria et al., 2003a
Industria textil. Efluente biotratado. (DQO: 500 – 3000 mg/L)	H ₂ O ₂ /UV – BA	H ₂ O ₂ /UV: Decoloración. 75 % mineralización. BA: 7 % mineralización. Postratamiento no efectivo. Tratamiento combinado no práctico (DQO final de hasta 500 mg/L)	82 % (DQO)	Poole, 2004
Industria textil. (DQO: 1000 mg/L)	SBR, F – SBR, SBR – F	F – SBR. En los tres casos: reducción DQO > 80 % y correcta eliminación de P y N. Sólo SBR: no efectivo para decoloración (Sólo 35 %)	91 % (DQO) (20 % F – 71 % SBR)	Fongsatitkul et al., 2004
Industria textil (colorantes). (DQO: 65-120 mg/L)	O ₃ , O ₃ /H ₂ O ₂ O ₃ – BFA	O ₃ – BFA. (DBO ₅ /DQO) ₀ : 0.15. Aumento de la biodegradabilidad durante el PAO	83.2% (DQO) (20.8 % O ₃ – 62.4 % BFA)	Wang et al., 2008

Industria textil. (DQO: 17000 mg/L)	EO – EC – BA. BA: Mezcla de <i>B. subtilis</i> , <i>P. Aeruginosa</i> , <i>P. vulgaris</i>	Mayor eficiencia repitiendo el proceso combinado en dos ciclos completos	87.6 % (DQO) (6 %EO – 81.6 % BA)	Basha et al., 2009
Industria papelera. (COT: 700 mg/L)	O ₃ – BA	(DBO ₅ /DQO) ₀ : 0.17. Incremento de DBO ₅ /DQO durante el O ₃ . Elevado TOC final (350 mg/L). Proceso global ineficiente	50 % (TOC) (20 % O ₃ – 30 % BA)	Bijan y Mohseni, 2005
Lixiviado de vertedero. (DQO: 5000-6000 mg/L) (NH ₄ ⁺ : 1480 – 1800 mg/L)	BAn – BA – BAn – F – BA	Eliminación de amonio vía nitrificación-desnitrificación. Adición de sacarosa para el posttratamiento biológico	97.6% (DQO)	Bae et al., 1997
Alpechín. (DQO: 95 g/L) (PT: 1.5 g/L)	O ₃ – BA, F – BA	F – BA. Eliminación 98.2 % PT	81 % (DQO) (32 % F, 49 % BA)	Beltran-Heredia et al., 2001b
Alpechín. (DQO: 95 g/L) (PT: 1.5 g/L)	BAn – O ₃	BAn: Producción: 295 L CH ₄ /kg DQO. Eliminación 98.2 % PT	91 % (DQO) (81 % BAn, 10 % O ₃)	Beltran-Heredia y García, 2005b
Alpechín. Efluente diluido. (DQO: 45 g/L)	O ₃ /UV, H ₂ O ₂ /UV – BA	O ₃ /UV – BA	90.7 % (DQO) (29 % PAO, 61.7 % BA)	Lafi et al., 2009
Industria farmacéutica. (DQO: 4000 - 13000 mg/L)	F – BA	(DBO ₅ /DQO) ₀ : 0.25. Seguimiento de algunos fármacos mediante HPLC. Sólo BA: 64 % reducción DQO. Los fármacos no se eliminan. F – BA: Eliminación total de los compuestos. Aumento de (DBO ₅ /DQO) durante F	92 % (DQO) (67 % F – 25 % BA)	Badawy et al., 2009
Industria farmacéutica. (COT: 4400 mg/L) (154 mg/L aciclovir)	Integración MBR – O ₃ Combinación MBR – O ₃	Integración MBR – O ₃ . Similares eficiencias de mineralización en ambos sistemas. Identificación de intermedios de degradación mediante LC-MS. Eliminación de todos los intermedios en el sistema integrado. En el sistema combinación permanecen subproductos de ozonación	99 % (COT)	Mascolo et al., 2010
Fabricación de corcho. (COT: 1400 mg/L)	F – BA. BA: 5 especies bacterianas capaces de asimilar el ácido tánico.	(DBO ₅ /DQO) ₀ : 0.25. Sólo BA: Eliminación del ácido tánico pero no de los PT. Ligera reducción del COT	94 % (COT) (78 % F – 16 % BA)	Dias-Machado et al., 2004

Curtido de pieles. (3000 – 18000 mg/L)	F – BA	(DBO ₅ /DQO) ₀ : 0.27. Aumento de la biodegradabilidad durante el PAO. Evaluación de la toxicidad durante el proceso combinado (<i>Daphnia pulex</i> y <i>Daphnia Magna</i>)	95 % (DQO) (90 % F – 5 % BA)	Vidal et al., 2004
Curtido de pieles. (DQO: 2700-3000 mg/L)	SBBGR. Integración SBBGR – O ₃ V: 12 L	Integración SBBGR – O ₃ . Experimentos previos para el escalado de la tecnología	96 % (DQO)	Di Iaconi et al., 2009

ESCALA PILOTO Y DEMOSTRACIÓN

Industria papelera. Efluente biotratado. (DQO: 600 mg/L)	O ₃ – BFA. Escala piloto	Tratamiento terciario integrado en el sistema de depuración de aguas de la industria (en funcionamiento desde 2000). Mayor eficiencia tras dos pasos por el sistema combinado. Posterior filtración para reuso interno del agua	85 % (DQO)	Möbius y Helble, 2004
Lixiviado de vertedero. Efluente biotratado. (DQO: 600 – 700 mg/L)	C – F – BFA. Coag.: Sulfato poliférrico Escala piloto	Combinación de los tres tipos de procesos. (DBO ₅ /DQO) ₀ : 0.01. Evaluación económica sistema combinado: 0.6 \$/ m ³	88.5 % (DQO) (66.7 % C – 18.8 % F – 3 % BFA)	Wang et al., 2009
Industria farmacéutica. (DQO: 35 – 40 g/L)	F – SBR (2 – 3 m ³ /día) Escala demostración	Estudio de la influencia de las variables de proceso a escala de laboratorio (pH, T ^a , H ₂ O ₂ , Fe). DBO ₅ /DQO ₀ : 0.06. Incremento de biodegradabilidad tras el F. Escalado basado en resultados previos. Dilución de las aguas con otras aguas de lavado antes del SBR	98 % (DQO) (50 % F – 50 % SBR)	Tekin et al., 2006
Industria farmacéutica. (COT: 400-600 mg/L) (600 mg/L α-MFG)	FF solar (CPC) – IBR. Escala demostración. 4 m ³ / día, área iluminada: 100 m ²	Efluente con elevada salinidad (35 g/L NaCl). Experimentos previos con aguas modelo en planta piloto. Eliminación de α-MFG durante FF	95 % (COT) (53 % FF – 47 % IBR)	Oller et al., 2007
Industria farmacéutica. (COD: 725-775 mg/L) (ANX: 38 – 45 mg/L)	FF solar (CPC) – IBR, IBR – FF solar (CPC). Escala piloto.	IBR – FF solar. Agua inicial biodegradable. Menor consumo de reactivos. Evaluación de intermedios de degradación mediante LC-MS. Ausencia tras el tratamiento combinado Estudios de toxicidad: <i>V. fischeri</i>	95 % COD (35 %FF – 65% IBR) 97% COD (99 % IBR – 1%FF)	Sirtori et al., 2009a; Sirtori et al., 2009b
Curtido de pieles. (DQO: 2900 mg/L)	Integración SBBGR – O ₃ . Escala demostración (V: 1 m ³)	Diseño basado en experimentos a escala de laboratorio. Similares resultados. Evaluación económica: 1€/m ³ . Generación de fango: 0.04 kg/ kg DQO eliminado	97.5 % (DQO)	Di Iaconi et al., 2009

Residuos de plaguicidas. (COD: 600 – 1000 mg/L) (2,4-D: 900 mg/L; Diurón: 21 mg/L)	FF solar (CPC) – IBR. Escala piloto.	Operación basada en experimentos previos con aguas modelo conteniendo 2,4-D y diurón. Aumento de la biodegradabilidad durante el tratamiento de FF (incremento EOM y DBO ₅ /DQO)	82.5 % (COD) (50 % FF – 32.5 % IBR)	Mendoza-Marin et al., 2010
<p>α-MFG: α-fenilmetilglicina AC (<i>activated carbon</i>): Carbón activo AMBI: 5-amino-6-metil-2-benzimidazolón ANX: Ácido nalidixico BA: Biorreactor aerobio BAn: Biorreactor anaerobio BAOS: Bacterias aerobias oxidantes de azufre BLF: Biorreactor de lecho fijo BFA: Biofiltros aerobios C: Coagulación EC: Electro-coagulación EO: Electro-oxidación F: Fenton FF: Foto-Fenton GAC (<i>granulated activated carbon</i>): Carbón activo granular IBR (<i>immobilized biomass reactor</i>): Biorreactor de biomasa inmovilizada MBR (<i>membrane biorreactor</i>): Biorreactor de membrana SBR (<i>sequential batch reactor</i>): Biorreactor discontinuo secuencial SBBGR (<i>sequencing batch biofilter granular reactor</i>): Biorreactor granular de biopelícula discontinuo secuencial PT: Polifenoles totales</p>				

Es evidente que cada agua real precisa de un estudio completo que considere el mayor número posible de parámetros. Siempre es interesante ensayar varios procesos o combinaciones de los mismos para tratar un mismo tipo de agua con el fin de escoger la opción más apropiada como ocurre en una gran parte de los estudios mencionados. No obstante, las conclusiones extraídas se basan principalmente en la eficiencia del proceso en términos de reducción de la carga orgánica. Sin embargo, para determinar la opción de diseño más adecuada es preciso fijar objetivos de calidad final del efluente, incluir estudios económicos y evaluar los impactos ambientales de cada proceso. Un análisis económico sencillo puede demostrar que la alternativa más viable requiere de un compromiso entre grado de mineralización y coste de proceso. Según los estudios realizados por Azbar et al. (2004) y Yonar et al. (2005) con efluentes de la industria textil, el proceso $O_3/H_2O_2/UV$, más eficiente en términos de eliminación de DQO (> 97%), es extremadamente más caro que los procesos de Fenton y H_2O_2/UV , también capaces de reducir el 90% de la DQO inicial. Lo mismo ocurre en los trabajos realizados por Kestioglu et al. en 2005 y Cañizares et al. en 2009 con alpechín. En el primer caso, se plantea un tratamiento previo con una etapa de craqueo ácido y coagulación, presentándose después tres alternativas como postratamiento: una fase de carbón activo granular, y dos PAO (O_3/UV y H_2O_2/UV). A pesar de alcanzarse un grado de mineralización similar en los tres casos (entre el 97 y 99% de reducción de la DQO inicial, 186 g/L), el proceso más eficiente en estos términos (carbón activo) es también mucho más costoso que el resto (del orden de 10 veces superior). En el segundo estudio, el proceso de electro-oxidación con diamante conductivo es capaz de reducir el 99% de la DQO inicial (3000 mg/L) mientras que el Fenton y el O_3 sólo reducen el 70%. Pese a ello, si el objetivo es la reducción del 70% de la DQO original, el O_3 resulta ser inviable desde el punto de vista económico (181 €/m³), siendo el Fenton la mejor opción ya que no sólo presenta los menores costes de operación sino que también requiere un menor capital de inversión inicial. Considerando todos los análisis económicos incluidos en los estudios revisados, el precio de los tratamientos combinados oscila entre 0.2 y 100 \$/m³ de agua tratada.

Asimismo queda patente que si el objetivo final es la aplicación real de la tecnología ensayada es necesario realizar experimentos previos a escala de laboratorio o planta piloto en los que se encuentren las condiciones de operación más favorables que conduzcan a un diseño acertado (Dillert et al., 1999; Bousselmi et al., 2004; Oller et al., 2007; Di laconi et al., 2009).

Una herramienta útil para comparar varios procesos y determinar el más viable desde un punto de vista ambiental es lo que se conoce como análisis del ciclo de vida (LCA, del inglés *Life Cycle Assessment*). El LCA evalúa el impacto potencial sobre el medio ambiente de cada proceso mediante la cuantificación del uso de recursos (terreno requerido, materias primas, consumo energético, empleo de reactivos, etc.) y de las emisiones ambientales

(generación de residuos) asociados al sistema que se está evaluando. Para llevar a cabo estos análisis se emplean procedimientos normalizados que establecen la metodología a seguir, de acuerdo con la Organización Internacional para la Estandarización (ISO). Algunas de las categorías más empleadas a la hora de evaluar los impactos de un proceso son: calentamiento global, deterioro de la capa de ozono, toxicidad en humanos, ecotoxicidad en aguas y suelos, acidificación, eutrofización, etc.

En la actualidad, los LCA se están empleando cada vez más en el área del tratamiento de aguas residuales para comparar tecnologías novedosas a partir de resultados obtenidos en planta piloto. Esta información, combinada con un análisis económico de cada proceso, permite decidir la alternativa más viable (tanto económica como ambientalmente) a la hora de aplicar la tecnología a escala industrial. En este ámbito cabe destacar dos estudios de Muñoz et al. (2006a; 2006b) en los que se aplica un LCA a distintos procesos de tratamiento de aguas residuales industriales con el fin de determinar la opción más adecuada.

En el primer caso (Muñoz et al., 2006a), se evalúan los impactos de algunos PAO para el tratamiento de un efluente real proveniente de la industria papelera, resultando la combinación TiO_2/UV – foto-Fenton la más favorable desde el punto de vista ambiental. El hecho de que estos procesos puedan llevarse a cabo bajo radiación solar reduce de manera considerable los consumos energéticos, factor muy importante en el balance global de proceso. En el segundo artículo (Muñoz et al., 2006b), se comparan los procesos de TiO_2/UV y foto-Fenton solar para la descontaminación de un efluente farmacéutico, siendo el foto-Fenton la mejor alternativa ya que al ser más eficiente desde el punto de vista cinético, el área de CPC requerida es menor.

Otro campo interesante en la investigación actual es la integración de varios procesos con el fin de aunar de manera sinérgica las ventajas de cada etapa. En este caso no se trata de una secuencia lineal de procesos sino de la combinación cíclica de dos o más etapas, de manera que el efluente de cada fase pasa por la siguiente para retornar después a la etapa inicial. En este contexto destacan los excelentes resultados obtenidos a escala de laboratorio, piloto y demostración de dos sistemas integrados compuestos por un tratamiento biológico (MBR o SBBGR) y una etapa de ozonación (Di Iaconi et al., 2005, 2009; Mascolo et al. 2010), que se comentarán con detalle más adelante.

1.9.2. Aspectos destacables según el origen del agua residual

Un análisis completo de un efluente real que conduzca a un resultado concluyente incluiría pues la evaluación de varios procesos o combinaciones de los mismos y un seguimiento no sólo de la mineralización sino también de otras variables importantes como la toxicidad y biodegradabilidad, evolución de intermedios de reacción, análisis económico y de impacto ambiental, etc.; tarea que requiere de tiempo, esfuerzo y una alta especificidad técnica.

No obstante y dado que las aguas de un mismo origen siguen comportamientos similares, un buen punto de partida para tratar un agua real de naturaleza conocida es realizar una búsqueda bibliográfica considerando la posibilidad de combinación de los procesos más efectivos y descartando los más caros e ineficientes.

A continuación se comentan algunos aspectos destacables del tratamiento de aguas industriales reales según su origen.

Industrias textil y papelera (DQO: 100 – 2000 mg/L)

Muchos de estos efluentes presentan una fracción biodegradable significativa y una toxicidad baja y por tanto son susceptibles de ser inicialmente tratados mediante un proceso biológico convencional (Oeller et al., 1997; Arslan et al.; 2001, Bes-Pia et al., 2003; Lim et al., 2004; Meric et al., 2005). Sin embargo, estos procesos biológicos no suelen ser efectivos para alcanzar los límites de descarga impuestos a nivel legislativo ya que no son capaces de eliminar ciertos compuestos persistentes o reducir el color, hecho que obliga a aplicar un tratamiento posterior que incluya un PAO. En otros casos, la presencia de sustancias no biodegradables con elevada toxicidad impide una etapa biológica inicial, requiriendo un tratamiento específico del efluente bruto (Ahn et al., 1999; Bertanza et al., 2001; Wang et al., 2008; Wang et al., 2009). En cualquiera de los casos (efluentes biotratados o sin tratar), los PAO más eficientes han resultado ser la fotocatalisis heterogénea (TiO_2/UV) y la homogénea (foto-Fenton). Considerando todos los estudios realizados, la mejor opción de tratamiento es una combinación de PAO y proceso biológico ya que la mayoría de los PAO ensayados son capaces de incrementar la biodegradabilidad del agua inicial, por lo que no es tan importante alcanzar un elevado grado de mineralización sino aumentar la biodegradabilidad del efluente (Bertanza et al., 2001; Sarria et al., 2003; Fongsatitkul et al., 2004). Incluyendo en el proceso combinado un tratamiento terciario físico-químico de filtración o intercambio iónico es posible obtener un efluente con calidad de reuso para empleo en la propia industria (Lin y Chen, 1997; Marcucci et al., 2002; Bes-Pia et al., 2003). Como ejemplo de tratamiento que combina los tres tipos de procesos destaca el estudio realizado por Ahn et al. en 1999 ya que se consigue una reducción del 99.5% de la DQO inicial (del orden de g/L) mediante una combinación de procesos de Fenton, filtración en carbón activo y biotratamiento en lecho fijo.

Lixiviado de vertedero (DQO: 1 – 10 g/L)

Al igual que ocurre con los efluentes de las industrias textil y papelera, ciertos lixiviados de vertedero también pueden ser biotratados en una primera etapa ya que contienen una fracción biodegradable relevante (Bae et al., 1997; Barratt et al., 1997; Kang et al., 1999; Urriaga et al. 2009; Wang et al., 2009). Como ya se ha señalado, estos procesos son útiles para eliminar una porción de la carga orgánica a un coste más bajo, pero no son suficientes para lograr la descontaminación del agua. Por ello, se precisa de un tratamiento posterior.

En otros casos este pretratamiento biológico no es posible dada la naturaleza no biodegradable del efluente inicial (Lopez et al., 2004; Rivas et al., 2004; Kurniawan et al., 2006; Gotvain et al., 2009). Los PAO más efectivos para tratar este tipo de efluentes (biotratados y sin tratar) son el Fenton y el foto-Fenton; capaces de aumentar la biodegradabilidad del agua, planteándose como tratamientos previos a un reactor biológico convencional. En los últimos años los procesos electroquímicos se han descrito como especialmente efectivos para reducir la carga orgánica de los lixiviados, con la ventaja adicional de que la naturaleza salina del efluente permite un funcionamiento correcto del proceso sin tener que añadir electrolito para alcanzar la conductividad que precisan estos procesos (Altin, 2008; Atmaca, 2009; Urtiaga et al., 2009). En determinados estudios, los tratamientos físico-químicos de coagulación-floculación han resultado especialmente útiles para este tipo de efluentes, ya que son capaces de eliminar un porcentaje considerable de la DQO (Kang y Hwang, 2000; Rivas et al., 2004; Wang et al., 2009). Como ejemplo de tratamiento combinado que incluye procesos de los tres tipos cabe destacar el estudio en planta piloto realizado por Wang et al. en 2009 en el que se parte de un efluente biotratado con una DQO inicial de entre 600 y 700 mg/L. El proceso combinado incluye tres etapas en las que se logra reducir el 88.5% de la DQO de partida. En primer lugar al efluente se le aplica una etapa de coagulación con cloruro poliférrico seguida de una reacción de Fenton para finalmente ser tratado en un biorreactor de filtros aerobios, obteniéndose una reducción de la DQO del 66.7%, 18.8% y 3% en cada fase, respectivamente. El trabajo incluye también una evaluación económica del proceso global, en la que el coste resulta ser razonable para este tipo de residuo (0.6 \$/m³).

Recientemente se han publicado tres revisiones bibliográficas interesantes acerca del tratamiento de lixiviado de vertedero. Dos de ellas versan acerca de la aplicación de los procesos de Fenton, foto-Fenton y electro-Fenton para la descontaminación de este tipo de efluentes (Deng y Englehardt, 2006, Umar et al., 2010); y la tercera y más interesante considera como alternativas diferentes tipos de procesos (físico-químicos, biológicos y PAO) así como algunas combinaciones de los mismos (Wiszniewski et al., 2006).

Alpechín (DQO: 3 – 90 g/L)

Dada la complejidad y la elevada carga orgánica de este tipo de efluentes, un tratamiento eficaz requiere de una combinación de varios procesos dependiendo de la naturaleza concreta de cada agua. En general, este tipo de aguas presentan carácter no biodegradable debido al elevado contenido de fenoles (>5 g/L), por lo que no puede aplicarse un tratamiento biológico como primera etapa. En muchos casos, los pretratamientos físico-químicos empleados (coagulación, floculación y filtración) son capaces de eliminar un porcentaje considerable de la DQO inicial (Bettazi et al., 2007; Gernjak et al., 2007; Mert et al., 2009) antes de proceder a la aplicación del PAO. De entre los PAO el Fenton, el foto-

Fenton y el O₃/UV se han descrito como los más adecuados, ya que además de producir un grado de mineralización significativo dan lugar a un aumento de la biodegradabilidad del agua inicial, pudiendo emplearse como paso previo a un reactor biológico convencional. Cabe destacar los estudios publicados por Beltran-Heredia et al. en 2001 y 2005 acerca del tratamiento de un mismo efluente con una carga orgánica muy elevada (DQO: 95 g/L). En el primer estudio emplean una combinación de PAO (Fenton y O₃) y tratamiento biológico aerobio con resultados favorables (81% reducción de la DQO). No obstante, el tratamiento resulta más eficiente planteando una etapa previa de digestión anaerobia en la que se elimina un 81% de la DQO inicial y un posterior tratamiento terciario mediante ozono en el que la DQO se puede reducir un 10% más, con la ventaja añadida de la producción de metano durante el proceso global. Esto prueba que a pesar del conocimiento previo, es necesario realizar estudios concretos para cada efluente particular.

Industria farmacéutica (DQO: 100 – 10000 mg/L)

Los tratamientos más empleados para este tipo de efluentes son combinaciones de procesos biológicos y PAO. Entre los PAO ensayados destacan el foto-Fenton y el O₃. Como ya se ha indicado, los PAO son capaces de aumentar la biodegradabilidad del agua inicial por lo que se han empleado de manera exitosa como tratamiento previo a un proceso biológico con efluentes de la industria farmacéutica (Tekin et al., 2007; Oller et al., 2007). A pesar de contener compuestos recalcitrantes, estas aguas pueden poseer también una fracción biodegradable significativa, por lo que el proceso biológico puede ser aplicado en primer lugar aumentando la eficiencia y reduciendo los costes del tratamiento global como muestran los estudios realizados por Sirtori et al. (2009a; 2009b). En otro caso, la mejor opción ha resultado ser una integración de proceso biológico y PAO. En el trabajo de Mascolo et al. (2009) se comparan tanto la aplicación de un MBR y una etapa de ozonación posterior como la integración de ambos procesos para el tratamiento de un agua de 4400 mg/L de COD₀ conteniendo 155 mg/L de aciclovir, fármaco antiviral. Ambos procesos consiguieron reducir el 99% del COD inicial. Sin embargo, una evaluación analítica detallada resolvió que el sistema integrado es más adecuado para asegurar la calidad del tratamiento. Si el PAO se emplea como postratamiento se generan algunos subproductos que permanecen en el efluente final. En el caso del sistema integrado cíclico, los compuestos generados en la etapa de ozonación son nuevamente biodegradados en la etapa biológica.

Fabricación de corcho y madera (DQO: 1000 – 5000 mg/L)

En este ámbito los PAO más exitosos son el Fenton y el foto-Fenton, siendo capaces de aumentar la biodegradabilidad de los efluentes iniciales y pudiendo emplearse como pretratamiento antes de un proceso biológico (Guedes et al., 2003; Peres et al., 2004; Vilar et al. 2009).

Curtido de pieles (DQO: 2000 – 4000 mg/L)

En este tipo de efluentes los PAO ensayados (fundamentalmente Fenton) también elevan la biodegradabilidad del agua inicial haciendo posible la combinación entre PAO y procesos biológicos (Vidal et al., 2004; Tambosi et al., 2006). No obstante, estas aguas también pueden poseer una importante fracción biodegradable por lo que el tratamiento biológico podría realizarse en primer lugar. En los estudios llevados a cabo por Di Iaconi et al. (2003, 2009) se emplea un sistema integrado por un SBBGR y una etapa de ozonación. Dentro de cada ciclo del biorreactor secuencial se intercala la etapa de ozonación, en la cual los intermedios recalcitrantes generados durante el tratamiento biológico son degradados mediante oxidación química produciendo subproductos más sencillos capaces de ser biodegradados por la biomasa. De esta manera se consigue la reducción del 96% de la DQO inicial (DQO₀: 3000 mg/L). Los excelentes resultados a escala de laboratorio dieron lugar a la instalación del mismo sistema a escala de demostración, que resultó ser igual de eficiente que su predecesor.

Residuos de plaguicidas

A pesar de los numerosos estudios acerca de degradación de plaguicidas mediante PAO, apenas se han encontrado aplicaciones reales. Cabe destacar el estudio realizado por Mendoza-Marín et al. en 2010 con aguas reales contaminadas con dos plaguicidas comunes (2,4-D y diurón), empleando una tecnología similar a la propuesta en la presente Tesis a escala piloto. En este trabajo se evalúa la degradación de estos efluentes contaminados mediante un sistema que combina foto-Fenton solar en un reactor CPC y una etapa de oxidación biológica en un biorreactor de biomasa inmovilizada. La optimización del sistema se realizó en un paso previo empleando aguas modelo conteniendo los mencionados plaguicidas. Durante el proceso combinado se redujo el 82.5% del COD inicial (COD₀: 600 - 1000 mg/L); eliminándose el 50% en la etapa de foto-Fenton y el resto en el tratamiento biológico.

1.9.3. Plantas piloto o industriales

La revisión anterior pone de manifiesto la gran capacidad de los PAO para tratar de manera eficiente aguas residuales biorrecalcitrantes provenientes de diversas industrias. Pese a que las aplicaciones reales son aún escasas, hasta el momento se han instalado algunas plantas que aplican estas tecnologías con resultados prometedores. Estas plantas, generalmente asociadas a las industrias que generan estas aguas residuales, se han diseñado a partir de ensayos y análisis realizados en planta piloto. Resultado de la colaboración entre investigadores y empresas, y generalmente en el marco de proyectos de I+D para la

promoción del desarrollo de nuevas tecnologías, estas iniciativas ponen de manifiesto la viabilidad técnica del escalado de estos procesos, fundamentalmente de la fotocatalisis heterogénea con luz solar. Esto se debe a que tradicionalmente el TiO_2 ha sido uno de los PAO más investigados. A continuación se describen brevemente algunos ejemplos.

Escalado de fotocatalisis heterogénea (TiO_2 solar)

Entre 1990 y 2000 se instalaron varias plantas de demostración diseñadas para el tratamiento de aguas residuales reales mediante TiO_2 solar.

- En el Laboratorio Nacional Lawrence Livermore (EEUU) se instaló una planta de fotocatalisis solar con TiO_2 para el tratamiento de aguas subterráneas contaminadas con tricloroetileno (TCE), compuesta por 158 m^2 de captadores cilindro parabólicos. En ésta se conseguía reducir la concentración de TCE desde 200 $\mu\text{g/L}$ a menos de 5 $\mu\text{g/L}$ (Mehos y Turchi, 1993).
- En la base Tyndall de las Fuerzas Aéreas (Florida, EEUU) se construyeron dos reactores para descontaminar aguas subterráneas contaminadas con combustibles, aceites y lubricantes. Por un lado se empleó un fotorreactor tubular con reflector conteniendo un relleno de TiO_2 platinizado inmovilizado en gel de sílice (Crittenden et al., 1996). Acoplado a un pretratamiento para eliminar especies iónicas y turbidez, el sistema resultó eficiente para la eliminación de hasta 2 mg/L de una mezcla de benceno, tolueno, etilbenceno y xileno. Goswami y colaboradores (Goswami et al., 1993) emplearon un fotorreactor tubular sin reflector con el TiO_2 en suspensión (reactor SOLTOX[®]) compuesto por cinco módulos conectados en serie, que también resultó ser efectivo para la eliminación de los compuestos mencionados.
- Para el tratamiento de este mismo tipo de agua se instaló un fotorreactor del tipo placa plana en Gainesville (Florida, EEUU), consiguiéndose una reducción de los compuestos de 1000 $\mu\text{g/L}$ a 10 $\mu\text{g/L}$ en tres horas de tratamiento (Goswami et al., 1997).
- Los experimentos realizados por Dillert y colaboradores a escala de laboratorio y piloto con aguas biotratadas provenientes de dos fábricas de Volkswagen (Dillert et al, 1999a), dieron como resultado la instalación de una planta de demostración en una de ellas (Wolfsburg, Alemania). Esta planta, compuesta por doce fotorreactores del tipo DSSR que opera con TiO_2 en suspensión, consta de un área total irradiada de 27.6 m^2 y de un volumen de operación de 1 m^3 . Los resultados de degradación obtenidos en esta planta son comparables a los obtenidos a menor escala (50% reducción del COT) (Dillert et al., 1999b).
- Freudenhammer y colaboradores demostraron la eficiencia de los fotorreactores solares del tipo FFR con TiO_2 en el tratamiento de efluentes biotratados provenientes de industrias textiles en varios países mediterráneos (Freudenhammer et al., 1997). En base a esto, se construyó una planta emplazada en una industria textil en Túnez compuesta

por dos FFR de 50 m² de área iluminada cada uno, diseñados para ser operados de manera independiente con un flujo máximo de 3 m³/h. Acoplados a los fotorreactores se instalaron dos biorreactores del tipo SBR de 15 m³ cada uno, para el pre y postratamiento del efluente textil (Bousselmi et al., 2004).

En el artículo de revisión sobre fotocátalisis solar publicado por Bahnemann en 2004 se incluye una descripción más detallada de estos dos últimos sistemas.

Pese a todo lo expuesto, no se han descrito nuevas aplicaciones comerciales de la fotocátalisis heterogénea con TiO₂.

Escalado de fotocátalisis homogénea (foto-Fenton solar)

En los últimos años, el proceso de foto-Fenton solar está atrayendo gran interés científico y tecnológico dado a su elevado potencial para eliminar contaminantes orgánicos de manera eficiente y a su capacidad de aumentar la biodegradabilidad de determinados efluentes industriales. Cabe destacar que en dos casos, diversos ensayos en planta piloto con compuestos modelo y con aguas reales han promovido el escalado de la tecnología, obteniéndose resultados muy satisfactorios.

- Como consecuencia del problema ambiental generado por el desarrollo de la agricultura intensiva en el sureste español se han llevado a cabo diversos estudios que ponen de manifiesto la eficacia del proceso de foto-Fenton en la eliminación de plaguicidas (Fallmann et al., 1999). En base a estos resultados experimentales, en 2004 se construyó una planta comercial diseñada para el tratamiento de aguas contaminadas con plaguicidas mediante foto-Fenton solar en las instalaciones de una empresa dedicada a cuestiones medioambientales. En ella se recogen, Trituran y lavan los envases de los plaguicidas generando aguas residuales contaminadas. El fotorreactor, del tipo CPC, consta de un área iluminada de 150 m² y de 2500 L de volumen de operación. Esta planta se describirá con más detalle en la sección experimental del presente trabajo.
- Con el fin de tratar aguas contaminadas con α -metilfenilglicina generadas en una industria farmacéutica se propuso un sistema combinado foto-Fenton solar y tratamiento biológico. Para ello se realizaron ensayos previos a escala planta piloto empleando aguas modelo y aguas reales provenientes de la industria (Oller et al., 2007b). A partir de estos resultados, en 2007 se construyó una planta en el emplazamiento de la propia fábrica compuesta por un fotorreactor del tipo CPC de 100 m² de superficie iluminada y 1260 L de volumen iluminado y un biorreactor IBR de unos 2500 L de volumen de operación. El sistema combinado lograba una reducción del 95% del COT inicial (400-600 mg/L) con una capacidad de tratamiento de 4m³/día (Malato et al., 2007; Oller et al., 2007a).

Escalado de sistemas de ozonación

Los resultados del sistema integrado SBBGR – O₃ para la descontaminación de aguas procedentes del curtido de pieles en planta piloto (Di laconi et al., 2003) dieron lugar al diseño e instalación de un sistema similar a mayor escala (biorreactor de 1 m³ de capacidad) con el fin de corroborar la viabilidad del escalado de la tecnología. Las eficiencias de degradación obtenidas fueron muy satisfactorias, obteniéndose un 97.5% de reducción de la DQO inicial (3900 mg/L) (Di laconi et al., 2009). Otro aspecto a destacar en este sistema es la incorporación de un controlador lógico programable (PLC), herramienta necesaria en la automatización del proceso a escala real.

Aplicaciones comerciales

Hasta el momento se han descrito algunas aplicaciones comerciales de los PAO, basadas fundamentalmente en el empleo de O₃, H₂O₂ y radiación UV, la mayoría de las cuales siguen disponibles en el mercado.

ECOCLEAR®

El proceso ECOCLEAR®, comercializado a partir de 1992, se basa en la ozonación catalítica heterogénea a través del paso de ozono por un catalizador soportado en un lecho fijo para lograr la degradación de contaminantes orgánicos en agua. Se desarrolló a escala industrial a partir de ensayos en laboratorio y planta piloto, y entre los años 1992 y 1997 el proceso se instaló en algunas industrias como parte de un sistema integrado de tratamiento de aguas residuales (Logemann y Annee, 1997).

CHEMOX®

El proceso CHEMOX® fue desarrollado en 1993 por el *European Technology Group* (ETG) y hace uso de una combinación de O₃/UV/H₂O₂ en un reactor de flujo turbulento de manera que se facilita la transferencia de materia del sistema. En 1994 se instaló una unidad CHEMOX® de 200 L en el emplazamiento de un vertedero en San Agustín (Alemania) con el fin de comparar la capacidad del sistema con la del tratamiento terciario empleado en el vertedero anteriormente (sólo O₃). Además de ser exitoso en cuanto a la reducción de la DQO (70% de la DQO₀), resultó ser más eficiente desde el punto de vista económico, ya que supuso una disminución en los costes de operación (Barratt et al, 1997).

ULTROX®

La compañía norteamericana Ultrox International desarrolló en el año 1988 un sistema de oxidación para la eliminación de contaminantes orgánicos en aguas basado en la

combinación $O_3/H_2O_2/UV$. Este sistema fue patentado y en los años posteriores la Agencia de Protección Ambiental estadounidense (EPA) emitió varios informes en los que se evaluó positivamente la eficacia del tratamiento para la degradación de compuestos contenidos en aguas subterráneas (tales como hidrocarburos, disolventes, plaguicidas, etc.) de diversos emplazamientos industriales de Estados Unidos (informe EPA/540/A5-89/012).

RAYOX®

Proceso de foto desinfección y oxidación fotoquímica mediante el empleo de H_2O_2/UV con lámparas UV de media presión. Esta aplicación comercial ha sido desarrollada por Calgon Oxidation Technologies (Pittsburg) y cuenta con unas 350 unidades en funcionamiento (<http://www.calgoncarbon.com/uv/>).

CAV- OX®

Proceso de eliminación de contaminantes orgánicos en agua desarrollado por *Magnum Water Technology* (California), en el que se emplean las tecnologías de cavitación hidrodinámica (US), radiación UV (con lámparas de mercurio) y H_2O_2 . El proceso de oxidación se lleva a cabo por la acción de los radicales *OH producidos por las acciones simultáneas de la cavitación y la fotólisis del H_2O_2 (<http://www.westernmag.com/gwc/html>).

HIPOx®

Este proceso, desarrollado por *Applied Process Technologies* (California), emplea la combinación O_3/H_2O_2 para la oxidación de los contaminantes orgánicos contenidos en las aguas residuales (<http://www.aptwater.com>).

BIOQUINT®

Este sistema, desarrollado en 1990, incluye una etapa de oxidación biológica y un tratamiento con O_3/UV , resultando efectivo para la descontaminación de diversos tipos de aguas residuales entre los que se incluyen lixiviados de vertedero (Yasui et al., 1996). En primer lugar el agua residual pasa por unos biofiltros para ser posteriormente tratada mediante O_3/UV . Ya que se trata de un sistema de oxidación integrado y cíclico, tras la ozonación el efluente se recircula a los biofiltros aumentando la eficiencia del tratamiento global.

Cabe mencionar también algunas empresas dedicadas al desarrollo y comercialización de procesos de tratamiento de aguas mediante PAO, tales como WEDECO y UVOX centradas en los sistemas de UV y ozono para la desinfección y descontaminación de aguas potables o residuales.

EXPERIMENTAL

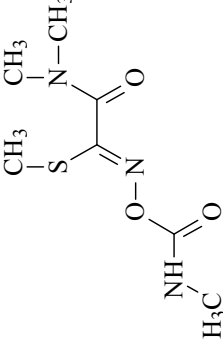
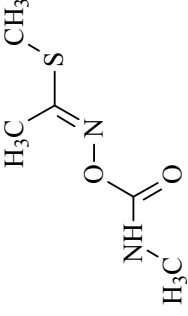
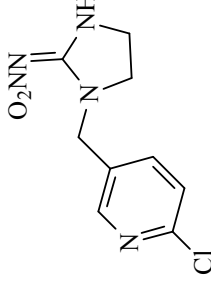
EXPERIMENTAL

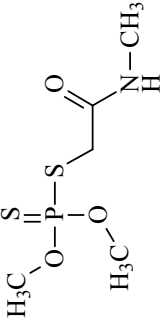
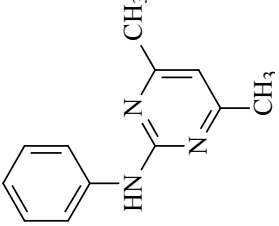
2.1 Contaminantes y reactivos

Contaminantes y agua residual industrial

Gran parte de los estudios de degradación descritos en esta Memoria se han realizado con una mezcla de cinco plaguicidas comerciales comúnmente empleados en la agricultura intensiva de la provincia de Almería, con el fin de abarcar diversas familias de plaguicidas y simular condiciones cercanas a la realidad. Las formulaciones comerciales de los plaguicidas empleados son: Vydate[®], Metomur[®], Couraze[®], Ditimur-40[®] y Scala[®]. En la **tabla 2.1** se muestran algunas características notables de los principios activos contenidos en ellas (oxamilo, metomilo, imidacloprid, dimetoato y pirimetanil).

Tabla 2.1 Principales características de los plaguicidas estudiados

Producto comercial (Pureza, p/v) Proveedor	Principio activo Fórmula química (masa molecular) Familia química Aplicación	Estructura química	Solubilidad en agua (25 °C) Toxicidad (Clasificación según la EPA) Toxicidad aguda (<i>Daphnia Magna</i>)
Vydate® (10%) Du Pont Ibérica S.L.	Oxamilo $C_7H_{13}N_3O_3S$ (219.29 g/mol) Carbamato Insecticida, acaricida, nematocida		280 g/L Altamente tóxico (Clase IV) LC ₅₀ (48 h exposición): 5.7 mg/L
Metomur® (20%) Aragonesas Agro S.A.	Metomilo $C_5H_{10}N_2O_2S$ (162.23 g/mol) Carbamato Insecticida, nematocida		57.9 g/L Muy poco tóxico (Clase I) LC ₅₀ (48 h exposición): 0.03 mg/L
Couraze® (20%) Aragonesas Agro S.A.	Imidacloprid $C_{16}H_{22}ClN_3O$ (255.56 g/mol) Neonicotinoide Insecticida		0.61 g/L Moderadamente tóxico (Clase II) LC ₅₀ (48 h exposición): 85 mg/L

Producto comercial (Pureza, p/v) Proveedor	Principio activo Fórmula química (masa molecular) Familia química Aplicación	Estructura química	Solubilidad en agua (25 °C) Toxicidad (Clasificación según la EPA) Toxicidad aguda (<i>Daphnia Magna</i>)
Ditimir-40® (40%) Aragonesas Agro S.A.	Dimetoato $C_5H_{12}NO_3PS_2$ (229.26 g/mol) Organofosforado. Insecticida, acaricida		23.8 g/L Moderadamente tóxico (Clase II) LC ₅₀ (24 h exposición): 4.7 mg/L
Scala® (40%) Aragonesas Agro S.A.	Pirimetanol $C_{12}H_{13}N_3$ (199.25 g/mol) Anilino-pirimidina Fungicida		0.121 g/L Moderadamente tóxico (Clase II) LC ₅₀ (48 h exposición): 2.9 mg/L

Para demostrar la aplicabilidad del sistema combinado foto-Fenton/proceso biológico al tratamiento de efluentes contaminados con plaguicidas se empleó un agua real proveniente del lavado de envases de plaguicidas. Esta agua se produce en una instalación industrial perteneciente a ALBAIDA RESIDUOS S.L localizada en El Solanillo, en el término municipal de Roquetas de Mar (Almería). Esta empresa se encarga de la recogida selectiva de los envases de plaguicidas que se emplean en las provincias de Almería, Jaén y Granada con el fin de reciclarlos; colectándose unos 2 millones de envases al año provenientes de 30.000 hectáreas de invernaderos. En esta instalación los envases se trituran y se lavan generando un agua contaminada con plaguicidas de naturaleza química ligeramente variable según las condiciones de operación. Como procedimiento general se emplean unos 1200 L de agua por cada 1000 kg de envases tratados, dando lugar a un agua con un valor de COD inicial de entre 200 y 500 mg/L. En la **tabla 2.2** se muestra la caracterización de dos aguas residuales industriales procedentes de distintos lotes y empleadas en los ensayos recogidos en esta Memoria.

Tabla 2.2 Composición de dos efluentes residuales industriales

Parámetro	Efluente 1	Efluente 2
pH	5.19	4.95
COD (mg/L)	200	482
DQO (mg/L)	515	1360
Cl ⁻ (mg/L)	400	420
NO ₃ ⁻ (mg/L)	40	22
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	150	220
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	180	400
Na ⁺ (mg/L)	900	820
K ⁺ (mg/L)	75	250
Mg ²⁺ (mg/L)	130	135
Ca ²⁺ (mg/L)	275	277
NH ₄ ⁺ (mg/L)	26	47

Reactivos

En los experimentos de descontaminación de las aguas modelo en planta piloto los plaguicidas comerciales se disolvieron en agua desmineralizada. Esta agua procede de la planta de desmineralización existente en la Plataforma Solar de Almería (PSA) y presenta las siguientes características: conductividad < 20 μ S/cm, Cl⁻ < 0.8 mg/L, NO₃⁻ < 0.5 mg/L y COD < 1 mg/L.

Los ensayos de degradación de los plaguicidas mediante foto-Fenton solar en la instalación industrial se realizaron en agua natural (conductividad: 2 mS/cm, Cl⁻ : 350 mg/L, SO₄²⁻ : 80 mg/L, COD: 3 mg/L).

Los patrones de los principios activos contenidos en los plaguicidas comerciales empleados fueron de pureza analítica (> 98%) y suministrados por Sigma-Aldrich. El acetonitrilo de pureza analítica empleado como disolvente en la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, en su acrónimo inglés) procede también de Sigma-Aldrich. El agua ultrapura

empleada en todas las técnicas analíticas se obtuvo a partir de un equipo de agua desionizada de Millipore Co (conductividad 0.054 $\mu\text{S}/\text{cm}$, $\text{COD}_{\text{máx}}$: 0.3 mg/L).

Los ensayos de Fenton y foto-Fenton se realizaron empleando $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, peróxido de hidrógeno (30% p/v) y H_2SO_4 (96%), todos provenientes de Panreac S.A.

Para el estudio sobre la influencia de la presencia de sales en el proceso de foto-Fenton se emplearon NaCl y Na_2SO_4 como fuente de Cl^- y SO_4^{2-} , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y HNO_3 al 65% para ajuste de pH; productos suministrados por Panreac S.A.

Antes de realizar los análisis de biodegradabilidad y toxicidad o de aplicar cualquier proceso biológico, el pH de los efluentes se ajustó entre 6.5 – 7.5 empleando NaOH (60%) y H_2SO_4 (96%), también de Panreac.

2.2 Técnicas analíticas instrumentales

2.2.1 Carbono orgánico disuelto (COD)

Descripción del equipo y fundamento teórico

La evaluación del grado de mineralización durante la degradación de la mezcla de plaguicidas se realizó mediante la determinación del carbono orgánico disuelto (COD). Para ello se empleó un analizador de carbono orgánico total Shimadzu modelo TOC-VCSN con detector infrarrojo no dispersivo (NDIR) (**figura 2.1**) que realiza mediciones de carbono total (CT) y carbono inorgánico total (CIT) en agua, obteniendo el valor del carbono orgánico total (COT) por diferencia entre el CT y el CIT.

El análisis del 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 generando una cantidad equivalente de CO_2 que se arrastra por aire de alta pureza (flujo de 150 mL/min), se enfría y se seca mediante un deshumidificador, para ser finalmente analizado en el NDIR. Haciendo uso de un procesador de datos, se registra un pico cuya área es proporcional a la cantidad de carbono presente en la muestra.

En la medida del 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 CO_2 , que se procesa 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 desmineralizada (sistema Milli-Q), de hidrogeno ftalato de potasio para el CT (conteniendo unas gotas de ácido sulfúrico para evitar contaminación atmosférica de 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 rectas de calibración realizadas para el CT y el CIT respectivamente, son los siguientes: 1-10, 10-50, 50-250, 250-1000 y 1000-4000 mg/L, y 0.5-5, 5-20, 20-200 mg/L. Para todas ellas los coeficientes de regresión lineal obtenidos son próximos a 1. La desviación estándar del equipo es del 2%. La comprobación del correcto funcionamiento y calibración del equipo se llevan a cabo mediante la medida periódica de disoluciones patrón.

Procedimiento.

La medida del COD requiere de un sencillo tratamiento previo de la muestra consistente en la filtración de unos 12-15 mL de la misma a través de un filtro de PTFE con un tamaño de poro de 0.22 μm (Millipore Millex[®] GN) antes de introducirla en el muestreador del equipo. De esta forma se retiran los sólidos en suspensión presentes en la muestra y, por tanto, ya no es correcto notarlo como COT sino como COD.



Figura 2.1 Fotografía del analizador de carbono orgánico total Shimadzu TOC-VCSN instalado en el laboratorio de la PSA

2.2.2 Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC/UV-DAD)

Descripción del equipo y fundamento teórico

La concentración de los principios activos contenidos en los plaguicidas comerciales se determinó mediante cromatografía líquida de alta resolución con detector ultravioleta con red de diodos (HPLC/UV-DAD).

El equipo empleado 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 red de diodos 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® (ver **figura 2.2**). La columna cromatográfica utilizada para la separación de los diferentes compuestos es una columna de fase reversa C18 (LUNA 5µm, 3mm x 150mm de Phenomenex), que se encuentra protegida por una precolumna conocida como 'Guard-column' (Phenomenex Security Guard®).

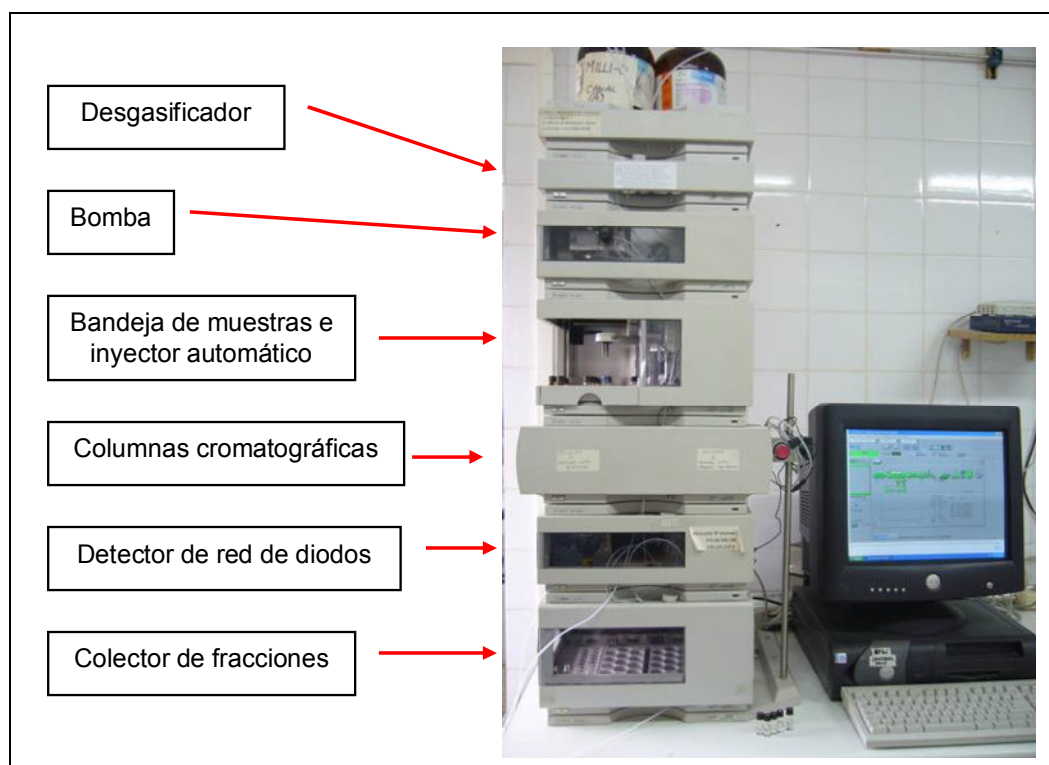


Figura 2.2 Fotografía del HPLC (Agilent Technologies serie 1100) instalado en el laboratorio de la PSA

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 µm. 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 adsorptiva o una fase líquida ligada. En la cromatografía de 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...). 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

Antes de la inyección en el HPLC, las muestras a analizar se diluyeron añadiendo el mismo disolvente orgánico empleado en el método de detección, en un porcentaje similar al usado en dicho método (4 mL de muestra y 1 mL de acetonitrilo). Los posibles sólidos en suspensión presentes en la muestra se eliminaron filtrándola una vez diluida a través de un filtro de PTFE con un tamaño de poro de 0.22 μm (Millipore Millex[®] GN).

La adición del disolvente orgánico tiene varios objetivos: (i) evitar la adsorción del contaminante analizado sobre el filtro, (ii) detener las posibles reacciones que pudieran tener lugar en ausencia de luz (este efecto se denomina '*quenching*') e (iii) inyectar la muestra en condiciones ideales para su análisis (composición similar a la fase móvil del método cromatográfico).

Para la detección de los cinco plaguicidas estudiados, se desarrolló un método cromatográfico isocrático específico. Como fase móvil se empleó una mezcla de 15% acetonitrilo y 85 % agua ultrapura. El caudal de la bomba cuaternaria se fijó en 0.5 mL/min y el volumen inyectado en 20 μL . La detección se realizó a tres longitudes de onda diferentes, de acuerdo con el máximo de absorción de cada plaguicida: 210 nm (dimetoato y pirimetanil), 234 nm (oxamilo y metomilo) y 270 nm (imidacloprid).

2.2.3 Cromatografía iónica (CI)

Descripción del equipo y fundamento teórico

Para la detección de aniones y ácidos carboxílicos se empleó un cromatógrafo Dionex DX-600 equipado con muestreador automático (Dionex AS40), bomba cuaternaria de gradiente (Dionex GP50), horno termostatzado (Dionex LC30) y detector de conductividad (Dionex ED50). En este equipo, la fase móvil pasa en primer lugar 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) alcanzando finalmente la celda de conductividad eléctrica.

Para el análisis de los cationes se hizo uso de un cromatógrafo Dionex DX-120 que consta de muestreador automático (Dionex AS40), bomba cuaternaria, pre-columna (Dionex Ionpac CG-12A 4 x 50 mm), columna cromatográfica (Dionex Ionpac CS12A 4 x 250 mm), supresora (Dionex CSRS-Ultra 4 mm) y celda de conductividad eléctrica.

La señal emitida por el detector genera un pico cuya área se evalúa mediante una calibración interna. La desviación estándar de ambos equipos es aproximadamente del 3%. La rutina de funcionamiento de los equipos, 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®. En la **figura 2.3** se muestra una imagen de ambos equipos.



Figura 2.3 Fotografía de los cromatógrafos iónicos DX120 y DX600 disponibles en el laboratorio de la PSA

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 (H^+SO_3^- , ácido fuerte) y los de ácidos carboxílicos (H^+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 (NH_3^+OH^- ; base débil). La fase móvil empleada en los equipos de cromatografía iónica consiste en una solución acuosa (agua desmineralizada) de iones que compiten con los analitos de los puntos activos de la fase estacionaria. Para la medida de aniones, las fases móviles más usadas contienen bicarbonato/carbonato, hidróxido o una mezcla de ácido bórico y tetraborato. Las fases móviles más empleadas para la determinación de cationes contienen normalmente ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico o ácido clorhídrico.

El detector más 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 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 se resolvió en 1975 gracias al uso de una columna 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.

Procedimiento

Antes del análisis, las muestras procedentes tanto de los ensayos de foto-Fenton como del tratamiento biológico se filtraron a través de un filtro de PTFE con un tamaño de poro de $0.22\ \mu\text{m}$ (Millipore Millex[®] GN). En la mayoría de los casos se diluyeron considerando los valores de calibración interna del equipo (concentración máxima 50 mg/L) y el elevado contenido en ciertas sales de algunas de las muestras (principalmente cloruro, sulfato, amonio y sodio). Las condiciones de operación de los dos equipos para la detección tanto de los iones inorgánicos como de los ácidos carboxílicos se muestran en la **tabla 2.3**.

Tabla 2.3 Fase móvil y condiciones de detección en los cromatógrafos iónicos

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

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.

2.2.4 Cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas (LC-MS)

Descripción del equipo y fundamento teórico

La identificación y cuantificación de los plaguicidas contenidos en las aguas industriales reales se llevó a cabo mediante cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas con analizador de tiempo de vuelo (LC-TOF-MS). Para ello se empleó un método automatizado que hace uso de una biblioteca de espectros de masas de una gran variedad de plaguicidas conocidos. Este método, desarrollado por el grupo de '*Residuos de Plaguicidas*' del departamento de Química Analítica de la Universidad de Almería (Mezcua et al., 2009) es capaz de identificar 300 plaguicidas en un tiempo de análisis de 20 minutos.

Los compuestos contenidos en las muestras se separaron empleando un sistema HPLC Agilent Technologies Series 1100 (Santa Clara, CA, USA), consistente en un desgasificador a vacío, un automuestreador y una bomba binaria de pistón. La columna analítica empleada fue una C18 de fase reversa (XDB-C18, Agilent Technologies, Santa Clara, CA) de 50 mm x 4.6 mm y 1.8 µm de tamaño de partícula. La fase móvil consistió en una mezcla agua/acetonitrilo (95:5 v/v) con 0.1% de ácido fórmico en el canal A y una mezcla acetonitrilo/agua (95:5 v/v) con 0.1% de ácido fórmico en el canal B. El gradiente utilizado durante el análisis comenzaba con 10% de B durante el primer minuto, aumentando después de manera lineal hasta el 100% en 12 minutos, y manteniéndose estable durante 5 minutos. Se empleó un flujo de 0.6 mL/min y un volumen de inyección de 20 µL.

El detector de masas de tiempo de vuelo es un Agilent MSD TOF (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA) con interfase de electroespray (ESI) operado en modo de ionización positiva. El registro de la masa exacta se realizó en el rango de 50 a 1000 m/z, y los datos se obtuvieron a través de los software Analyst QS Applied Biosystems / MDS – SCIEX (Frankfurt, Alemania) y MassHunter Workstation de Agilent Technologies (EEUU).

Procedimiento

A las muestras a analizar se les aplicó un procedimiento previo de extracción en fase sólida, quedando finalmente eluidas en metanol. Antes de su inyección en el cromatógrafo se diluyeron a la mitad con agua ultra pura.

2.3 Otros métodos analíticos y procedimientos experimentales

2.3.1 Extracción en fase sólida (SPE)

Descripción de la técnica y fundamento teórico

Previo a la identificación y cuantificación de los plaguicidas contenidos en las aguas industriales reales se realizó un pretratamiento de las muestras mediante extracción en fase sólida (SPE) con el fin de purificarlas y preconcentrarlas.

La SPE es una técnica selectiva, reproducible, con un gasto bajo de disolventes orgánicos y fácilmente automatizable que permite la extracción, purificación, concentración y/o cambio de disolvente de solutos. El proceso de extracción se lleva a cabo en un adsorbente sólido empacado a baja presión en membranas de extracción o en cartuchos.

El mecanismo de retención del analito en el adsorbente depende de las características del mismo y puede estar basado en interacciones tipo dipolo/dipolo-, ión/dipolo-, interacciones hidrofóbicas, dispersión o intercambio iónico. La diversidad de materiales disponible permite un ajuste específico de la SPE con los respectivos analitos.

En la actualidad, los adsorbentes poliméricos son los más utilizados para la extracción de contaminantes orgánicos en aguas por su capacidad de retener analitos en una gama muy amplia de polaridades y por su gran estabilidad en todo el rango de pH. Durante los años 90 se desarrolló una nueva generación de adsorbentes basados en el empleo de copolímeros altamente enlazados (Isolute 101[®], LiChrolut[®] EN, Isolute ENV+[®], Oasis HLB[®], StrataX[®]) o en copolímeros mixtos conteniendo grupos intercambiadores de cationes (Oasis MCX[®]) o de aniones (Oasis MAX[®]). Su alto grado de entrecruzamiento y su estructura abierta les confieren una porosidad muy alta y una mayor superficie específica permitiendo que las interacciones π - π entre el soluto y el adsorbente sean mayores. Estos adsorbentes presentan mejores características de humedecimiento y transferencia de masa; lo que les permite una eficiente preconcentración de los analitos y unos altos factores de enriquecimiento.

Actualmente, el adsorbente Oasis HLB[®] (Waters) es de los más comúnmente utilizados para extraer contaminantes polares y apolares simultáneamente. Se trata de un adsorbente de balance hidrofílico-lipofílico que le confieren los monómeros de los que está compuesto; el divinilbenceno y la N-vinilpirrolidona. Esta propiedad, le permite poder secarse antes de la carga de la muestra sin disminuir la capacidad de retención de los analitos.

Una secuencia típica de SPE comprende los siguientes pasos:

- i) Acondicionamiento del adsorbente
- ii) Carga de la muestra a un flujo lo suficientemente bajo para asegurar una adsorción eficiente de los analitos en el adsorbente
- iii) Lavado del cartucho para eliminar interferencias de matriz (cuando sea posible)
- iv) Secado para eliminar la mayor parte de agua posible (normalmente aplicando flujo de nitrógeno)
- v) Desorción y recuperación de los analitos mediante la elución con un disolvente orgánico apropiado para su posterior análisis

A pesar de que la extracción simultánea de una amplia gama de analitos es deseable para obtener métodos rápidos y sencillos, hay una serie de limitaciones que hay que tener en cuenta:

- Los compuestos muy polares pueden perderse fácilmente durante la carga de la muestra debido su baja afinidad por el adsorbente
- Los compuestos no polares con baja solubilidad en agua pueden dar bajas recuperaciones, debido a su adsorción en los tubos de conexión y recipientes empleados para la extracción o a una incompleta desorción de los mismos, fuertemente retenidos en los adsorbentes
- Los compuestos ionizables pueden requerir de un ajuste previo de pH para mejorar su retención en los adsorbentes
- Puede haber pérdidas de los compuestos más volátiles durante la etapa de evaporación o de la reconstitución de los extractos secos

Procedimiento

Las muestras de agua real se extrajeron y preconcentraron mediante SPE, utilizando un regulador de vacío Supelco Visiprep®. Se emplearon minicolumnas Oasis® HLB (divinilbenzeno/*N*-vinilpirrolidona) de 6 cm³ con 200 mg de adsorbente (Waters, Miliford, USA). Este adsorbente se seleccionó por su capacidad de proporcionar una adecuada recuperación de analitos en un amplio rango de polaridades, como se ha mencionado anteriormente.

Para la extracción de las muestras se aplicó el siguiente esquema general:

- Acondicionamiento: 4 mL de metanol + 2 mL de agua desmineralizada
- Carga: 40 mL de muestra, a un flujo aproximado de 10 mL/min
- Limpieza del cartucho: 3 mL de agua desmineralizada
- Elución: con dos porciones de 2 mL de metanol, a un flujo de 1 mL/min

Los eluatos obtenidos se concentraron evaporando el disolvente con una corriente suave de nitrógeno hasta obtener un volumen final de 1 ó 2 mL en metanol. Estos extractos se diluyeron a la mitad con agua ultra pura para su posterior análisis mediante LC-TOF-MS.

2.3.2 Demanda química de oxígeno (DQO)

Fundamento teórico

La demanda química de oxígeno (DQO) determina la concentración de oxígeno requerida para oxidar la materia orgánica presente en una muestra de agua residual bajo condiciones específicas de agente oxidante, temperatura y tiempo. En el método descrito (de acuerdo con la norma ISO 15705) la digestión de la muestra se lleva a cabo durante dos horas a 148 °C en presencia de los agentes oxidantes. En estas condiciones, los compuestos orgánicos contenidos en la disolución se oxidan al reaccionar con un agente fuertemente oxidante (dicromato de potasio) en una solución ácida en presencia de un agente catalizador (sulfato de plata). Durante el tiempo de digestión, una cantidad de dicromato proporcional al contenido en materia orgánica oxidable se reduce generando cierta concentración de iones Cr^{3+} de color verde, que se determina mediante espectrofotometría.

Procedimiento

La determinación de la DQO se realizó haciendo uso de los kits Spectroquant® de Merck. Se emplearon dos tipos de kits que comprenden dos rangos de medida diferentes: de 10 – 150 mg O_2/L (ref: 1.14540.0001), y de 25 – 1500 mg O_2/L (ref: 1.14541.0001). En los casos en los que el valor de DQQ esperado superaba los límites de medida ($\text{DQO} > 1500 \text{ mg } \text{O}_2/\text{L}$), las muestras se diluyeron antes del análisis. A continuación se describe el protocolo de medida empleado. En primer lugar, el tubo de reacción conteniendo el dicromato potásico y el sulfato de plata se agita por balanceo hasta la completa disolución de los sólidos depositados en el fondo (sulfato de plata). A continuación, se añaden 3 mL de muestra, el tubo se agita vigorosamente y se introduce en un *termoblock* durante dos horas a 148 °C. Tras el tiempo de reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente durante unos 30 min y se mide la absorbancia en un espectrofotómetro Spectroquant® NOVA 30 de Merck a una longitud de onda de 445 o 605 nm, dependiendo del kit empleado.

El buen funcionamiento y la calidad de las medidas de DQO se evalúa mediante el uso de una recta de calibrado externa. La presencia de pequeñas cantidades de H_2O_2 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 resultados, previo al análisis se le añade catalasa a las muestras según el procedimiento descrito en el apartado 2.3.5, de forma que se elimine todo el peróxido de hidrógeno residual.

La rectas de calibrado para ambos intervalos se han obtenido mediante la medida de la absorbancia (a 445 nm y 605 nm) de disoluciones de concentración conocida de hidrógeno ftalato potásico, que se corresponden con una DQO teórica también conocida (todas las medidas se hicieron por triplicado). Las rectas de calibrado calculadas a partir de dichos datos se muestran en las ecuaciones **2.1** y **2.2**:

$$\text{DQO (mg/L)} = 317.83 - 209.66 \times \text{Absorbancia} \quad (2.1)$$

($R^2 = 0.9989$, 10-150 mg O₂/L)

$$\text{DQO (mg/L)} = 1560.7 \times \text{Absorbancia} - 22.961 \quad (2.2)$$

($R^2 = 0.997$, 25-1500 mg O₂/L)

2.3.3 Determinación del peróxido de hidrógeno mediante método espectrofotométrico (metavanadato de amonio)

Fundamento teórico

La determinación del H₂O₂ durante los experimentos de foto-Fenton se realizó mediante espectrofotometría UV-VIS, de acuerdo con una metodología descrita por Nogueira et al. (2005). Este método se basa en la reacción del H₂O₂ con el reactivo metavanadato de amonio en medio ácido, en la que se forma un catión de color rojo-anaranjado denominado peroxovanadio (véase reacción **2.3**), que presenta una absorción máxima a 450 nm.



Una ventaja adicional a la sencillez y rapidez de este método, es que la reacción entre el metavanadato y el H₂O₂ no se ve afectada por la presencia de iones tales como Cl⁻ y NO₃⁻, generalmente presentes en aguas residuales, o iones hierro, reactivo clave en el proceso de foto-Fenton. Este método se aplica para la medida de concentraciones de entre 1 y 1000 mg/L de H₂O₂.

Procedimiento

Para la medida del H₂O₂ se toman entre 1 y 8 mL de muestra (dependiendo de la concentración presente en la disolución), 1.03 mL de solución de metavanadato de amonio en medio ácido (0.06 mol/L), y se completa con agua destilada hasta un volumen final de 10 mL. A continuación se mide la absorbancia a una longitud de onda de 450 nm en una cubeta de un 1 cm de paso de luz en un espectrofotómetro (Unicam-II).

A partir de los datos de absorbancia obtenidos en el espectrofotómetro se calcula la concentración de H₂O₂ utilizando la ecuación desarrollada por Nogueira et al. (2005) (ecuación **2.4**). En esta ecuación ΔA_{450} representa la diferencia de la absorbancia entre la muestra y el blanco a una longitud de onda de 450 nm y [H₂O₂] la concentración de H₂O₂ en

mol/L. La pendiente de la curva es la absorptividad molar (ϵ : 283 ± 2 mol/L·cm), V_1 es el volumen de la alícuota tomada para el análisis (entre 1 y 8 mL) y V_2 es el volumen final (10 mL).

$$\Delta A_{450} = 283 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot \frac{V_1}{V_2} \quad (2.4)$$

2.3.4 Determinación del hierro en disolución mediante método espectrofotométrico (ISO 6332)

Fundamento teórico

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

La presencia de otros agentes oxidantes (como el H_2O_2) en solución interfiere en este método analítico, puesto que oxidan el ión ferroso a férrico, el cual no forma complejo con la fenantrolina. Por otro lado, existen diversos metales pesados que también forman complejos con la fenantrolina, como son Cr^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , y otros que precipitan con ella: Ag^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , MoO_4^{2-} . 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.

Debido a la presencia de H_2O_2 en el proceso de foto-Fenton, el ión ferroso se oxida rápidamente a férrico, por lo que en todas las muestras la mayoría del hierro se encuentra como Fe^{3+} . Para medir el hierro disuelto total, se añade ácido ascórbico con el fin de reducir todo el Fe^{3+} a Fe^{2+} . 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 de hierro total, se toman 4 mL de muestra y se añaden 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). Se adicionan dos espátulas de ácido ascórbico de forma que el ión férrico se reduzca a ión ferroso y se pueda medir la absorbancia del complejo Fe^{2+} -fenantrolina. Después de 5 minutos se mide la absorbancia a una longitud de onda de 510 nm en una cubeta de un 1 cm de paso de luz en un espectrofotómetro (Unicam-II).

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 0.25 a 7 mg/L de hierro (**ecuación 2.5**).

$$\text{Fe (mg/L)} = (7.4219 \times \text{Absorbancia} - 0.0369) \times \text{factor de dilución} \quad (2.5)$$

($R^2 = 0.9999$)

2.3.5 Método de adición de catalasa para la eliminación del H_2O_2

Fundamento teórico

La eliminación del peróxido de hidrógeno presente en las muestras pretratadas mediante foto-Fenton 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 evitar interferencias en los análisis de toxicidad, biodegradabilidad y DQO. Por un lado, el H_2O_2 interfiere en las medidas de DQO llevadas a cabo mediante kits de Merck y por el otro, la presencia de este oxidante aumenta la toxicidad y disminuye la biodegradabilidad de la muestra enmascarando el comportamiento real del agua parcialmente tratada.

La catalasa de hígado de bovino (Sigma-Aldrich, 2300 unidades / mg) es una enzima capaz de neutralizar formas tóxicas derivadas del oxígeno (como el H_2O_2) que se forman en los ambientes acuosos con oxígeno disuelto, como por ejemplo el citoplasma de las células. La catalasa convierte el H_2O_2 en agua y oxígeno molecular. Una unidad de catalasa descompone 1 μmol de peróxido de hidrógeno por minuto a pH 7 y 25 °C aproximadamente.

Procedimiento

Debido a que esta enzima se inactiva a un pH por encima de 8 y por debajo de 5, el pH de las muestras a las que se pretende añadir catalasa debe ser previamente ajustado entre 6 y 7.

De manera general se añade unas tres veces más catalasa de la necesaria para eliminar el peróxido de hidrógeno presente en las muestras para garantizar una actividad satisfactoria. Para ello, se establece una adición de 0.5 mL de una disolución de catalasa de 100 mg/L por cada 25 mL de muestra. Tras 10 minutos de tiempo de reacción es posible eliminar una concentración de 20 mM de H₂O₂. La disolución de catalasa debe prepararse cada dos días con el fin de asegurar una correcta actividad enzimática. Cabe destacar que la adición de esta cantidad de enzima no genera una concentración de COD que pueda interferir en las medidas experimentales de los ensayos de degradación mediante foto-Fenton.

Como parámetro de control que permite establecer el buen funcionamiento de este método se comprueba la completa eliminación del peróxido de hidrógeno mediante la medida de su concentración en las muestras haciendo uso de las tiras de Merck (capaces de medir 0-5 mg/L de H₂O₂).

2.3.6 Medida de la radiación UV

Descripción del equipo y fundamento teórico

El estudio de la eficiencia de los procesos de foto-Fenton solar se debe realizar en función del tiempo transcurrido y de la radiación incidente sobre el reactor. Se trata de una aproximación que integra la densidad de energía radiante del espectro solar útil para la fotocatalisis solar (Malato et al., 2000)

El equipo utilizado para la medida de la radiación UV global es un radiómetro KIPP&ZONEN, modelo CUV3 con una sensibilidad de 264 mV/W·m², que se encuentra montado en una plataforma inclinada el mismo ángulo que los captadores parabólicos compuestos (CPC, 37°). Este radiómetro proporciona datos en términos de radiación incidente (W_{UV}/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 producen fluctuaciones en la radiación. En la **figura 2.4** se muestra una fotografía del radiómetro empleado en esta Tesis Doctoral.



Figura 2.4 Fotografía del radiómetro de UV global empleado en los ensayos realizados en la PSA

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 distintas condiciones meteorológicas. Para ello se usa una relación entre el tiempo experimental (t), el volumen de la planta (V_t), la superficie iluminada de los captadores (A_r) y la radiación incidente medida por el radiómetro (UV_G , W_{UV}/m^2). Como los datos de radiación se registran continuamente, se puede calcular tanto el promedio de la radiación incidente sobre la superficie del captador ($\overline{UV}_{G,n}$) para cada período de tiempo (t_n), como la energía acumulada en ese período. Consecuentemente, la cantidad de energía recibida por los captadores (por unidad de volumen) desde el comienzo del experimento se puede expresar mediante la siguiente ecuación (ecuación 2.6):

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \cdot \overline{UV}_{G,n} \cdot \frac{A_r}{V_t}; \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (2.6)$$

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

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 energía acumulada ($Q_{UV,n}$). Para este propósito puede asumirse que la radiación UV solar media en un día perfectamente soleado durante 2 horas alrededor del mediodía es de aproximadamente $30 W_{UV}/m^2$. La expresión que permite calcular el tiempo de iluminación viene dada por la ecuación 2.7.

$$t_{30W} = t_{30W,n-1} + \Delta t_n \cdot \frac{UV \cdot V_i}{30 V_t}; \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (2.7)$$

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

Todos los resultados obtenidos en los estudios fotocatalíticos descritos en esta Tesis han sido graficados en función del tiempo de iluminación.

2.4 Bioensayos

2.4.1 Análisis de la toxicidad basado en la bioluminiscencia de la bacteria marina *Vibrio fischeri* (Biofix®Lumi)

Descripción de la técnica y fundamento teórico

En este trabajo de investigación se han empleado kits comercialmente conocidos como BioFix®Lumi 'Multi-shot' de bacterias luminiscentes de Macherey-Nagel (referencia: 945 007). Cada kit de bacterias liofilizadas incluye un certificado de calidad en conformidad con la norma 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) y dispone de un detector 'ultra fast single photon counter' (contador ultra rápido de fotones) con un rango espectral de 380 a 630 nm, dando como respuesta el efecto inhibitor o porcentaje de inhibición de la actividad bioluminiscente de la bacteria después de 5, 15 y 30 minutos de exposición.

Este bioensayo determina la toxicidad aguda de un agua 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 compuesto que produce la reducción del 50% de la luminiscencia inicial (LC₅₀) para contaminantes puros, y como porcentaje de inhibición de la emisión de luz para aguas conteniendo diferentes contaminantes.

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 su estabilidad en la emisión de luz así como la gran sensibilidad que presenta a una amplia variedad de sustancias tóxicas.

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 reducción de la bioluminiscencia indica la disminución de la respiración celular. La presencia de ciertos contaminantes físicos, químicos y biológicos afectan a la respiración celular modificando el nivel de emisión de luminiscencia.

Procedimiento

El tratamiento de las muestras previo a los análisis requiere en primer lugar la eliminación de los sólidos en suspensión mediante su filtración a través de un filtro de PTFE con un tamaño de poro de 0.22 μm (Millipore Millex[®] GN) y la dilución de las muestras coloreadas para evitar interferencias en la medida.

Es necesario también eliminar el peróxido de hidrógeno que pueda quedar en las muestras mediante la adición de catalasa y ajustar el pH de las mismas entre 6 y 8. Para obtener las condiciones óptimas para la bacteria, la salinidad de las muestras se ajusta al 2% (p/v) mediante la adición de NaCl sólido.

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 durante al menos 30 minutos. Al cabo de este tiempo, se dosifican 500 μL de suspensión bacteriana en cada vial y se colocan en un *termoblock* para mantener la temperatura a 15 °C durante todo el ensayo. Tras 10 minutos de estabilización, se realiza la medida de la luminiscencia inicial. Una vez finalizada ésta, se añaden 500 μL de muestra en cada tubo y se espera el tiempo de incubación requerido (5, 15 ó 30 minutos). Inmediatamente después de realizar la medida final de intensidad de luz (pasado el tiempo de incubación pertinente) el equipo da el valor del porcentaje de inhibición correspondiente a cada muestra. En todos los ensayos se lleva a cabo una evaluación de la viabilidad de las bacterias una vez reconstituidas, incluyendo un vial control en el que se añaden 500 μL de solución salina al 2%.

Estos ensayos pueden resultar muy útiles para evaluar la inocuidad del efluente que va a ser vertido al medio ambiente. De esta manera se puede conocer si las características toxicológicas del agua residual han variado sustancialmente durante el tratamiento. Otra ventaja es que al tratarse de un método empleado de manera rutinaria en estudios de descontaminación de aguas mediante PAO, permite comparar resultados obtenidos por otros autores.

2.4.2 Evaluación de la toxicidad mediante ensayos de respirometría

Descripción del equipo y fundamento teórico

La respirometría se define como la medida de la velocidad de consumo de oxígeno o tasa de respiración (OUR, del inglés *Oxygen Uptake Rate*) de una biomasa viva. Los principales parámetros que nos proporcionan información acerca de la actividad de los microorganismos presentes en un fango activo son la tasa de respiración y el oxígeno total consumido durante la degradación de un sustrato orgánico, de manera que un incremento progresivo en la tasa de respiración es indicativo de un aumento de la actividad biológica.

Dada la naturaleza de la respirometría, es posible evaluar el carácter contaminante de cualquier agua a través del análisis de la actividad biológica de un fango activo en contacto con el efluente. Por ello, esta técnica resulta ser muy buena herramienta para la evaluación de la toxicidad aguda que provocaría en los fangos activos de una EDAR la entrada de diferentes tipos de aguas residuales industriales. De esta manera se obtienen resultados de toxicidad más fiables que en el caso de emplear la bacteria *Vibrio Fischeri*, ya que la metodología reproduce una situación real y una especie bacteriana siempre va a resultar más sensible que la población microbiana contenida en un fango activo.

En los análisis de toxicidad se compara la actividad de la biomasa en presencia de un compuesto no tóxico de referencia (acetato sódico) con la respuesta del fango en presencia de la referencia junto con la muestra a evaluar. En caso de que se observe una disminución en la actividad del fango activo en presencia de la muestra (menor valor de tasa de respiración), el efluente presenta cierta toxicidad.

Estos análisis se han llevado a cabo en un respirómetro BM-T (Surcis S.A.). El sistema se compone de: un vaso reactor encamisado de 1 L de capacidad en el que se mantiene la temperatura a 20 °C mediante un circuito externo, un agitador mecánico, un aireador para suministrar oxígeno a la biomasa, una bomba persiltáltica que permite la recirculación del fango en el reactor y un medidor de oxígeno disuelto Stratos 2402 Oxy (ver **figura 2.5**). Se trata de un circuito cerrado que opera en modo discontinuo. Su funcionamiento está basado en el registro de medidas de oxígeno disuelto en régimen continuo una vez que el fango activo y la muestra a analizar se ponen en contacto. La reducción del oxígeno disuelto es un indicativo de la respiración de los microorganismos como parte del proceso de metabolización de la materia orgánica.

Para el registro y procesado de los datos se emplea un software específico que permite calcular y representar algunos parámetros biológicos propios de la biomasa tales como la tasa de respiración dinámica (R_S) expresada en $\text{mg O}_2/\text{L}\cdot\text{h}$; variable que ofrece una información muy valiosa a la hora de evaluar la toxicidad de una muestra.



Figura 2.5 Fotografía del respirómetro BM-T disponible en la PSA

Procedimiento

En primer lugar se recogen fangos activos de la EDAR de Almería y se mantienen en aireación sin aporte de alimento durante un día para eliminar los posibles restos de sustrato orgánico y pasarlos a una fase de respiración endógena. En todo momento se mantiene un aporte continuo de oxígeno para mantener condiciones aerobias. En todos los casos los fangos son usados directamente de la EDAR sin ser previamente adaptados a las muestras que se van a estudiar.

El siguiente paso es la determinación de la concentración de sólidos volátiles totales (VSS, g/L) contenidos en el fango activo.

En el caso de que la muestra a analizar contenga amonio y con el fin de eliminar cualquier posibilidad de nitrificación, al fango activo se le añade Allil Tiourea (ATU) en la proporción de 3 mg ATU / g VSS y se deja aireando durante al menos 30 minutos. Dado que la ATU es una sustancia tóxica para la biomasa autótrofa, en el ensayo se evaluará únicamente la actividad de la biomasa heterótrofa.

El análisis de toxicidad va a consistir en comparar la actividad bacteriana desarrollada en dos ensayos:

- Referencia: fango ($V_f = 800$ mL) + agua destilada con acetato de sodio sólido ($V_m = 200$ mL).
- Mezcla 1: fango ($V_f = 800$ mL) + muestra con acetato de sodio sólido ($V_m = 200$ mL).

La cantidad de acetato de sodio añadida cumple la relación 0.5 g acetato sódico / g VSS y por tanto depende de la concentración del fango activo.

Primeramente, se evalúa la actividad de la biomasa en presencia de la referencia. Para ello se realiza un ensayo en el que se registran de manera continua las medidas de la tasa de respiración dinámica (R_s) hasta que se alcance un valor máximo estable ($R_{s_{Max}}$).

A continuación se repite el mismo procedimiento empleando fango fresco en presencia de la mezcla 1, manteniéndose el ensayo durante un tiempo igual o superior al anterior.

En caso de que no exista toxicidad, la actividad del ensayo de la mezcla 1 debe ser igual o superior a la del ensayo de referencia. En caso contrario la muestra presenta toxicidad.

Cuando R_s (muestra) < $R_{s_{max}}$ (referencia), la toxicidad puede expresarse de forma cuantitativa a través del porcentaje de inhibición de la respiración de la biomasa calculado mediante la ecuación **2.8**.

$$I(\%) = 100 \cdot \left[1 - \frac{R_s}{R_{s_{MAX}}} \right] \quad (2.8)$$

2.4.3 Análisis de la biodegradabilidad inherente. Ensayo de Zahn-Wellens

Procedimiento

El estudio de la biodegradabilidad inherente de un contaminante o agua residual permite obtener datos sobre su potencial de biodegradación bajo condiciones aerobias óptimas, tales como las que se encuentran habitualmente en las EDAR.

El ensayo de Zahn-Wellens (ZW) se ha llevado a cabo siguiendo una modificación de la Directiva 88/302/CE y del protocolo OCDE TG 302B, de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos. Este método se aplica a aguas conteniendo sustancias orgánicas con valores de COD en el rango de 250 a 600 mg/L, ya que estas concentraciones permiten obtener resultados analíticos fiables. Las muestras que se analizan mediante el método de ZW deben tener un pH de entre 6.5 y 7.5 y los restos de peróxido de hidrógeno que puedan quedar después de un tratamiento de foto-Fenton deben eliminarse mediante la adición de catalasa.

En este ensayo, las muestras se mezclan con un medio mineral y con una cantidad relativamente alta de fangos activos en una solución acuosa agitada y aireada (para asegurar una concentración de oxígeno disuelto nunca inferior a 2 mg/L); manteniéndose a 20-25 °C en la oscuridad o bajo luz difusa durante un período de 28 días. En paralelo se

preparan uno o varios blancos, que sólo contienen fangos activos y medio mineral en agua destilada.

La degradación biológica se sigue mediante la medición del COD en distintos intervalos de tiempo según sea necesario, y la eficiencia de la misma se evalúa de acuerdo a la ecuación 2.9.

$$D_t = \left[1 - \frac{C_t - C_B}{C_A - C_{BA}} \right] \times 100 \quad (2.9)$$

donde: D_t es el porcentaje de biodegradación medido en el intervalo de tiempo t (máximo 28 días); C_A es la concentración de COD (mg/L) en la suspensión después de 3 horas y 30 minutos de incubación; C_t es la concentración de COD (mg/L) en la suspensión a tiempo t ; C_{BA} es la concentración de COD (mg/L) en el blanco medida después de 3 horas y 30 minutos de incubación; y C_B es la concentración de COD (mg/L) en el blanco a tiempo t .

El medio mineral empleado en este ensayo está formado por las soluciones descritas en la **tabla 2.4** y 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 desmineralizada.

Tabla 2.4 Componentes del medio mineral empleado en el ensayo de Zahn-Wellens

Solución	Composición
A	8.5 g KH_2PO_4 , 21.75 g K_2HPO_4 , 33.4 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0.5 g NH_4Cl en 1L de agua destilada a pH: 7.4
B	27.5 g CaCl_2 en 1 L de agua destilada.
C	22.5 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 1 L de agua destilada.
D	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)

De acuerdo con el protocolo de ZW, 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), debe estar comprendida entre 1 y 4. En los ensayos realizados en esta Tesis se ha tomado el valor intermedio de 3, ya que asegura una cantidad de biomasa suficiente para la correcta evaluación de la biodegradabilidad de cada una de las muestras. La ecuación 2.10 determina la masa de inóculo necesaria para cada muestra según el valor del COD. La determinación del porcentaje de peso seco se ha evaluado mediante el secado de una cantidad conocida de biomasa húmeda procedente de los fangos activos de EDAR.

$$\frac{\text{Inóculo (mg/L)}}{\text{COD muestra (mg/L)}} \approx 3$$

peso seco inóculo = 0.09 x peso húmedo inóculo

$$\text{inóculo seco (mg/L)} = \frac{3}{0.09} \times \text{COD muestra (mg/L)} \quad (2.10)$$

Para la obtención de un inóculo concentrado, se realizan dos centrifugaciones sucesivas del fango activo procedente de la EDAR.

Los ensayos de ZW se realizan en recipientes de vidrio de 250 mL de capacidad. Cuando se va a analizar la biodegradabilidad de varias muestras en paralelo debe incluirse al menos un blanco y una referencia. En primer lugar se introducen 240 mL de cada una de las muestras en los botes, 2.4 mL de la solución 'A' y 240 μ L de 'B', 'C' y 'D'. A continuación se añade la cantidad de inóculo calculada para cada muestra de acuerdo con la ecuación **2.10**.

El blanco debe contener 240 mL de agua destilada, medio mineral y una masa de inóculo del mismo orden del empleado para las muestras. El número de blancos dependerá del intervalo de valores de COD de las muestras a analizar.

En el frasco de la referencia se añaden 240 mL de una solución de glucosa con un COD similar al contenido en las muestras, medio mineral y la cantidad de inóculo correspondiente. Ya que la glucosa es una sustancia totalmente biodegradable, la muestra control nos permite asegurar la correcta actividad del fango activo. 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 activos es la correcta, con lo que se puede asegurar la buena calidad del ensayo.

La primera medida de COD se realiza siempre 3 horas y 30 minutos después de haberse 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. Cuando las medidas se llevan a cabo cada día, es posible reconocer 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 su concentración mediante HPLC, evaluándose así su susceptibilidad de ser biodegradado. Los valores de pH y oxígeno disuelto en cada uno de los botes deben ser controlados diariamente.

2.5 Sistema combinado foto-Fenton solar / tratamiento biológico a escala piloto

2.5.1 Fotorreactor solar piloto

Descripción del fotorreactor

Los experimentos de foto-Fenton solar en planta piloto se han realizado en un fotorreactor del tipo CPC ubicado en la PSA (latitud 37° N, longitud 2.4° W) con radiación solar natural. Este prototipo ha sido especialmente diseñado y construido para aplicaciones de tratamiento de aguas residuales mediante foto-Fenton. El reflector del CPC está fabricado de aluminio anodizado. El circuito hidráulico del reactor está formado por un tanque de recirculación esférico de vidrio borosilicatado de 20 L, una bomba centrífuga, cuatro módulos de concentradores CPC con una superficie total irradiada de 4.16 m^2 , 20 tubos de vidrio borosilicatado conectados en serie, tubería opaca de conexión y válvulas de polipropileno inerte. En la tubería de conexión del tanque con los CPC se han insertado tres sensores WTW en línea (pH, potencial redox y oxígeno disuelto), un sistema de calefacción formado por cuatro grupos de resistencias y un sistema de refrigeración externo. La **figura 2.6** muestra un diagrama de flujo del fotorreactor.

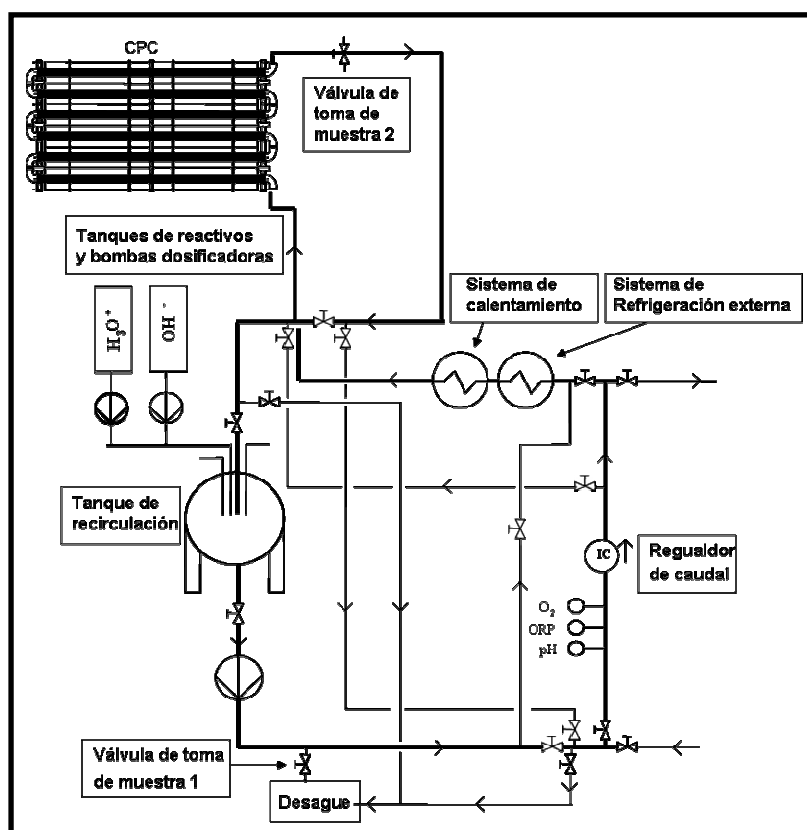


Figura 2.6 Diagrama de flujo del fotorreactor construido en la PSA para aplicaciones de fotocatalisis homogénea

Esta planta piloto opera en modo discontinuo y cuenta con un volumen de operación máximo de 82 L. En los ensayos recogidos en esta Memoria se operó con un volumen de 75

L. Los cuatro módulos de concentradores CPC están montados sobre una estructura metálica inclinados 37° 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. 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 30 L/min, proporcionando flujo turbulento dentro del circuito. La **tabla 2.5** resume las características y dimensiones del fotorreactor, y la **figura 2.7** muestra unas imágenes de la instalación experimental.

Tabla 2.5 Características del fotorreactor CPC para foto-Fenton solar

Fotorreactor CPC (PSA)	
Número total de tubos	20
Longitud total de cada tubo	1502 mm
Longitud irradiada en cada tubo	1415 mm
Diámetro exterior de cada tubo	50 mm
Diámetro interno de cada tubo	46.4 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 el reactor	4.16 m ²
Volumen total de cada reactor	82 L
Volumen total irradiado en cada reactor	44 L
Caudal	30 L/min



Figura 2.7 Fotografía de los cuatro módulos de concentradores CPC (izquierda) e interior de la caseta que protege al tanque de recirculación, los sensores, el sistema de calefacción y refrigeración y el cuadro eléctrico (derecha)

El sistema se completa con un cuadro eléctrico y un ordenador que adquiere los datos en línea generados por los sensores y transmite las decisiones de control al cuadro. Los instrumentos de adquisición de datos en línea transmiten la señal que les llega de las sondas de forma analógica a sus respectivos módulos controladores ('FieldPoint I/O, Advantech ADAM[®]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 para llevar a cabo tanto la adquisición de los datos como las diversas acciones de control necesarias en cada experimento. Es posible controlar la temperatura del sistema mediante el encendido o apagado de los grupos de resistencias eléctricas insertadas en la tubería, o mediante la apertura o cierre de las electroválvulas que permiten la entrada del fluido externo refrigerante. En cuanto a los valores de temperatura, se toman directamente de la medida proporcionada por las sondas de temperatura integradas en cada una de los sensores WTW.

Procedimiento

Todos los ensayos de foto-Fenton en planta piloto se realizaron con la mezcla de los 5 plaguicidas comerciales a diferentes valores de COD inicial (20% proveniente de cada plaguicida individual) en una matriz de agua desmineralizada, y a un pH ajustado entre 2.7-2.9 con H₂SO₄. A continuación se describe el procedimiento general de operación.

En primer lugar, y con los CPC tapados, se llena la instalación con 75 L de agua desmineralizada y se adiciona la cantidad de cada plaguicida requerida para obtener la concentración inicial deseada. En caso de que se requiera control de temperatura se fija en este momento el valor deseado poniendo en funcionamiento el sistema de control. La mezcla se mantiene en recirculación en régimen turbulento durante 30 minutos con el fin de conseguir una completa homogeneización del fluido y se toma una muestra para comprobar la concentración inicial. A continuación, se ajusta el pH y se adiciona la cantidad de sal de hierro necesaria para obtener la concentración de Fe²⁺ o Fe³⁺ deseada. Transcurridos otros 15 minutos de homogenización se toma una muestra para el control de la cantidad de hierro disuelto, se adiciona H₂O₂ (diferentes cantidades en función de los objetivos deseados) y se destapan los CPC iniciándose el proceso de foto-Fenton ($t_{30W} = 0$). A partir de este momento, se toman muestras a distintos intervalos de tiempo según el tipo de experimento.

En esta Tesis Doctoral se han realizado dos tipos de ensayos de fotocatalisis homogénea: unos orientados a evaluar la cinética de degradación de los plaguicidas mediante foto-Fenton, y otros destinados a la determinación de la toxicidad y biodegradabilidad en diferentes etapas del proceso fotocatalítico. En ambos, las condiciones de operación se diferenciaron únicamente en la forma de adicionar el peróxido de hidrógeno. Para el caso de los experimentos cinéticos, se mantuvo una concentración de H₂O₂ relativamente estable en el reactor durante todo el ensayo (100 – 300 mg/L), añadiéndose de manera periódica a medida que se consumía. En aquellos en los que las muestras iban destinadas a estudios toxicológicos y de biodegradabilidad se llevó a cabo una dosificación de H₂O₂ adicionando pequeñas cantidades de la misma. Cada muestra se tomaba tras la consunción total del H₂O₂, añadiéndose a continuación una nueva dosis. De esta manera todas las muestras analizadas no contenían oxidante, hecho que asegura por una parte la paralización de la

reacción fotocatalítica y por otra la posible interferencia del H_2O_2 en los bioensayos realizados.

Los principales parámetros utilizados para evaluar la degradación y mineralización de la mezcla de plaguicidas fueron el COD, la concentración de los plaguicidas, el consumo de peróxido de hidrógeno y la concentración de hierro disuelto; todos ellos con respecto al tiempo de iluminación normalizado (t_{30W}).

2.5.2 Biorreactor piloto de biomasa inmovilizada

Fundamento teórico

Los reactores biológicos de biomasa inmovilizada permiten el crecimiento de una capa de biomasa en la superficie de un material, normalmente plástico, formando una biopelícula alrededor del soporte.

Las principales ventajas que presentan los reactores biológicos de lecho fijo frente a los convencionales de tanque agitado son: i) la reducción del volumen del reactor gracias al empleo de un soporte que proporciona una superficie específica elevada ii) no requieren recirculación de biomasa al reactor iii) la operación y control de este tipo de reactores es sencillo iv) mejora de las tasas de nitrificación y desnitrificación y, finalmente, v) mejora en la eficiencia global del proceso por una mayor especialización de la biomasa.

Descripción del biorreactor

La etapa biológica de los ensayos de descontaminación de la mezcla de plaguicidas comerciales se ha llevado a cabo en un biorreactor aerobio de biomasa inmovilizada (IBR) instalado en la PSA. Este sistema biológico está formado por tres módulos: un tanque de neutralización cónico de 165 L; un tanque de acondicionamiento cónico de 100 L y un IBR de fondo plano de 170 L. Todos los tanques son de polipropileno y están ubicados bajo el armazón metálico que soporta los cuatro módulos de captadores CPC del fotorreactor descrito en el apartado anterior. La planta piloto integrada por el reactor fotocatalítico y el IBR fue diseñada y construida en el marco del proyecto europeo CADOX (Contrato n°: EVK1-CT-2002-00122). La **figura 2.8** muestra un esquema del sistema biológico empleado.

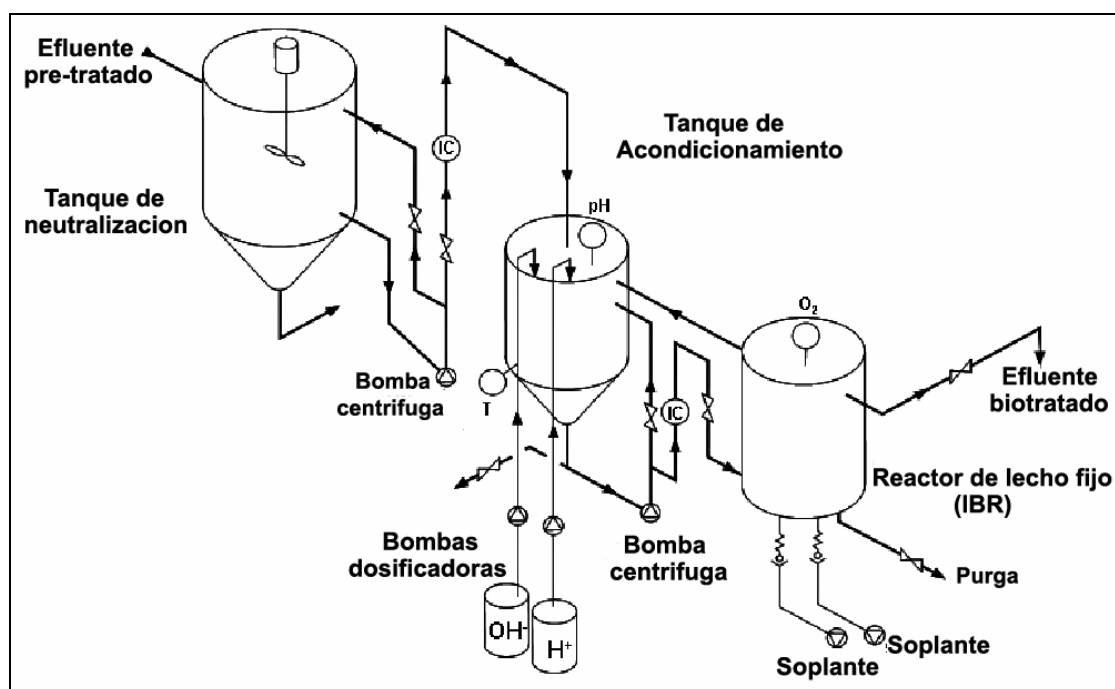


Figura 2.8 Esquema ilustrativo del IBR

Los tanques están conectados entre sí mediante tuberías de polipropileno. El tanque de neutralización es cónico de forma que el catalizador empleado en la etapa fotocatalítica pueda separarse por decantación cuando sea necesario, y dispone de un agitador mecánico que permite el ajuste de pH y la correcta homogenización del efluente pretratado.

En el tanque de acondicionamiento se dispone de dos sondas, de pH y potencial redox (CRISON), conectadas a sus respectivos controladores CRISON pH28. La acción ejercida por el controlador sobre dos bombas dosificadoras peristálticas (ALLDOS) permite mantener el pH entre 6.5 y 7.5 mediante la adición automática de NaOH o H₂SO₄.

En el fondo y en la superficie del IBR se dispone de dos rejillas que mantienen el empaquetamiento del lecho. El relleno, que ocupa entre 90 y 95 L del volumen total del tanque, está compuesto por soportes de polipropileno marca Pall® Ring (diámetro nominal: 15 mm, densidad: 80 kg/m³, área específica: 350 m²/m³, fracción de espacio vacío: 0.9 m³/m³) colonizados por fangos activos procedentes de la EDAR municipal de Almería. Este reactor está equipado con un sistema de control de oxígeno disuelto automático formado por una sonda de oxígeno CRISON (InPro 6050), 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 IBR entre 4 y 6 mg/L. El aire de las soplantes es introducido en el fondo del tanque a través de difusores, para asegurar un burbujeo lo más homogéneo posible.

Procedimiento

El efluente foto-tratado se bombea al tanque de neutralización donde se procede al ajuste del pH (hasta 6.5 – 7.5). Una vez hecho, el fluido es impulsado desde el tanque de neutralización al de acondicionamiento a través de una bomba centrífuga PAN WORLD CO., cuyo caudal se regula mediante un rotámetro (indicador de caudal, COMAQUINSA). Una vez en el tanque de acondicionamiento, entre éste y el IBR se establece un flujo de recirculación con un caudal de entre 300 y 500 L/h mediante una segunda bomba centrífuga PAN WORLD CO. También aquí el caudal es regulado por un rotámetro. Desde el IBR al tanque de acondicionamiento el agua retorna por gravedad. El efluente se mantiene en el reactor biológico en régimen de operación discontinuo hasta que se alcance el grado de mineralización deseado. La evaluación del proceso se realiza mediante la medida periódica del COD, la DQO y el contenido en iones del agua tratada. La **figura 2.9** muestra dos imágenes del sistema empleado, en las que puede apreciarse también el reactor fotocatalítico asociado.



Figura 2.9 Fotografías del IBR instalado en la PSA

Puesta en marcha y acondicionamiento del reactor biológico a escala piloto

El acondicionamiento del IBR se realizó de acuerdo con una serie de etapas encaminadas a garantizar la óptima actividad de la biomasa fijada sobre los soportes de polipropileno:

i) En primer lugar, se lleva a cabo la inoculación del IBR con al menos el 70% del volumen total de fangos activos procedentes de una EDAR. Este volumen se diluye con agua destilada hasta alcanzar el volumen mínimo que permita una recirculación continua entre el tanque de acondicionamiento y el IBR. A esta mezcla inicial se le añaden las soluciones de

medio mineral 'A', 'B', 'C', 'D', 'E' y 'F', detalladas en la **tabla 2.6**, en función de la concentración de carbono presente en el sistema y de acuerdo con la relación que debe existir entre el contenido en carbono, nitrógeno, hierro, fósforo y calcio. 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).

Tabla 2.6 Componentes del medio mineral empleado en la puesta en marcha y acondicionamiento de los reactores biológicos

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

La recirculación de la mezcla entre el tanque de acondicionamiento y el IBR se mantiene durante al menos unos 7 u 8 días a un caudal mínimo de 500 L/h. 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 los microorganismos (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 periódica de los sólidos totales en suspensión (STS).

ii) Después de la inoculación del reactor se recomienda alimentarlo con un efluente de biodegradabilidad variable. En este estudio y con vistas a facilitar el mantenimiento del sistema biológico, se optó por ir añadiendo cantidades variables de un influente de EDAR simulado, cuya composición adaptada de las pautas de la OCDE (1999), se muestra en la **tabla 2.7**.

Tabla 2.7 Composición del influente de EDAR simulado

Compuesto	Concentración (mg/L)
Peptona	160
Extracto de carne	110
Urea	30
K ₂ HPO ₄	28
Mg ₂ SO ₄ 7H ₂ O	2
CaCl ₂ 2H ₂ O	4

Se realizaron varias adiciones sucesivas con valores crecientes de COD (entre 100 y 500 mg/L) y el sistema se mantuvo en recirculación durante algunos días hasta que el COD descendía hasta los valores mínimos de entre 20 y 30 mg/L. Este procedimiento resulta especialmente importante, puesto que con ello se consigue un correcto crecimiento de la biomasa adherida a los soportes y un espesor de biopelícula capaz de afrontar la degradación biológica aerobia de las aguas residuales industriales en óptimas condiciones. Esta etapa debe repetirse 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.

iii) Por último se recomienda adaptar a la biomasa a la nueva agua 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. Para ello, basta con llevar a cabo algunas adiciones del agua pre-oxidada mediante foto-Fenton sobre el tanque de acondicionamiento. En este estudio se realizaron tres adiciones de una mezcla de influente de EDAR simulado (COD de 200 mg/L) y agua fototratada (COD de 300 mg/L) cada 5-7 días.

2.6 Sistema combinado foto-Fenton solar / tratamiento biológico en la instalación industrial de ALBAIDA RESIDUOS S.L.

Como se ha descrito en la sección 2.1, la instalación industrial empleada para el tratamiento de las aguas contaminadas con plaguicidas a gran escala pertenece a la empresa ALBAIDA RESIDUOS S.L., situada en la localidad del Solanillo perteneciente al municipio de Roquetas de Mar (Almería). Desde la puesta en marcha de la planta en 2004, las aguas de lavado de envases de plaguicidas se han tratado únicamente mediante foto-Fenton solar. Para aumentar la eficiencia del proceso, esta planta fotocatalítica se amplió en 2009 en el marco del proyecto europeo INNOWATECH (Contrato no.: 036882, www.innowatech.org), incluyendo un postratamiento biológico con la instalación de un IBR.

A continuación se describen los detalles de la planta industrial, muy similar a las instalaciones piloto descritas en la sección anterior.

2.6.1 Fotorreactor solar

Descripción del fotorreactor

El fotorreactor solar es también del tipo CPC con reflectores de aluminio anodizado e inclinado 37° sobre la superficie horizontal.

El circuito hidráulico consta de un tanque de recirculación de polipropileno, una bomba centrífuga, la zona de los CPC, tuberías opacas de conexión y válvulas de polipropileno

inerte. Los CPC se componen de cuatro filas de 14 módulos cada una, conteniendo cada módulo 20 tubos y 2.68 m² de área iluminada, contando con un total de 1120 tubos y 150 m² de área iluminada. Cada tubo de vidrio borosilicatado tiene 1.5 m de longitud, 32 mm de diámetro externo y 28 mm de diámetro interno. Los 14 módulos de cada fila están conectados en serie de manera que el agua residual fluye de un módulo a otro hasta retornar al tanque de mezcla. No obstante, las cuatro filas están conectadas en paralelo y pueden ser operadas de manera independiente. El volumen de operación de la planta es de 2500 L aproximadamente, siendo 1060 L la fracción iluminada.

El sistema se opera en modo discontinuo y en régimen de circulación del fluido turbulento. En las **figuras 2.10** y **2.11** se muestran un esquema del fotorreactor industrial y una imagen de campo de captadores respectivamente.

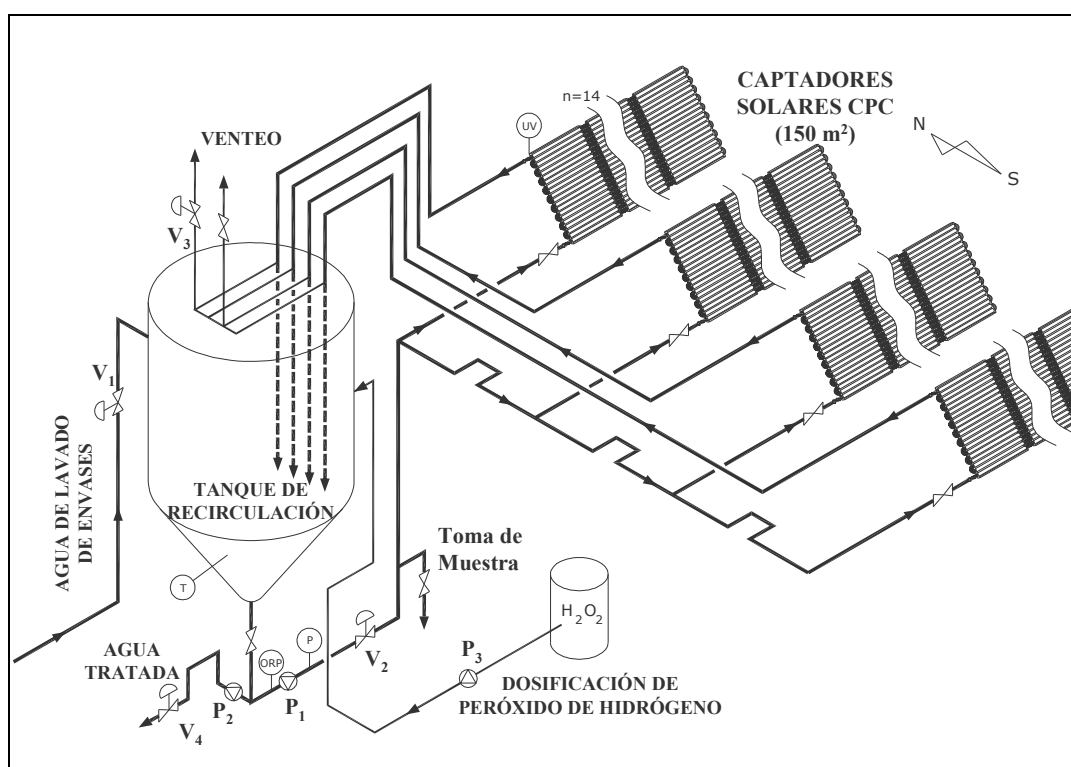


Figura 2.10 Esquema del fotorreactor industrial



Figura 2.11 Fotografía del fotorreactor industrial

Procedimiento

En la instalación industrial se realizaron en primer lugar ensayos de degradación de aguas modelo conteniendo la mezcla de plaguicidas comerciales empleada en los experimentos en planta piloto. Se reprodujeron las condiciones ensayadas a pequeña escala para comprobar la viabilidad del escalado del sistema combinado. En estos estudios se siguió un procedimiento experimental análogo al descrito en la sección 2.5.1.

En la última etapa experimental se llevaron a cabo estudios de degradación de las aguas reales provenientes del lavado de envases de plaguicidas. Dado que estos efluentes contienen elevadas concentraciones de fosfato, se requirió de un pretratamiento antes del proceso de foto-Fenton para evitar la pérdida del hierro por precipitación. Las aguas de lavado pasan en primer lugar a un tanque de decantación, donde se lleva a cabo la eliminación de los fosfatos mediante la adición de sales de hierro. Una vez libre de fosfatos, el efluente se transvasa al tanque de recirculación donde se le ajusta el pH, se le añade la cantidad de sal de hierro correspondiente y se dosifica el H_2O_2 , momento en que comienza la reacción de foto-Fenton. A lo largo del proceso de degradación se tomaron varias muestras para realizar el seguimiento del tratamiento.

Una vez alcanzado el grado de mineralización deseado, los efluentes pre-tratados son bombeados directamente a un tanque de neutralización, donde se les ajusta el pH antes de proceder al tratamiento biológico en el IBR.

2.6.2 Biorreactor de biomasa inmovilizada

El biorreactor, instalado en 2009, se diseñó a partir del prototipo piloto descrito en la sección 2.5.2 y por tanto es muy similar a él.

Este sistema biológico consta también de tres módulos: un tanque de neutralización de 5000 L, un tanque de acondicionamiento de 1290 L y dos IBR de 1230 L cada uno que pueden

operarse de manera independiente. Todos los recipientes están contruidos con polipropileno, excepto el de neutralización, fabricado con polietileno de alta densidad. El sistema se completa con:

- varias bombas centrífugas (PAN WORLD (100PX-X, 140 W (220V AC))
- un compresor de aire (Rietschle DLT 40 DS (43.5 m³/h, 1 bar, 1.8-2.2 KW))
- seis difusores (OMS-SACEDE (1-5 Nm³/h))
- dos bombas dosificadoras peristálticas para mantener el control del pH (JESCO MAGDOS DX8 (10 bar, 0-6 L/h) y ALLDOS TrueDos[®]D/209-20D (3 bar, 0.2-20 L/h))
- medidores de caudal (COMAQUINSA)
- tuberías y válvulas de polipropileno

Tanto el tanque de acondicionamiento como los IBR tienen geometría cilíndrica con fondo cónico y están dotados de dos difusores en su fondo desde los que puede regularse el caudal de entrada de aire de manera independiente.

En el fondo y en la superficie de cada IBR se dispone de dos rejillas que sustentan el empaquetamiento del lecho ocupando aproximadamente 750 L del volumen total del reactor.

Cada IBR se encuentra relleno de soportes de polipropileno marca Pall[®] Ring (diámetro nominal: 15 mm, densidad: 80 kg/m³, área específica: 350 m²/m³, fracción de espacio vacío: 0.9 m³/m³) colonizados por fangos activos procedentes de la EDAR municipal de Almería.

En el tanque de acondicionamiento se dispone de dos sensores en línea de pH y oxígeno disuelto de CRISON (55.026 y 6050 respectivamente) conectados a un controlador CRISON (MultiMeter 44) que mantiene de manera automática el pH entre 6.5 – 7.5. Este controlador actúa sobre las bombas dosificadoras (de NaOH y H₂SO₄) según sea necesario.

En la **figura 2.12** se muestran dos diagramas del sistema biológico.

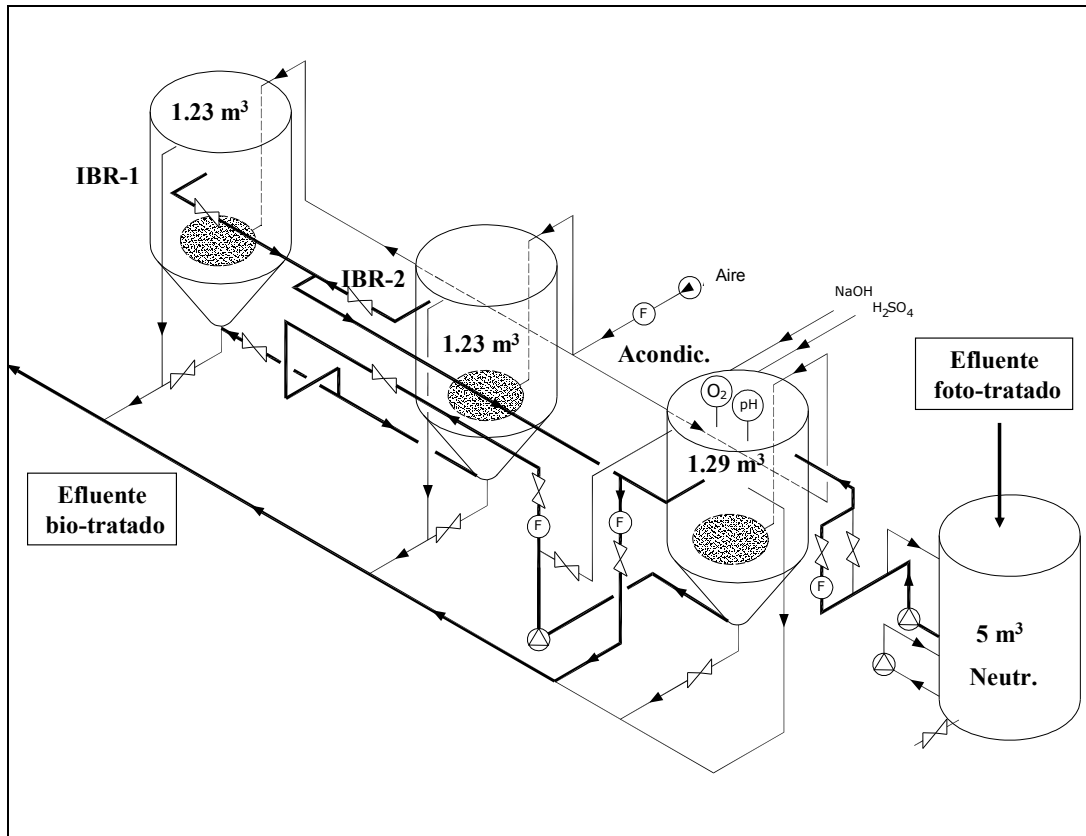
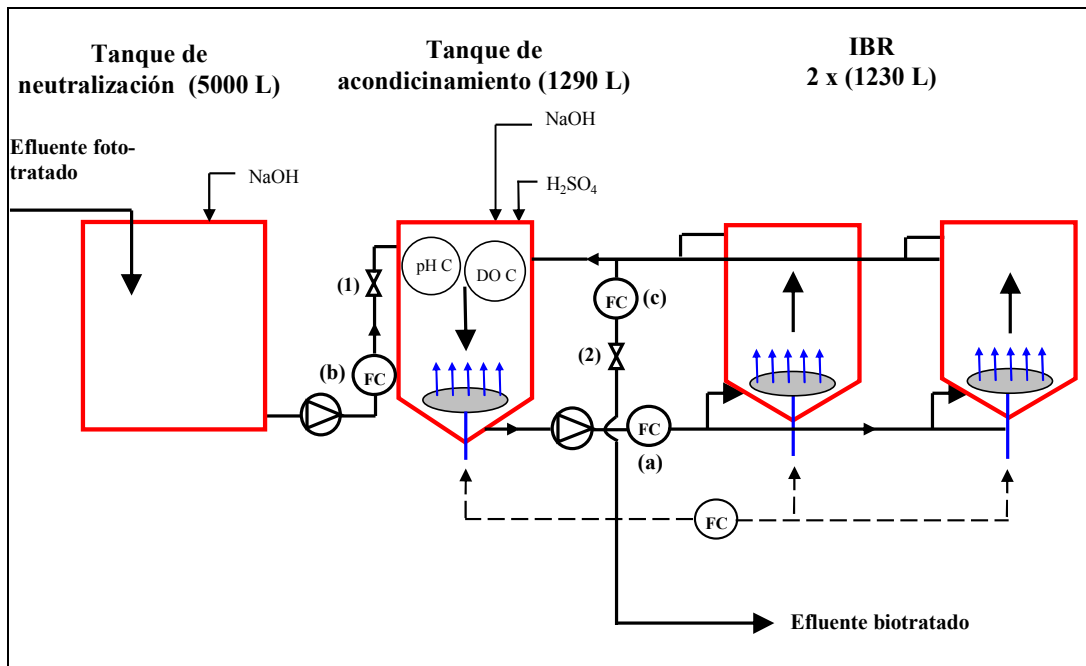


Figura 2.12 Diagramas del sistema biológico industrial instalado en ALBAIDA RESIDUOS S.L.

Procedimiento

El efluente foto-tratado pasa directamente del fotorreactor al tanque de neutralización donde se dosifica NaOH hasta conseguir un pH cercano a 7. Durante esta operación, el agua se recircula con una bomba centrífuga en el propio tanque para conseguir una buena homogeneización del fluido.

El sistema puede operarse tanto en modo discontinuo como continuo. Cuando se opera en discontinuo, las válvulas (1) y (2) representadas en la **figura 2.12** deben estar cerradas. El efluente neutralizado es impulsado desde el tanque de neutralización al de acondicionamiento a través de una bomba centrífuga cuyo caudal se regula mediante el rotámetro (b).

Una vez en el tanque de acondicionamiento, el fluido se impulsa hacia los dos IBR en paralelo con un caudal de recirculación fijado en el rotámetro (a). Desde los IBR al tanque de acondicionamiento el agua retorna por gravedad. La recirculación se mantiene hasta alcanzar el grado de biodegradación deseado, momento en el que el sistema puede vaciarse por la parte inferior de los tanques. En el presente estudio se operó con un volumen total de 2500 L y se fijó un caudal de recirculación de 1500 L/h.

En el modo continuo las válvulas (1) y (2) deben estar abiertas y los caudales fijados en los puntos (b) y (c) deben ser iguales con el fin de alcanzar el estado estacionario. En este estudio, los caudales de entrada y de salida se fijaron en 120 L/h.

En la **figura 2.13** se muestra una imagen del sistema biológico industrial.



Figura 2.13 Fotografía del IBR instalado en ALBAIDA RESIDUOS S.L.

Puesta en marcha y acondicionamiento del reactor biológico industrial

La puesta en marcha del biorreactor se llevó a cabo en enero de 2009 durante una acción conjunta entre la Plataforma Solar de Almería y la empresa ALBAIDA RESIDUOS S.L., siguiendo una metodología similar a la descrita en la sección 2.5.2.

(i) En primer lugar se procedió a la inoculación del sistema con el fin de conseguir una correcta fijación de la biomasa sobre los soportes de polipropileno. Para ello se añadieron al sistema 550 L de fango activo procedente de la EDAR municipal de Almería, 1500 L de agua

y las cantidades correspondientes de medio mineral de acuerdo con lo descrito en la sección 2.5.2. La mezcla se mantuvo en el sistema durante 6 días con un caudal de recirculación de 1500 L/h, a un pH entre 6.5 y 7.5 y adecuada aireación, sin la adición de una fuente de carbono adicional. Durante este periodo se controló la evolución del COD y de los sólidos totales en suspensión, alcanzándose la completa fijación de la biomasa sobre los soportes.

(ii) A continuación el sistema se alimentó durante 20 días con diversas fuentes de carbono fácilmente biodegradable y otros nutrientes necesarios para asegurar el crecimiento de la biomasa en modo discontinuo. El biorreactor se mantuvo con un caudal de recirculación de 1500 L/h con un control diario del COD. Cada vez que se alcanzaba el valor mínimo procedente de la propia actividad metabólica de los microorganismos (20-30 mg/L) se añadían nuevas fuentes de carbono al tanque de acondicionamiento. En primer lugar, se emplearon fuentes de carbono muy fácilmente asimilables por los microorganismos como glucosa y lactosa, con un COD de entre 100 y 300 mg/L, y la correspondiente cantidad de NH_4Cl necesaria para mantener la relación carbono/nitrógeno 100:20. Por último, se añadió metanol (COD: 300 mg/L) con el fin de adaptar a los fangos a nutrientes más difíciles de degradar.

(iii) El último paso consistió en la adaptación de los fangos al agua residual industrial conteniendo residuos de plaguicidas. Para ello se añadieron varias cargas conteniendo cantidades crecientes de un efluente previamente tratado mediante foto-Fenton. Como efluente de origen se empleó la mezcla de los cinco plaguicidas comerciales parcialmente tratada hasta la eliminación de los ingredientes activos contenidos en los plaguicidas. Una vez se dispuso de un volumen suficiente de esta agua, la adaptación se realizó en tres etapas. En primer lugar se añadieron 300 mg/L de COD, de los que el 70% provenía de fuentes de carbono fácilmente biodegradable (glucosa y lactosa) y el 30% del efluente foto-tratado. El segundo paso fue la adición de 300 mg/L de COD, conteniendo en este caso sólo el 30% de fuentes biodegradables y el 70 % del efluente foto-tratado. Finalmente se realizó una última carga conteniendo en su totalidad el efluente proveniente del foto-tratamiento. El periodo de adaptación completo desde la puesta en marcha del reactor se llevó a cabo en 45 días, con una buena respuesta de la biomasa ya que se consiguió la completa fijación de los microorganismos en los soportes y la degradación de todas las fuentes de carbono empleadas como nutrientes. En la **figura 2.14** se resume la evolución del COD y del N-NH_4^+ durante el periodo de puesta en marcha y adaptación de la biomasa.

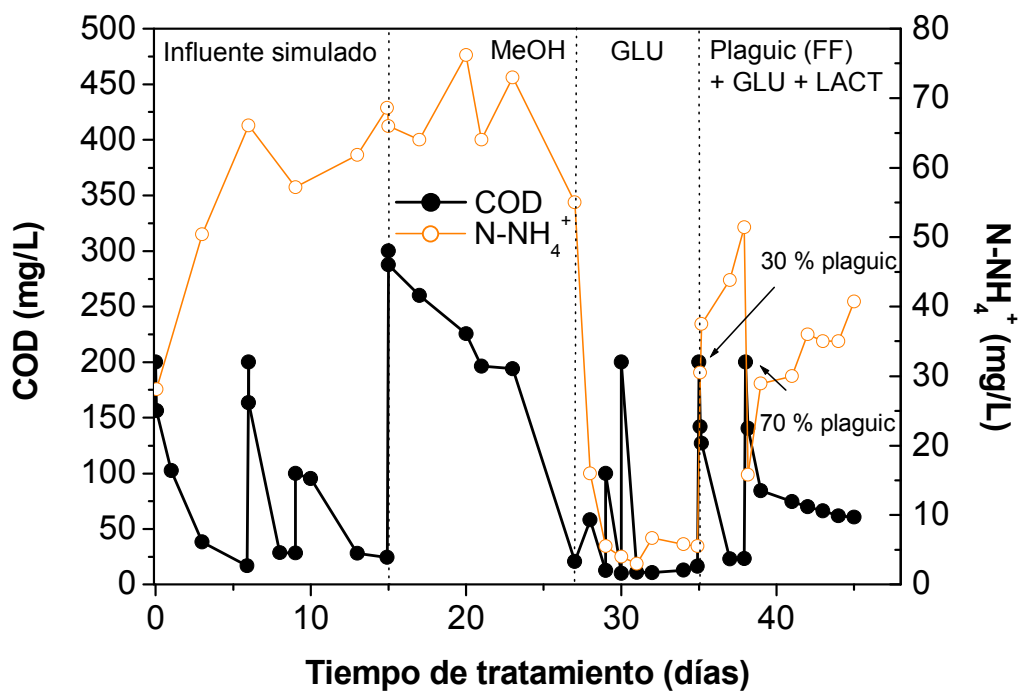


Figura 2.14 Evolución de COD y N-NH_4^+ durante la puesta en marcha y adaptación del IBR industrial

RESULTADOS

Y DISCUSIÓN

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El objetivo de esta Tesis Doctoral se centra en desarrollar un sistema combinado (foto-Fenton solar y tratamiento biológico) para la depuración de aguas industriales contaminadas con compuestos biorrecalcitrantes y validar su viabilidad técnica a escala industrial.

Con el fin de maximizar la eficiencia del proceso combinado se ha realizado una evaluación de los procesos individuales en planta piloto empleando aguas modelo.

En primer lugar se realizó un estudio detallado del proceso de degradación de aguas modelo mediante foto-Fenton solar en planta piloto, con objeto de profundizar en los mecanismos de reacción y determinar las condiciones de operación más favorables. Posteriormente, se estudió la evolución de la toxicidad y biodegradabilidad de estas aguas durante el proceso de foto-Fenton mediante diversas técnicas con el fin de detectar puntos de mínima toxicidad y máxima biodegradabilidad, necesarios para el diseño del sistema integrado. A partir de las condiciones de operación más adecuadas obtenidas en estos estudios, se diseñó un sistema combinado foto-Fenton solar y tratamiento biológico que se evaluó con las aguas modelo, tanto a escala piloto como industrial. El último paso consistió en comprobar la viabilidad técnica del sistema combinado foto-Fenton solar y tratamiento biológico a escala industrial para la descontaminación de aguas industriales reales.

3.1 Efecto de las variables del proceso foto-Fenton solar en la degradación de una mezcla de plaguicidas comerciales

En primer lugar se estudió la degradación de un agua modelo compuesta por una mezcla de cinco plaguicidas comúnmente empleados en agricultura intensiva (Vydate® (10% oxamilo), Metomur® (20% metomilo), Couraze® (20% imidacloprid), Ditimur-40® (40% dimetoato) y Scala® (40% pirimetanil)). El objetivo fundamental fue conocer la influencia de las principales variables operacionales que intervienen en el proceso de foto-Fenton (concentración de hierro y de contaminantes, temperatura, presencia de sales, etc.) sobre la eficiencia del mismo. Los parámetros que determinan la eficiencia del proceso son el consumo de H₂O₂ y el tiempo de tratamiento necesarios para alcanzar un grado de mineralización relevante, ya que el primero supone el mayor coste de operación del sistema y el segundo determina el área de captadores requerida, factor clave en los costes de inversión. La evaluación tanto de las interdependencias entre las variables consideradas como de la influencia de las mismas sobre los parámetros indicadores de la eficiencia del proceso permite la selección de las condiciones de operación más favorables. Para comparar las distintas combinaciones de cada una de las variables se evaluaron los consumos de H₂O₂ y los tiempos de tratamiento requeridos para alcanzar el 50 % de la reducción del COD inicial, ya que según estudios preliminares que se describirán más adelante este porcentaje de mineralización es suficiente para producir cambios sustanciales en la biodegradabilidad del agua residual. Todos los ensayos de foto-Fenton se realizaron en el fotorreactor piloto instalado en la PSA descrito en la sección 2.5.1.

3.1.1 Concentración y especie de hierro. Estudios de Fenton y foto-Fenton

El hierro es el catalizador en la reacción de foto-Fenton y por tanto un factor muy relevante a tener en cuenta. En este estudio se evaluó la influencia de la especie y concentración de hierro sobre la eficiencia del proceso de degradación de la mezcla de los cinco plaguicidas comerciales seleccionados.

3.1.1.1 Estudios de foto-Fenton

En todos los ensayos incluidos en este apartado se empleó un COD inicial de 200 mg/L (40 mg/L proveniente de cada plaguicida comercial) y la temperatura se fijó en 35 °C. Las cantidades iniciales de materias activas contenidas en la mezcla fueron las siguientes: 84 mg/L de oxamilo, 22 mg/L de metomilo, 20 mg/L de imidacloprid, 32 mg/L de dimetoato y 54 mg/L de pirimetanil. En cada ensayo se realizó un seguimiento del COD, la concentración de los cinco principios activos contenidos en los plaguicidas y de hierro disuelto y el consumo de H₂O₂.

Antes de proceder a los ensayos de foto-Fenton solar, se realizaron unos experimentos previos en las mismas condiciones de operación (COD_0 : 200 mg/L, 35 °C) para comprobar si la presencia de H_2O_2 o Fe de manera independiente tenía algún efecto significativo en la degradación de los contaminantes. Es necesario remarcar que al tratarse de plaguicidas comerciales, la posible presencia en la formulación de hierro o de otras especies fotosensibles que puedan reaccionar con la luz o el H_2O_2 no es desestimable.

En primer lugar, se llevó a cabo un ensayo en presencia de H_2O_2 (entre 100 y 300 mg/L) y radiación solar con el fin de evaluar la posible influencia del proceso H_2O_2 /luz solar sobre la degradación de la mezcla de los plaguicidas. Después de 350 minutos de tiempo de iluminación y 2 mM de H_2O_2 consumido (68 mg/L), todos los principios activos sufrieron una degradación parcial (36, 59, 50, 79 y 40 % de la concentración inicial de oxamilo, metomilo, imidacloprid, dimetoato y pirimetanil, respectivamente). Sin embargo, el COD se mantuvo prácticamente inalterable durante todo el proceso, con una reducción final de sólo el 4%.

En el segundo caso, el proceso de degradación se evaluó sólo en presencia de hierro (20 mg/L). Tras 300 minutos de iluminación, la reducción en la concentración de las materias activas fue muy baja (entre 3-17%) y no se observó ninguna reducción del COD. Comparando estos resultados con la degradación de la mezcla mediante foto-Fenton solar (**figura 3.1** y **tabla 3.1**), se puede asegurar que la degradación obtenida no se debe a otros procesos.

A continuación se llevaron a cabo diferentes ensayos de degradación de la mezcla de los plaguicidas empleando dos especies de hierro (Fe^{2+} y Fe^{3+}) a tres concentraciones diferentes (5, 20 y 55 mg/L). Las pérdidas de hierro en disolución se compensaron en todos los ensayos con el fin de mantener las concentraciones de catalizador constantes durante todo el proceso.

Se estudió la diferencia entre ambas especies de hierro ya que a pesar de que el sistema fotocatalítico debería comportarse de manera similar independientemente de que se parta de una especie ferrosa o férrica, en algunos casos pueden apreciarse diferencias en la velocidad de degradación inicial de los compuestos orgánicos. Conociendo la eficiencia de degradación de la mezcla a las dos especies de hierro se puede decidir la fuente inicial de hierro en base a criterios económicos, estabilidad en disolución, etc.

Las concentraciones se escogieron considerando un estudio previo realizado en la PSA que determinaba 0.2 – 0.5 mM de Fe como intervalo óptimo para los CPC empleados (Malato-Rodríguez et al., 2004).

En todos los casos ensayados se consiguió la completa eliminación de las materias activas y una reducción significativa del COD (entre 75 – 80%) con tiempos de tratamiento y consumos de H_2O_2 variables dependiendo de la concentración de hierro empleada. La **figura 3.1** muestra la mineralización de la mezcla de plaguicidas a las tres concentraciones de Fe^{2+} (5, 20 y 55 mg/L) y los correspondientes consumos de peróxido de hidrógeno

asociados a cada experimento. En los ensayos realizados con Fe^{3+} se obtuvieron resultados muy similares. En la **tabla 3.1** se comparan los consumos de H_2O_2 y los tiempos de iluminación requeridos para conseguir la completa degradación de las materias activas y el 50 % de la reducción del COD inicial con las dos especies de hierro a las tres concentraciones ensayadas.

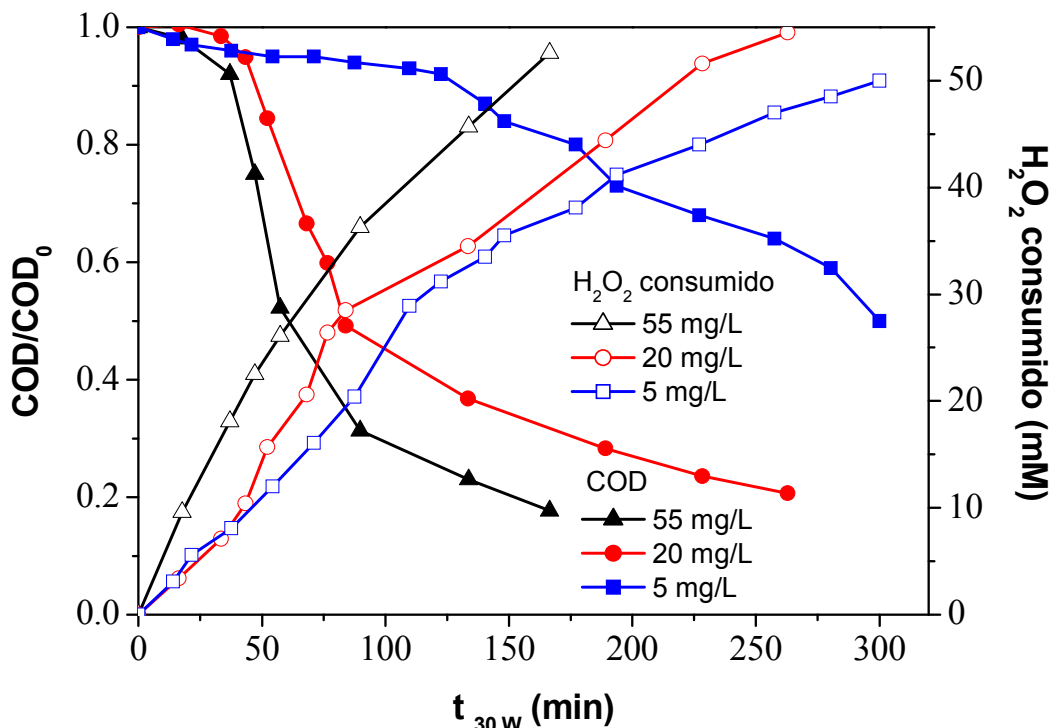


Figura 3.1 Mineralización de la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton y H_2O_2 consumido a 5, 20 y 55 mg/L de Fe^{2+} (COD_0 : 200 mg/L, 35 °C)

Tabla 3.1 Consumos de H_2O_2 y t_{30W} para la eliminación de las materias activas y el 50 % de mineralización durante la degradación de la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton a diferentes especies y concentraciones de hierro (COD_0 : 200 mg/L, 35 °C)

Concentración	Degradación de las materias activas		50 % mineralización	
	t_{30W} (min)	H_2O_2 (mM)	t_{30W} (min)	H_2O_2 (mM)
Fe^{2+}				
5 mg/L	175	38	300	50
20 mg/L	50	16	85	29
55 mg/L	35	17	60	27
Fe^{3+}				
5 mg/L	200	47	325	52
20 mg/L	55	17	90	31
55 mg/L	36	15	66	24

Como puede observarse, la velocidad de degradación del COD y los consumos de H_2O_2 necesarios para alcanzar un grado de mineralización relevante fueron equivalentes en los

ensayos realizados con ambas especies de hierro a las tres concentraciones. No obstante, sí se apreció una diferencia significativa en la cinética de degradación de los principios activos según se empleara Fe^{2+} o Fe^{3+} como especie inicial, como se discutirá más adelante (ver **tabla 3.2**). Para justificar este hecho se destacan a continuación algunas nociones básicas relacionadas con las reacciones que forman parte del mecanismo del proceso de foto-Fenton.

Durante los primeros instantes de la reacción de Fenton, los iones ferrosos reaccionan con el H_2O_2 transformándose rápidamente en férricos (reacción **3.1**) y generando radicales hidroxilo. En presencia de radiación solar estos iones férricos se fotorreducen, completando así el ciclo fotocatalítico según se muestra en las reacciones **3.2 – 3.4** (Bauer et al., 1999). La fotorreducción del Fe^{3+} se lleva a cabo mediante una reacción de transferencia de carga del ligando al metal y una consecuente disociación de los complejos formados tal y como muestra la **reacción 3.2** (Zepp et al., 1992). El ligando puede ser cualquier base de Lewis capaz de formar un complejo con el ión férrico, como es el caso del OH^- , H_2O , HO_2^- , Cl^- , R-COO^- , R-OH , R-NH_2 , etc. Dependiendo del ligando que reaccione, el producto puede ser bien un radical hidroxilo como en las ecuaciones **3.3** y **3.4**, bien otro radical formado a partir del ligando. La absorbancia de los complejos férricos depende del ligando que tengan asociado, por lo que la reacción **3.2** puede ocurrir a diferentes longitudes de onda y con rendimientos cuánticos variables.



Considerando el mecanismo de la reacción, el comportamiento del sistema no depende sustancialmente del estado de oxidación inicial del hierro ya que éste sólo afecta a la reacción **3.1** durante los primeros instantes, y utilizando concentraciones de hierro pequeñas (decenas de mg/L), la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ en este primer paso es también pequeña. Sin embargo, en la práctica podrían observarse algunas diferencias en la velocidad inicial de degradación según se parta de Fe^{2+} o Fe^{3+} .

La relevancia de esta etapa depende fundamentalmente del ratio molar entre el hierro y el contaminante, y por ello es más significativa cuanto mayor sea la concentración de hierro. Por otra parte, cuando se emplean sales férricas el primer paso es la fotorreducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} (reacciones **3.3** y **3.4**) y consecuentemente la concentración de radicales $\cdot\text{OH}$ al inicio del proceso es más baja.

Durante los ensayos se realizó una evaluación cinética de la degradación de cada uno de los principios activos contenidos en los plaguicidas comerciales a las diferentes concentraciones y especies de hierro. En todos los casos la velocidad de degradación de cuatro de las materias activas (oxamilo, metomilo, imidacloprid y pirimetanil) se ajustó a una cinética de orden cero mientras que la del dimetoato siguió una cinética de primer orden. Dado que todos los ensayos se realizaron a la misma concentración inicial de plaguicidas, las diferencias en la velocidad de degradación de los cinco compuestos dependen sólo de la concentración de radicales hidroxilo. En presencia de un exceso de peróxido de hidrógeno, el factor que limita la velocidad de generación de radicales hidroxilo es la concentración de hierro presente y por tanto la velocidad de degradación debe aumentar a medida que la concentración de hierro presente sea mayor.

En la **tabla 3.2** se muestran los valores de las constantes cinéticas para los cinco plaguicidas calculadas a partir de los experimentos de degradación empleando las dos especies de hierro a las tres concentraciones descritas.

Tabla 3.2 Constantes cinéticas y coeficientes de determinación (R^2) correspondientes a la degradación de cada compuesto contenido en la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton a diferentes concentraciones y especies de Fe (COD_0 : 200 mg/L, 35 °C)

	Fe^{2+} (mg/L)			Fe^{3+} (mg/L)		
	5	20	55	5	20	55
Oxamilo (mg/L·min)	0.47 (R^2 : 0.99)	1.48 (R^2 : 0.99)	3.62 (R^2 : 0.9)	0.29 (R^2 : 0.91)	1.34 (R^2 : 0.98)	2.50 (R^2 : 0.96)
Metomilo (mg/L·min)	0.11 (R^2 : 0.98)	0.40 (R^2 : 0.97)	0.55 (R^2 : 0.93)	0.10 (R^2 : 0.91)	0.36 (R^2 : 0.99)	0.47 (R^2 : 0.97)
Imidacloprid (mg/L·min)	0.11 (R^2 : 0.99)	0.44 (R^2 : 0.99)	1.08 (R^2 : 0.9)	0.10 (R^2 : 0.91)	0.41 (R^2 : 0.99)	0.69 (R^2 : 0.99)
Pirimetanil (mg/L·min)	0.24 (R^2 : 0.99)	0.89 (R^2 : 0.96)	1.14 (R^2 : 0.9)	0.24 (R^2 : 0.92)	0.75 (R^2 : 0.98)	0.99 (R^2 : 0.99)
Dimetoato (min^{-1})	0.032 (R^2 : 0.98)	0.082 (R^2 : 0.99)	0.169 (R^2 : 0.97)	0.023 (R^2 : 0.98)	0.073 (R^2 : 0.99)	0.129 (R^2 : 0.99)

El valor de las constantes de degradación de todos los plaguicidas aumenta con la concentración de hierro, ya que al disponerse de una mayor cantidad de catalizador se generan más radicales $\cdot OH$ y consecuentemente la eliminación de los contaminantes se acelera.

Cabe también destacar que los valores de las constantes cinéticas obtenidas en los ensayos en los que se empleó Fe^{2+} fueron siempre ligeramente superiores a las calculadas para Fe^{3+} a la misma concentración de hierro. Esto se debe a que cuando se parte de iones ferrosos se produce la fase inicial de oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} mencionada anteriormente en la que se genera una cantidad de radicales $\cdot OH$ capaz de degradar parcialmente las materias

activas contenidas en los plaguicidas. Es preciso remarcar que las materias activas desaparecen fácilmente ya que los $\cdot\text{OH}$ oxidan rápidamente la molécula original de plaguicida a otros compuestos orgánicos. Sin embargo, la mineralización completa precisa de muchos pasos de oxidación y por tanto se necesita la intervención una cantidad de $\cdot\text{OH}$ mucho más elevada. Por tanto, si el objetivo es la reducción del contenido orgánico presente en el agua, la elección de la especie inicial de hierro empleada es irrelevante ya que sólo se observan diferencias significativas en la degradación de las sustancias activas durante los primeros minutos de la reacción, pero no en el tiempo de reacción o el consumo de H_2O_2 para alcanzar una mineralización significativa.

La **figura 3.2** compara la degradación de tres de los cinco plaguicidas (oxamilo, metomilo y pirimetanil) a 55 mg/L de Fe^{2+} y Fe^{3+} . Los resultados obtenidos para los otros dos compuestos fueron similares. En las curvas donde se utilizó Fe^{2+} se observa una primera etapa durante los primeros minutos de reacción con una pendiente más acusada seguida por una fase más lenta que se extiende hasta la eliminación completa de los contaminantes. Esto demuestra la generación de una mayor cantidad de radicales hidroxilo durante los primeros instantes como consecuencia de la oxidación inicial de Fe^{2+} a Fe^{3+} (ecuación 3.1) cuando se parte de iones ferrosos. Este efecto se observó en los ensayos a las tres concentraciones de hierro como se aprecia en las constantes cinéticas de la **tabla 3.2**, siendo más notable a 55 mg/L.

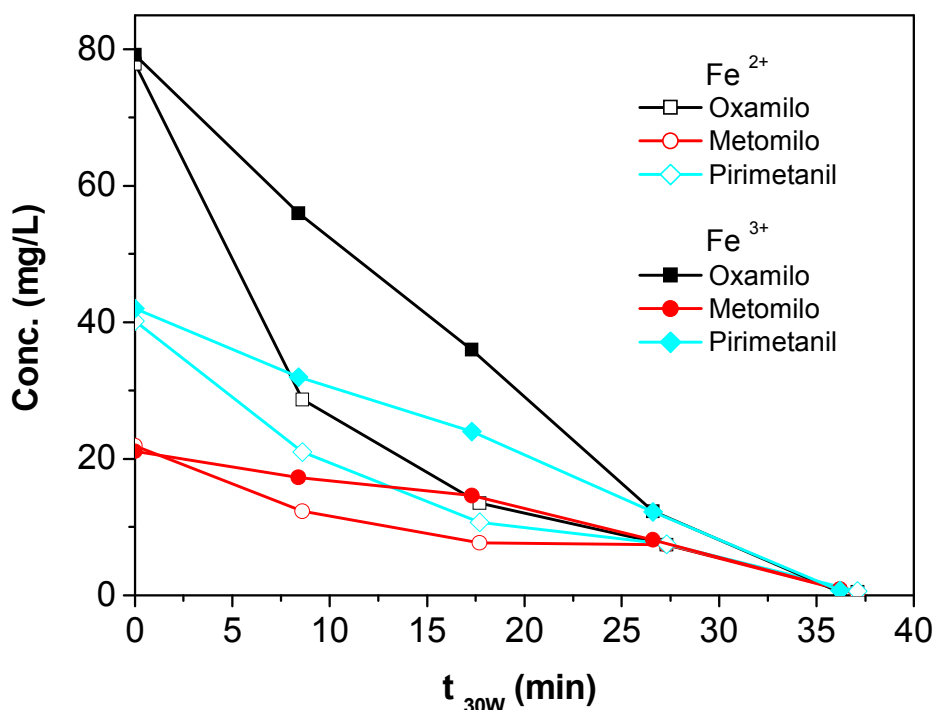


Figura 3.2 Concentración de oxamilo, metomilo y pirimetanil a 55 mg/L de Fe^{2+} y Fe^{3+} durante la degradación de la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton (COD_0 : 200 mg/L, 35 °C)

Con respecto a las diferentes concentraciones de hierro, se observó que al emplear 5 mg/L el tratamiento fue notablemente más lento e ineficiente para ambas especies de hierro (ver

tabla 3.1), ya que para alcanzar el 50 % de mineralización se requirió de un mayor tiempo de tratamiento y un consumo de peróxido de hidrógeno muy elevado.

Al emplearse una concentración de catalizador tan baja toda la cinética del proceso fotocatalítico se ve limitada ya que sólo una fracción del H₂O₂ presente puede generar radicales [•]OH a partir de la reacción **3.1**. Dado que el H₂O₂ se encuentra en exceso con respecto al Fe, gran parte de éste se consume en reacciones no deseadas en las que se generan radicales menos reactivos que el [•]OH, como es el caso de la reacción **3.5**, dando lugar a un mayor consumo de H₂O₂ y por tanto a un uso ineficiente del mismo. Otras reacciones no deseables que tienen lugar cuando se utiliza poco Fe se comentan más adelante.



A pesar de que de acuerdo con lo esperado la eficiencia del proceso fue ligeramente superior en el caso de emplear 55 mg/L de hierro, no se encontraron diferencias significativas entre los resultados obtenidos a 20 y 55 mg/L para ninguna de las dos especies de hierro. Considerando el diseño del fotorreactor, la concentración de hierro en ambos casos se considera suficiente para absorber toda la radiación solar, aumentando así las velocidades de las reacciones **3.2** – **3.4**, y produciendo una rápida regeneración de los iones ferrosos. Se ha demostrado que en estas condiciones la cantidad de fotones absorbida en un fotorreactor solar de 5 cm de diámetro como el utilizado en este trabajo es similar tanto a 20 como a 55 mg/L de hierro (ver **figura 3.3**, adaptada de Malato et al., 2004).

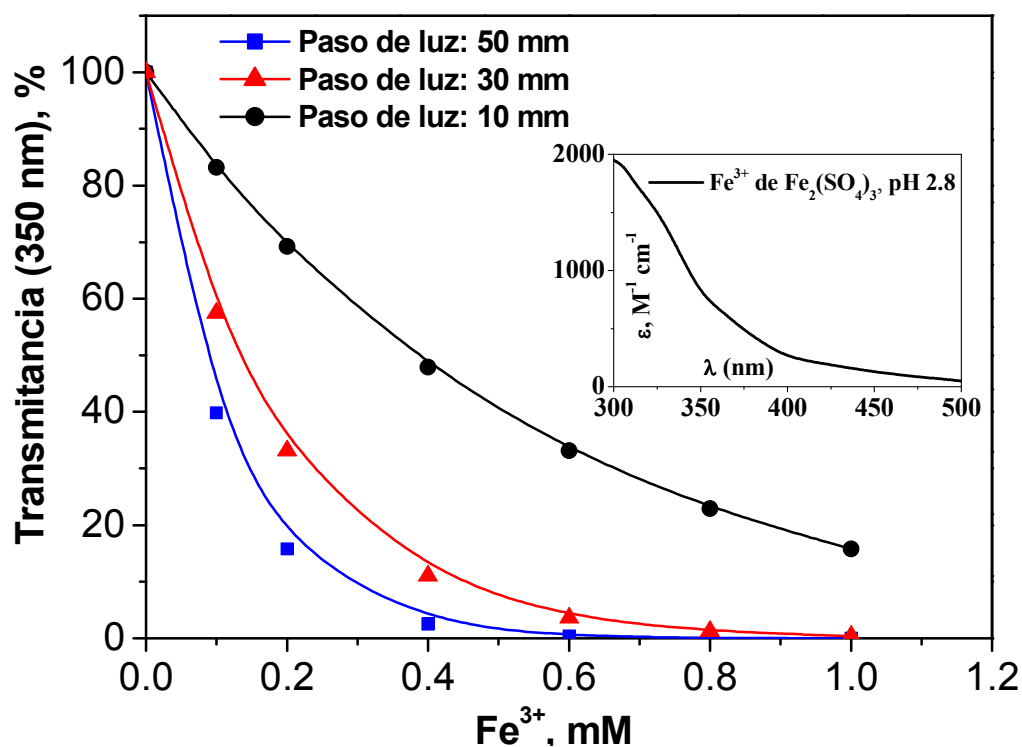


Figura 3.3 Transmítancia del Fe³⁺ disuelto en agua en función de la concentración de Fe³⁺ a diferentes longitudes de paso de luz. Gráfica insertada: Coeficiente de extinción molar del Fe³⁺ disuelto en agua (adaptadas de Malato et al., 2004)

Por otro lado, a medida que aumenta la concentración de hierro presente, la cantidad de H₂O₂ requerida para alcanzar un mismo grado de mineralización es menor (ver **tabla 3.1**). Esto se debe a que en presencia de concentraciones de hierro elevadas el proceso se ve acelerado por dos efectos añadidos. En primer lugar, la regeneración fotocatalítica de los iones ferrosos es más rápida, y por tanto hay más Fe²⁺ disponible para reaccionar con H₂O₂ y producir radicales hidroxilo. Y por otro lado, el consumo de H₂O₂ se realiza de manera más eficiente. Cuando el proceso es más lento (menor concentración de hierro) parte del H₂O₂ presente se pierde en reacciones no deseables, como es el caso de la descomposición en agua y oxígeno. Las ecuaciones 3.6 – 3.8 muestran algunos ejemplos de reacciones no deseables cuando la concentración de H₂O₂ es elevada con respecto a la de Fe (Gerjnak et al., 2006; Walling et al., 1975). Obviamente, estas reacciones reducen la eficiencia global del proceso de degradación mediante foto-Fenton ya que aumentan el consumo de H₂O₂.



Ahondando más en esta cuestión, es preciso aclarar que si se aumenta la concentración de Fe por encima de 55 mg/L no se conseguirá mejorar la eficiencia en el uso del H₂O₂, ya que las reacciones que controlan el proceso son aquellas que generan Fe²⁺ a partir de Fe³⁺ y luz. Si se aumentara más la concentración de Fe, se impediría que la luz alcanzara el eje del fotorreactor y por tanto parte del seno de la reacción quedaría sin iluminar, no se generaría Fe²⁺ y por tanto disminuiría el uso eficiente del H₂O₂ en la reacción 3.1. Por ende, la concentración de Fe más adecuada es la menor posible que permite una absorción máxima de luz en el fotorreactor y por tanto un mejor uso del H₂O₂.

Tras el análisis de los resultados obtenidos puede concluirse que la eficiencia del proceso de degradación de la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton solar es ligeramente superior cuando se parte de Fe²⁺, aunque las diferencias encontradas no son significativas, siendo posible el uso indistinto de Fe²⁺ o Fe³⁺.

En cuanto a la concentración de hierro, a pesar de obtener una eficiencia mayor cuando se trabaja a 55 mg/L, la mejora con respecto a 20 mg/L no es crítica. Aunque es evidente que un aumento de la concentración de catalizador conduce a un ligero aumento de la velocidad de degradación, se ha comprobado que operando a 20 mg/L en fotorreactores tubulares de varios centímetros de diámetro el proceso de foto-Fenton es suficientemente efectivo. Debe considerarse que el objetivo del estudio es la combinación de un proceso foto-Fenton y un tratamiento biológico, por lo que deben evitarse concentraciones muy elevadas de hierro que pudieran provocar un posible daño en la biomasa utilizada en el tratamiento posterior. Por todo ello, 20 mg/L se fijó como la concentración de hierro más adecuada para la degradación de aguas contaminadas con plaguicidas mediante un sistema combinado foto-Fenton solar y tratamiento biológico.

3.1.1.1 Estudios de Fenton

Para completar este estudio se realizaron ensayos de degradación de la mezcla de plaguicidas mediante Fenton en recipientes de 3 L con agitación continua. Se probaron dos valores de COD inicial con ambas especies de hierro (50 y 100 mg/L; 10 y 20 mg/L proveniente de cada plaguicida respectivamente), a pH = 2.8 y 300 mg/L de H₂O₂. En este caso no se empleó el valor de 200 mg/L debido a que las reacciones de Fenton son más lentas que las de foto-Fenton y se pretendía obtener una conversión relevante. Con el fin de comparar la eficiencia de ambos procesos, se realizó un ensayo de foto-Fenton empleando 20 mg/L de Fe²⁺ a 100 mg/L de COD inicial (20 mg/L de cada plaguicida). En la **figura 3.4** se muestra la evolución de la mineralización de la mezcla de plaguicidas tanto durante el proceso de Fenton (a los dos valores de COD para las dos especies de hierro) como en el ensayo de foto-Fenton. Para facilitar la comparación, en este caso el tiempo en el proceso de foto-Fenton se expresa como tiempo de reacción y no como tiempo de iluminación

normalizado (t_{30W}). En este ensayo, la radiación media recibida en el fotorreactor fue de 38 W/m².

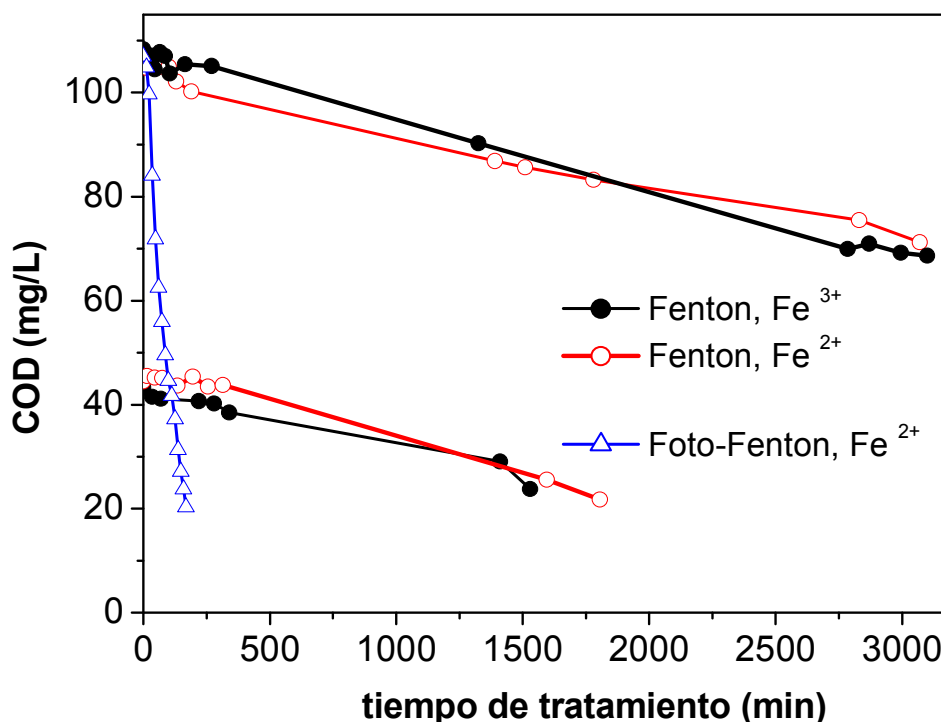


Figura 3.4 Mineralización de la mezcla de plaguicidas mediante Fenton (20 mg/L Fe²⁺ y Fe³⁺, COD₀: 50 y 100 mg/L) y Foto-Fenton (20 mg/L Fe²⁺, COD₀: 100 mg/L)

Al igual que en los experimentos de foto-Fenton, no se observó ninguna diferencia significativa en la mineralización de la mezcla mediante Fenton empleando Fe²⁺ o Fe³⁺. El Fe²⁺ se convierte en Fe³⁺ en la primera fase del proceso de Fenton según la reacción 3.1. Puesto que la concentración inicial de hierro no es muy elevada, la cantidad inicial de radicales $\cdot\text{OH}$ generados cuando se parte de Fe²⁺ no es muy alta, por lo que la mineralización de la mezcla en el proceso de Fenton es similar partiendo de ambas especies de hierro.

Por otro lado, el proceso de foto-Fenton resultó ser mucho más efectivo (mayor mineralización, menor tiempo de tratamiento) que el de Fenton. En la **tabla 3.3** se muestra una comparación de ambos procesos en las mismas condiciones iniciales de operación (COD: 100 mg/L; 20 mg/L de Fe²⁺, T^a: 35 °C). Después de 3000 minutos de reacción, en el proceso de Fenton sólo se consiguió un 35 % de mineralización, mientras que en el proceso de foto-Fenton se observó un 80 % de reducción del COD en 240 minutos. Sin embargo, cabe destacar que el consumo de H₂O₂ requerido para la degradación de las materias activas fue del mismo orden en ambos casos.

Tabla 3.3 Comparación de los procesos de Fenton y foto-Fenton para la degradación de la mezcla de plaguicidas (COD₀: 100 mg/L, 20 mg/L Fe²⁺)

	Fenton	Foto-Fenton
Tiempo de reacción requerido para la eliminación de las materias activas (minutos)	1300	35
H ₂ O ₂ consumido para la eliminación de las materias activas (mM)	6	9
H ₂ O ₂ consumido para conseguir el 35 % de mineralización	10	15

Teniendo en cuenta estos resultados, se concluye que el proceso de Fenton no es una opción viable para la degradación de la mezcla de plaguicidas seleccionada en combinación con un tratamiento biológico, ya que requiere tiempos de tratamiento muy elevados para conseguir la eliminación de las materias activas o un grado de mineralización significativo. Es evidente que si se emplearan concentraciones de hierro más altas, se obtendrían mejores resultados. Y de hecho, en los tratamientos de Fenton que se encuentran en la literatura para contenidos en COD similares se utilizan cantidades de hierro de entre 100 mg/L y 1 g/L (Kuo, 1993; Bertanza et al., 2001; Pérez et al., 2002).

Sin embargo y debido a que el objetivo del estudio es aplicar un proceso biológico tras el foto-Fenton, la concentración de hierro en el efluente debe minimizarse.

No obstante, la combinación de los procesos de Fenton y foto-Fenton se presenta como una opción atractiva para mejorar la eficiencia global del proceso. Según la **tabla 3.3**, el consumo de H₂O₂ requerido para alcanzar cierto grado de mineralización es ligeramente menor en el proceso de Fenton. Considerando el modo de operación en una planta solar, el tratamiento podría mejorarse utilizando la reacción de Fenton durante la noche. De esta manera, la degradación de los contaminantes, aunque lenta, seguiría llevándose a cabo con un consumo eficiente del H₂O₂. Es razonable aprovechar las 12 horas (como valor medio) de la noche ya que en 720 minutos se produce una mineralización significativa. Por tanto, debe asegurarse que al atardecer haya una cantidad de H₂O₂ en el fotorreactor que permita el proceso de Fenton durante la noche. No obstante, se debe comprobar que la concentración de H₂O₂ presente no sea excesivamente alta para evitar reacciones paralelas en las que el reactivo se consuma de manera ineficiente (reacciones **3.5** – **3.8**).

3.1.2 Temperatura

La temperatura de operación es un factor muy importante en el proceso de foto-Fenton ya que modifica la velocidad de algunas de las reacciones que intervienen en su mecanismo (Savage et al., 2001; Torrades et al., 2003; Pignatello et al., 2006). Por esta razón se realizó un estudio sobre el efecto de la temperatura sobre la cinética de la reacción así como de su relación con otros parámetros de operación relevantes tales como la concentración de hierro en disolución. Para ello se llevaron a cabo ensayos (COD_0 : 200 mg/L, 20 mg/L Fe^{2+}) a cuatro temperaturas diferentes (25, 35, 42 y 50 °C) evaluando en cada caso el COD, la concentración de plaguicidas y de hierro disuelto y el consumo de H_2O_2 . No se emplearon temperaturas más elevadas ya que desde un punto de vista práctico éstas no son adecuadas para aplicaciones fotocatalíticas en plantas industriales. Durante estos ensayos la concentración de H_2O_2 se mantuvo siempre entre 100 y 300 mg/L. La **figura 3.5** muestra los resultados del grado de mineralización y consumo de H_2O_2 en función del tiempo de iluminación a las cuatro temperaturas ensayadas.

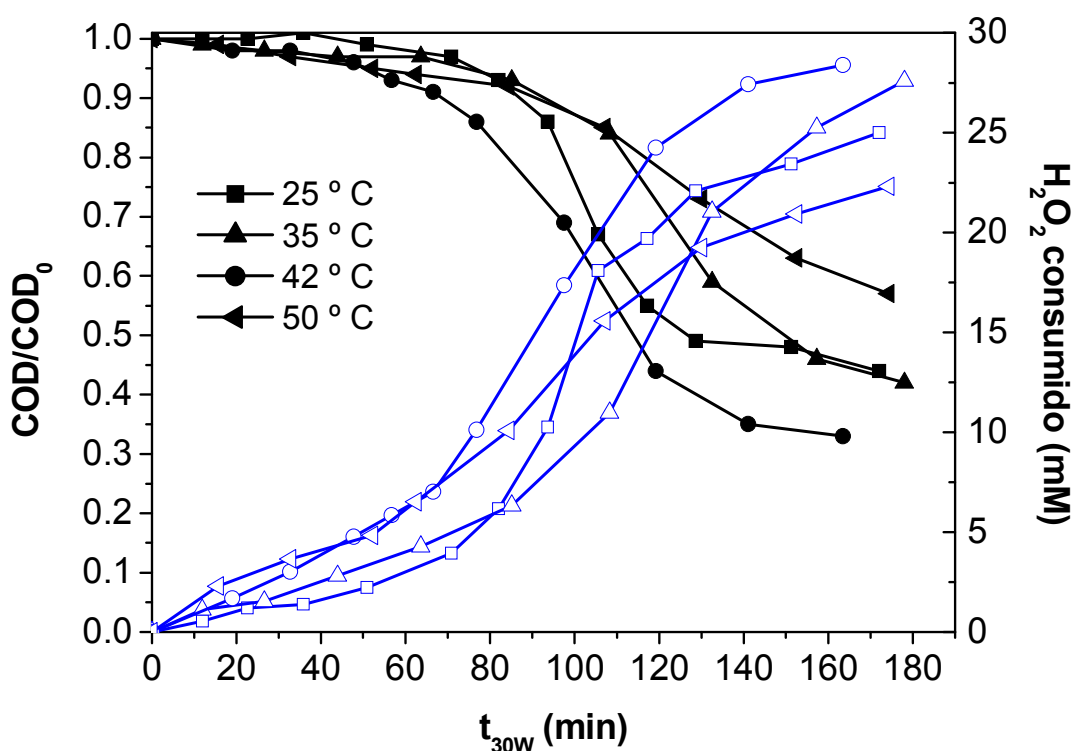
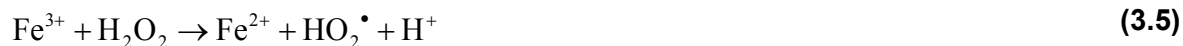


Figura 3.5 Mineralización de la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton y H_2O_2 consumido a diferentes temperaturas (COD_0 : 200 mg/L, 20 mg/L Fe^{2+})

La eficiencia del proceso de foto-Fenton (menor tiempo de iluminación y consumo de H_2O_2 para alcanzar cierto grado de mineralización) aumentó de manera gradual con la temperatura considerando los ensayos a 25, 35 y 42 °C. Esto se debe a que las reacciones que intervienen en la reducción de los iones férricos, etapa limitante de la velocidad del

proceso global, se ven aceleradas a mayores temperaturas (reacciones 3.3, 3.5, 3.9 y 3.10) (Sawage et al., 2001; Pérez et al., 2002; Lee y Yoon, 2004).



Sin embargo, la eficiencia de degradación disminuyó drásticamente en el ensayo a 50 °C como consecuencia de una pérdida significativa del hierro en disolución. En los diez primeros minutos de la reacción, la cantidad de hierro disuelto se redujo un 50 % (10 mg/L) y tras 175 minutos de iluminación se perdió el 61 % del hierro inicial (12.2 mg/L), alcanzándose una mineralización de sólo el 44 %. En el ensayo a 42 °C, tras 175 minutos de iluminación se consiguió un 70 % de mineralización mientras que la cantidad de hierro disuelto sólo se redujo un 37 %. En la **figura 3.6** se muestra la evolución de la concentración de hierro disuelto a lo largo de los ensayos de degradación a las cuatro temperaturas.

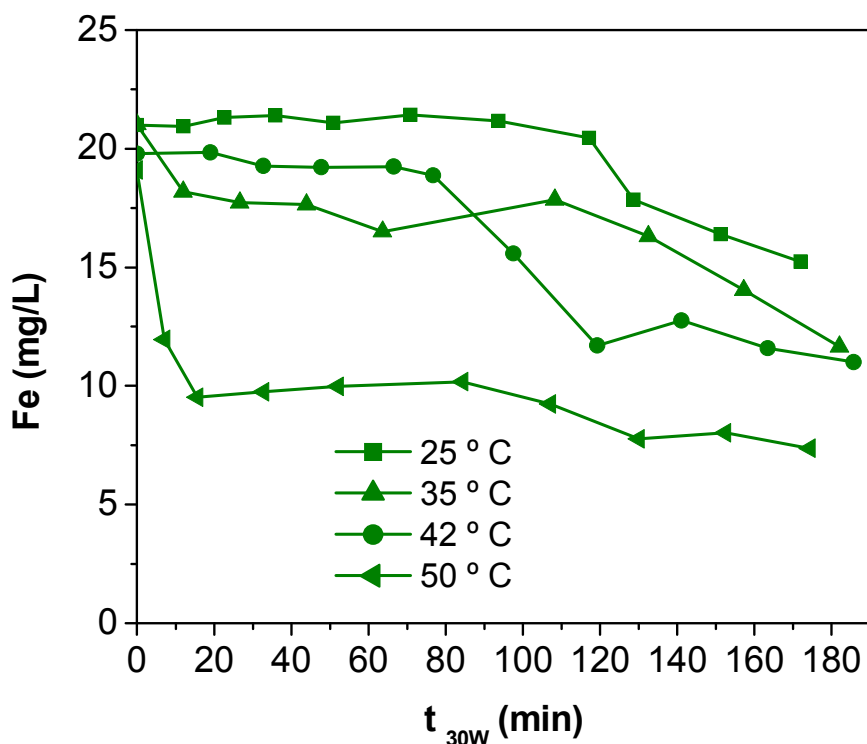


Figura 3.6 Concentración de hierro disuelto durante los ensayos de foto-Fenton a diferentes temperaturas (COD₀: 200 mg/L, 20 mg/L Fe²⁺)

Es evidente que una disminución tan drástica de la concentración del catalizador tiene un efecto negativo sobre la cinética de degradación de los contaminantes, contrarrestando las

ventajas de trabajar a temperaturas elevadas. Esta pérdida de catalizador se asocia a la precipitación de una parte del hierro disuelto en forma de hidróxidos férricos, proceso que también se ve acelerado a medida que aumenta la temperatura. En los estudios de degradación de 2-clorofenol mediante foto-Fenton realizados por Pérez-Moya et al. (2007) también se observó una disminución en la velocidad del proceso a temperaturas por encima de 45 °C, aunque en este caso los autores relacionaron esta pérdida en la eficiencia con la descomposición del H₂O₂ a elevadas temperaturas.

Para confirmar que la pérdida de eficiencia se debió sólo a la disminución del hierro en disolución, se llevó a cabo otro ensayo a 50 °C con adiciones continuas de Fe²⁺ con el fin de compensar la pérdida por precipitación y mantener una concentración estable durante todo el proceso de aproximadamente 20 mg/L. En la **figura 3.7** se comparan el grado de mineralización, el consumo de H₂O₂ y la concentración de Fe disuelto a lo largo de los dos ensayos realizados a 50 °C.

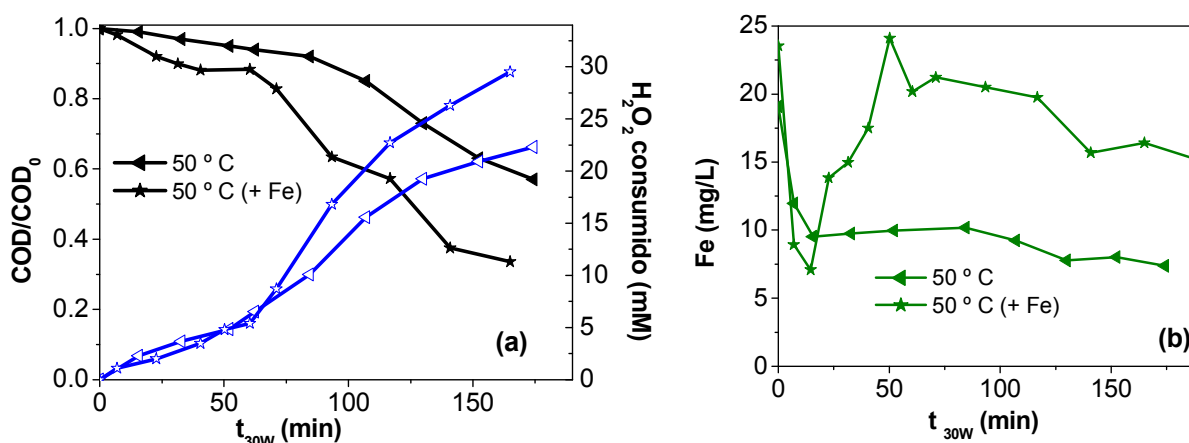


Figura 3.7 (a) Mineralización de la mezcla de plaguicidas y H₂O₂ consumido (b) concentración de hierro disuelto durante los ensayos de foto-Fenton a 50 °C con y sin adición de Fe (COD₀: 200 mg/L, 20 mg/L Fe²⁺)

En la **tabla 3.4** se resumen los resultados de tiempo de iluminación y cantidad de H₂O₂ requeridos para conseguir la completa degradación de las materias activas contenidas en los plaguicidas y para alcanzar el 50 % de mineralización a las cuatro temperaturas, incluyendo el ensayo a 50 °C con adiciones de hierro.

Tabla 3.4 Consumos de H_2O_2 y t_{30W} para la eliminación de las materias activas y el 50 % de mineralización durante la degradación de la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton a diferentes temperaturas (COD_0 : 200 mg/L, Fe^{2+} : 20 mg/L)

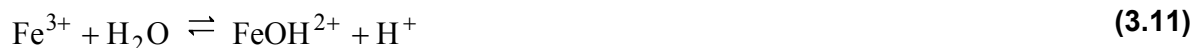
Temperatura (°C)	Degradación de las materias activas			50% mineralización	
	t_{30W} (min)	H_2O_2 (mM)	% mineralización	t_{30W} (min)	H_2O_2 (mM)
25	117	18	33	130	23
35	110	15	30	135	25
42	100	17	31	100	22
50	105	16	27	200	26
50 (Fe añadido)	95	17	32	110	24

Si no se consideran las limitaciones asociadas a la precipitación de hierro disuelto, la eficiencia del proceso de foto-Fenton aumentó a medida que la temperatura de operación fue mayor. No obstante, las diferencias entre el ensayo realizado a 42 y a 50 °C con adición extra de hierro no fueron significativas, demostrando que la disminución de la eficiencia del proceso a 50 °C está provocada por la precipitación de una fracción del Fe en disolución.

Considerando el comportamiento del hierro disuelto se observaron dos efectos notables a todas las temperaturas. En todos los casos se produjo una disminución gradual del hierro disuelto tras aproximadamente 100 minutos de reacción, que puede ser debida a que los ácidos carboxílicos formados en las etapas más avanzadas de la degradación de contaminantes orgánicos mediante foto-Fenton (acético, fórmico, pirúvico, málico, oxálico, etc.) pueden formar complejos con los iones férricos reduciendo la cantidad de hierro libre en disolución (Faust y Hoigné, 1990; Sulzberger y Laubscher, 1995; Fujii et al., 2008).

Esta pérdida de hierro, independiente de la temperatura, se observó de manera equivalente en todos los ensayos ya que la cantidad de ácidos orgánicos generados a partir de los 200 mg/L de COD fue similar. En el ensayo a 42 °C se detectaron cantidades significativas de ácido fórmico (49 mg/L) y acético (21 mg/L) tras 110 minutos de iluminación (45 % de mineralización); valores del mismo orden que los medidos a las otras temperaturas.

Aparte de esta pérdida progresiva de hierro a tiempos de tratamiento elevados, en algunos casos se observó una rápida reducción inicial de la concentración de hierro disuelto, que resultó ser mayor a medida que aumentaba la temperatura de operación (ver **figura 3.6**). Tras unos 180 minutos de reacción, la concentración final de hierro en disolución fue de aproximadamente 15 mg/L a 25 °C, 12 mg/L a 35 y 42 °C, y 7.8 mg/L a 50 °C. Como se ha comentado anteriormente, esta pérdida se asocia a la precipitación de una parte del hierro disuelto en forma de hidróxido férrico de acuerdo con un mecanismo que se ve acelerado a medida que aumenta la temperatura (descrito en las reacciones **3.11 – 3.14**, Grundl y Delwiche, 1993).



En ausencia de otras sustancias complejantes y debido al bajo producto de solubilidad del hidróxido férrico ($K_s (\text{Fe}(\text{OH})_3) \approx 10^{-37}$), esta sustancia comienza a precipitar a un pH entre 2.5 y 3.5 dependiendo de la concentración de hierro disuelto; mientras que los hidróxidos ferrosos sólo precipitan a un pH por encima de 6 (Datta, 1981). Además de depender del pH del medio y de la concentración de hierro presente, el proceso de precipitación también se ve afectado por la temperatura, aumentando su velocidad a medida que la temperatura de operación es más elevada (Sapieszko et al., 1977). En el estudio realizado por Tokumura et al. en 2006 con efluentes provenientes de la fabricación de café, también se observó una pérdida importante del hierro disuelto a lo largo del proceso de foto-Fenton relacionada sólo con el efecto del pH, ya que los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

El primer paso en el proceso de precipitación del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ es la formación de dímeros y oligómeros. A medida que avanza el proceso de polimerización, se va produciendo un aumento del tamaño del polímero y una pérdida progresiva de moléculas de agua hasta formar precipitados insolubles, como goetita o hematita. Estos oxihidróxidos férricos amorfos aún contienen moléculas de agua, presentan un color marrón rojizo y absorben en todo el rango espectral UV/VIS. Dado que estos precipitados férricos presentan una naturaleza fuertemente catiónica, pueden coprecipitar con otros iones o sustancias orgánicas presentes en el medio por lo que algunas sales férricas se suelen emplear como coagulantes en procesos físico-químicos de coagulación y floculación, siendo el FeCl_3 uno de los más empleados. A pesar de que en el proceso de foto-Fenton el hierro se encuentra mayoritariamente en forma de Fe^{3+} , parte del Fe^{2+} regenerado puede también coprecipitar con los hidróxidos férricos (Pignatello et al., 2006). Por otro lado, no se observaron diferencias significativas en el consumo de H_2O_2 necesario para alcanzar un determinado grado de mineralización en los ensayos realizados a las cuatro temperaturas (ver **tabla 3.4** y **figura 3.5**). Se puede concluir pues que las variaciones de temperatura en un rango entre 25 y 50 °C afectan a la cantidad de catalizador disuelto, y por tanto al tiempo de tratamiento, pero no al consumo de H_2O_2 .

En estos ensayos también se realizó un estudio cinético de la degradación de los principios activos contenidos en los plaguicidas comerciales a cada temperatura. A pesar de que la pérdida inicial del hierro a 50 °C condujo a un aumento significativo en el tiempo de

tratamiento con respecto a las otras temperaturas, las diferencias en las velocidades de degradación de las materias activas no fueron tan relevantes. El tiempo de iluminación y el consumo de H_2O_2 requeridos para la completa eliminación de cada uno de los cinco plaguicidas fue similar a las cuatro temperaturas (ver **tabla 3.4**) y la cinética de degradación de cada compuesto no se vio modificada por la temperatura de operación.

Al igual que en el estudio anterior sobre el uso de Fe^{2+} o Fe^{3+} , la velocidad de degradación de todas las sustancias activas se ajustó a una cinética de orden cero excepto la del dimetoato, que obedeció una cinética de primer orden. En la **tabla 3.5** se muestran las constantes cinéticas para los cinco compuestos a las diferentes temperaturas. La velocidad de degradación de todos los plaguicidas aumentó ligeramente con la temperatura de 25 a 42 °C, siendo similar a 42 y 50 °C. En este caso no se observó un efecto negativo provocado por la precipitación del hierro en disolución a 50 °C ya que la aceleración de las reacciones **3.3, 3.5, 3.9 y 3.10** asociada al aumento de temperatura fue capaz de compensar la pérdida de hierro a la hora de degradar los principios activos, puesto que estas moléculas son más fácilmente atacables por los radicales $\cdot OH$.

Tabla 3.5 Constantes cinéticas y coeficientes de determinación (R^2) correspondientes a la degradación de cada compuesto contenido en la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton a diferentes temperaturas (COD_0 : 200 mg/L, 20 mg/L Fe^{2+})

	Temperatura (°C)			
	25	35	42	50
Oxamilo (mg/L·min)	0.6 (R^2 : 0.97)	0.93 (R^2 : 0.99)	1.17 (R^2 : 0.99)	0.97 (R^2 : 0.98)
Metomilo (mg/L·min)	0.19 (R^2 : 0.98)	0.23 (R^2 : 0.99)	0.34 (R^2 : 0.98)	0.34 (R^2 : 0.99)
Imidacloprid (mg/L·min)	0.21 (R^2 : 0.98)	0.21 (R^2 : 0.98)	0.32 (R^2 : 0.99)	0.29 (R^2 : 0.99)
Pirimetaniil (mg/L·min)	0.45 (R^2 : 0.99)	0.40 (R^2 : 0.98)	0.89 (0.96)	0.60 (R^2 : 0.99)
Dimetoato (min^{-1})	0.029 (R^2 : 0.97)	0.045 (R^2 : 0.99)	0.067 (R^2 : 0.98)	0.066 (R^2 : 0.98)

A partir de los resultados presentados y teniendo en cuenta la importancia del hierro en el proceso de foto-Fenton, se llevaron a cabo algunos estudios complementarios en los que se investigó con mayor detalle la relación entre la concentración de hierro disuelto y el consumo de H_2O_2 a diferentes temperaturas con el fin de validar las hipótesis propuestas. Para ello se realizaron varios ensayos similares a los previos de foto-Fenton a las cuatro temperaturas de operación variando algunas de las condiciones experimentales (ausencia y presencia de plaguicidas, luz y oscuridad), y haciendo en cada caso un seguimiento del consumo de H_2O_2

y de la concentración de hierro disuelto. Se realizaron estudios en oscuridad, tanto en ausencia como en presencia de la mezcla de los plaguicidas y ensayos en ausencia de plaguicidas con radiación solar.

En la **figura 3.8** se muestra la evolución de los consumos de H_2O_2 y las concentraciones de Fe durante todos los ensayos mencionados, a 200 mg/L de COD inicial y 20 mg/L de Fe^{2+} .

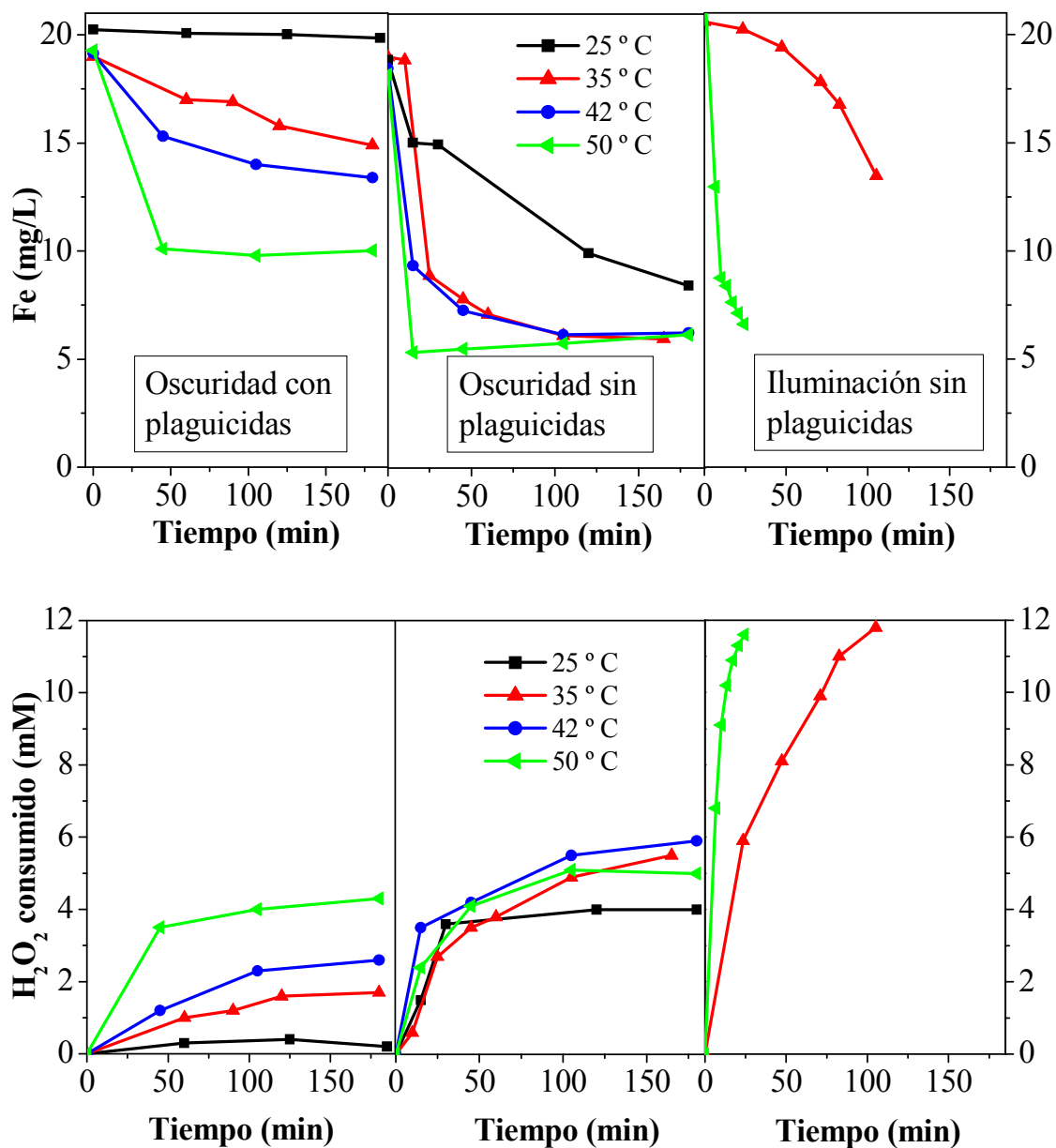


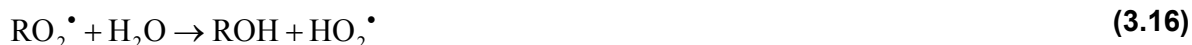
Figura 3.8 Concentración de hierro y H_2O_2 consumido en la oscuridad con plaguicidas, en la oscuridad en ausencia de plaguicidas y bajo radiación solar en ausencia de plaguicidas, a diferentes temperaturas de operación (Fe^{2+}_0 : 20 mg/L, 100-300 mg/L H_2O_2)

Las tendencias generales observadas están en consonancia con los resultados obtenidos en los estudios previos de foto-Fenton solar y esto permite corroborar las hipótesis comentadas anteriormente.

Se observó una diferencia muy significativa entre los ensayos realizados en presencia y ausencia de plaguicidas siendo la disminución de la concentración de hierro y el consumo de H₂O₂ mucho mayores en ausencia de plaguicidas.

El hecho de que la precipitación del hierro sea más lenta en presencia de los plaguicidas (**figura 3.8**) se justifica porque se pueden formar complejos orgánicos con los iones férricos evitando así la precipitación de la totalidad de los iones libres en forma de hidróxidos de hierro (Fujii et al., 2008).

Con respecto al consumo de H₂O₂ en la oscuridad, los radicales orgánicos generados a partir de los plaguicidas pueden reaccionar con el oxígeno disuelto del medio dando lugar a la regeneración del H₂O₂ y reduciendo el consumo global de este reactivo de acuerdo el mecanismo de Dorfman mostrado en las reacciones **3.15** – **3.17** (Von Sonntag et al., 1997).



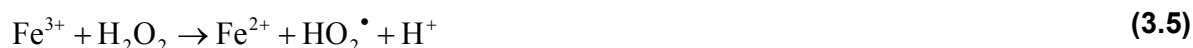
Sin embargo, en ausencia de materia orgánica (**figura 3.8**) se favorecen las reacciones **3.6** y **3.7**, de manera que el consumo de H₂O₂ aumenta. Sólo en el caso de trabajar a 50 °, el consumo de H₂O₂ es similar en presencia y ausencia de plaguicidas, entendiéndose en ese caso que la reacción más importante es la **3.6**.



También se observó que el consumo de H₂O₂ fue muy superior en ausencia de plaguicidas y en presencia de radiación (**figura 3.8**), ya que la rápida fotorregeneración de los iones ferrosos permite que haya un consumo continuo de H₂O₂ a través de su reacción con el Fe²⁺. En los ensayos realizados en la oscuridad, la mayoría del hierro está en forma de iones férricos ya que la reducción del Fe³⁺ al Fe²⁺ es la etapa limitante de la velocidad de reacción, y por tanto el consumo de H₂O₂ es menor.

En presencia de plaguicidas y en la oscuridad, la pérdida de hierro fue más significativa a mayores temperaturas como ocurría en los ensayos de foto-Fenton debido a que el fenómeno de precipitación de los hidróxidos férricos también se ve favorecido a

temperaturas elevadas. Las concentraciones finales de hierro disuelto en los ensayos con plaguicidas en la oscuridad fueron similares a las obtenidas en los experimentos de foto-Fenton. Sin embargo, en los ensayos en la oscuridad se observó una clara dependencia directa del consumo de H_2O_2 con la temperatura, hecho que no ocurría en los ensayos de foto-Fenton. Esto puede justificarse porque en ausencia de radiación la lenta regeneración de los iones ferrosos da como resultado una mayor cantidad de Fe^{3+} en el medio a lo largo de todo el proceso. Estos iones férricos pueden reaccionar con el H_2O_2 presente de acuerdo con la **reacción 3.5**, que se ve acelerada con la temperatura y que aumenta el consumo global de este reactivo a medida que aumenta la temperatura.



Todos estos resultados permiten corroborar las conclusiones obtenidas en los experimentos de foto-Fenton en planta piloto y a su vez permiten proponer una serie de recomendaciones prácticas para operar plantas industriales. Teniendo en cuenta que un aumento en la temperatura de operación por encima de $50\text{ }^\circ\text{C}$ puede conducir a una pérdida significativa del catalizador y por tanto a un detrimento en la eficiencia global del proceso de foto-Fenton, a la hora de diseñar y explotar una planta solar deben tenerse en cuenta algunas consideraciones como: (i) evitar la concentración de la luz solar, (ii) evitar cuando sea posible la operación durante las horas de más calor en verano o añadir más hierro si la operación es obligatoria, (iii) cuando el agua residual a tratar presente temperaturas muy elevadas se debe recuperar parte del calor antes de la aplicación de foto-Fenton, (iv) mantener en la sombra tuberías y tanques de la planta solar o aplicar pintura blanca a los mismos.

3.1.3 Concentración de aniones más comunes: Cl^- y SO_4^{2-}

Se ha postulado que algunos iones inorgánicos encontrados en las aguas naturales con relativa abundancia tienen un efecto negativo significativo sobre la velocidad de degradación de contaminantes orgánicos mediante foto-Fenton. Se ha demostrado que la eficiencia del proceso desciende en presencia de iones cloruro y sulfato debido a dos efectos conocidos (De Laat et al., 2004; Le Truong et al., 2004):

- a) formación de complejos férricos con los iones cloruro y sulfato (FeCl^+ , FeCl_2^+ , FeCl_2^+ , FeSO_4^+ , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ que alteran la distribución y reactividad de las especies de hierro, dando como resultado una menor generación de radicales hidroxilo
- b) neutralización de los $^\bullet\text{OH}$ y formación de otros radicales inorgánicos menos reactivos ($\text{Cl}_2^{\bullet-}$ y $\text{SO}_4^{\bullet-}$)

Con el fin de ahondar en este tema, se evaluó la influencia de la presencia de iones Cl^- y SO_4^{2-} en la degradación de la mezcla de los cinco plaguicidas comerciales haciendo uso de un diseño experimental compuesto central. Para este estudio se escogieron los rangos de concentración comunes en los que estos iones se detectan en aguas naturales de la costa Mediterránea (100-2000 mg/L y 50-500 mg/L para Cl^- y SO_4^{2-} , respectivamente).

El diseño experimental es una técnica estadística que permite identificar y cuantificar las causas de un efecto dentro de un estudio experimental. En un diseño experimental se manipulan deliberadamente una o más variables vinculadas a las causas para medir el efecto que tienen sobre otra variable de interés. Este diseño fija una serie de pautas relativas para determinar qué variables hay manipular, de qué manera, cuántas veces hay que repetir el experimento y en qué orden para poder establecer con un grado de confianza predefinido la necesidad de una presunta relación de causa-efecto.

Un diseño experimental factorial permite el estudio simultáneo de los efectos de diversas variables que pueden influir en mismo proceso (factores), pudiendo cuantificarse las interacciones entre las mismas mediante correlaciones obtenidas a partir de las respuestas observadas. En estos experimentos se consideran dos o más factores adoptando distintos valores o niveles que cubren todas las posibles combinaciones. Este tipo de experimentos permite el estudio del efecto de cada factor sobre la variable respuesta, así como el efecto de las interacciones entre factores sobre dicha variable.

Uno de los diseños factoriales más empleados es el compuesto central. En él cada factor se varía en dos niveles que representan de manera aproximada el valor mínimo y máximo de la región de interés. Los factores se suelen estandarizar asignándose el valor +1 al máximo y -1 al mínimo. Un sistema con n factores dará como resultado 2^n experimentos cubriendo todas las combinaciones posibles de los niveles máximo y mínimo. En este diseño se incluyen además $2n$ experimentos correspondientes a los puntos estrella o axiales con el fin de abarcar toda la región experimental. En los puntos estrella uno de los factores suele fijarse como el valor intermedio entre el máximo y el mínimo (0), mientras que el otro factor se varía en dos niveles ($\pm\alpha$), donde $(1 \leq \alpha \leq n^{1/2})$.

Por último, se realizan varios experimentos en el punto central en los que ambos factores se fijan como el valor intermedio entre el máximo y el mínimo (0). Para asegurar la fiabilidad del modelo el ensayo del punto central se suele repetir entre 2 y 5 veces.

A partir de los resultados obtenidos en el diseño compuesto central puede formularse un modelo matemático que represente la respuesta del sistema ante variaciones en las n variables estudiadas; lo que se conoce como superficie de respuesta. Esta superficie de respuesta puede representarse bien mediante correlaciones matemáticas (generalmente polinomios de primer o segundo grado) bien mediante gráficos tridimensionales haciendo uso de herramientas informáticas específicas. Los modelos permiten también conocer las

interacciones entre las variables, el grado de relevancia de las mismas y la adecuación del modelo a los datos experimentales.

Para la evaluación de la influencia de los iones Cl^- y SO_4^{2-} en el proceso de foto-Fenton se empleó un diseño experimental factorial del tipo compuesto central de dos factores (Cl^- y SO_4^{2-}) en dos niveles. Se realizaron once experimentos clasificados en tres tipos:

- a) 4 (2^2), considerando los valores máximo y mínimo de cada factor (± 1)
- b) 4 ($2 \cdot 2$), correspondientes a los puntos estrella ($\alpha = \pm 1.1$) para evitar valores de concentración negativos
- c) 3 repeticiones del punto central (0, 0)

Los valores límite de las sales se establecieron teniendo en cuenta el rango de concentraciones típico encontrado en aguas naturales con el fin de reproducir condiciones cercanas a la realidad. Las concentraciones límite escogidas fueron 100 - 2000 mg/L y 50 - 500 mg/L para Cl^- y SO_4^{2-} , respectivamente. Como variables de respuesta a analizar se fijaron el consumo de H_2O_2 y el t_{30w} requeridos para alcanzar el 50% de la reducción del COD inicial, ya que ambos se consideran parámetros clave en la optimización del proceso de foto-Fenton. Además de representar una gran parte de los costes de inversión y operación, estas variables tienen un gran peso en el impacto ambiental global del proceso de foto-Fenton.

Para el análisis de resultados y la generación de la superficie de respuesta se empleó el programa de estadística Minitab 15[®].

De acuerdo con el diseño experimental compuesto central propuesto, se realizaron once ensayos de degradación de la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton solar variando las concentraciones de Cl^- y SO_4^{2-} . Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los estudios anteriores, las condiciones de operación se fijaron en 200 mg/L de COD_0 (20% proveniente de cada plaguicida), 20 mg/L de Fe^{3+} y 35 °C. En este caso se empleó HNO_3 para realizar el ajuste de pH y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ como sal de hierro con el fin de no añadir iones sulfato al medio de reacción (aportando de manera aproximada unos 150 mg/L de NO_3^-), ya que se ha demostrado que los iones NO_3^- no tienen una influencia significativa sobre el proceso de foto-Fenton (De Laat et al., 2004; Dong et al., 2007). En todos los ensayos se comprobó mediante cromatografía iónica que las concentraciones de Cl^- , SO_4^{2-} y NO_3^- fueran las deseadas. A lo largo de los once experimentos se siguió la evolución del COD, la concentración de las cinco materias activas contenidas en los plaguicidas comerciales y el hierro disuelto y el consumo de H_2O_2 en función del tiempo de iluminación.

Para la correcta interpretación de los resultados las variables de respuesta se evaluaron en dos puntos diferentes del proceso: la eliminación de todas las materias activas (< 1 mg/L) y el 50% de reducción del COD inicial. En la **tabla 3.6** se resumen los ensayos realizados de

acuerdo con el diseño experimental mostrándose la distribución de las concentraciones de Cl^- y SO_4^{2-} y los valores de las variables de respuesta obtenidas en cada caso.

Tabla 3.6 Matriz del diseño experimental compuesto central (dos variables a dos niveles).

Valores de las variables de respuesta (t_{30w} y consumo de H_2O_2)

Exp.		Concentración de aniones		Degradación de las materias activas (< 1 mg/L)		50% mineralización	
		Cl^- (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	t_{30w} (min)	H_2O_2 (mg/L)	t_{30w} (min)	H_2O_2 (mg/L)
1	(1, 1)	2000	500	137	480	244	932.2
2	(1.1, 0)	2100	275	84.4	700	209	1292
3	(1, -1)	2000	50.0	121.2	640	230	1100
4	(0, -1.1)	1050	26.0	90.5	510	202	990
5	(-1, -1)	100	50.0	106.8	460	183.6	908
6	(-1.1, 0)	0	275	114.6	352.3	184.7	608.8
7	(-1, 1)	100	500	167	425	270	840
8	(0, 1.1)	1050	524	140.2	560	235.8	1038.6
9	(0, 0)	1050	275	170	695	277	1346.6
10	(0, 0)	1050	275	180	744	261	1304
11	(0, 0)	1050	275	178.9	727.9	287.4	1248.6

Con estos resultados se construyeron las gráficas de superficie de respuesta con un nivel de confianza del 95% haciendo uso del software Minitab 15[®]. En ellas se representa el efecto simultáneo de la presencia de diferentes concentraciones de Cl^- y SO_4^{2-} sobre el consumo de H_2O_2 (**figura 3.9**) y el tiempo de iluminación (**figura 3.10**) requeridos para lograr la degradación de las materias activas (**figuras 3.9 y 3.10 a**) y el 50% de mineralización (**figuras 3.9 y 3.10 b**). A continuación se comentan las principales conclusiones extraídas a partir de las gráficas de superficie de respuesta obtenidas, analizando en primer lugar el efecto de Cl^- y SO_4^{2-} sobre el consumo de H_2O_2 (**figura 3.9**).

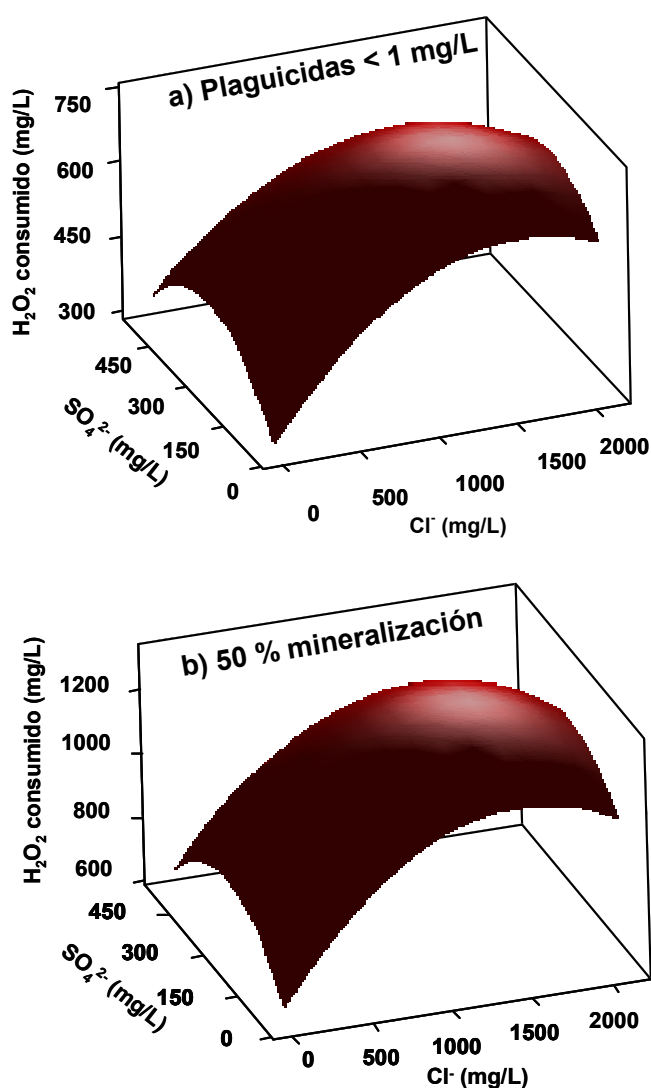


Figura 3.9 Superficie de respuesta del consumo de H_2O_2 en presencia de Cl^- y SO_4^{2-} para conseguir: a) degradación de las materias activas (<1 mg/L), b) 50% mineralización durante la degradación de la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton

Como puede observarse, la presencia de iones SO_4^{2-} en el rango estudiado no afectó de manera significativa al consumo de H_2O_2 requerido para alcanzar la eliminación de todas las materias activas (< 1 mg/L) y el 50% de mineralización. Tan sólo se observó un ligero aumento en el consumo de H_2O_2 (entre el 12 y el 15%) cuando la concentración de SO_4^{2-} presente aumentaba de 0 a 300 mg/L. En presencia de iones SO_4^{2-} y radicales $\cdot\text{OH}$ se produce la generación de radicales $\text{SO}_4^{\cdot-}$ de acuerdo con la reacción 3.18. Estos radicales, menos reactivos que los $\cdot\text{OH}$, pueden a su vez reaccionar con el H_2O_2 presente en el medio (reacciones 3.19 – 3.20) aumentando el consumo global de este reactivo para lograr cierto grado de mineralización ya que en las reacciones mencionadas el H_2O_2 se consume de manera ineficiente, ya que no genera $\cdot\text{OH}$.





No obstante, el consumo de H_2O_2 se redujo de nuevo a medida que la concentración de sulfato en el medio fue mayor (entre 300 y 500 mg/L). Esto se debe a que en presencia de altas concentraciones de SO_4^{2-} se genera una cantidad de radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ suficiente para contribuir a la oxidación de los contaminantes orgánicos, ya que éstas especies poseen también un fuerte carácter oxidante (De Laat et al., 2005).

Sin embargo, la presencia de iones Cl^- causó un efecto más notable sobre el consumo de H_2O_2 , incrementándose hasta un 70% cuando la concentración de Cl^- se varió de 0 a 1200 mg/L. Al igual que los SO_4^{2-} , los iones Cl^- pueden reaccionar con los radicales $\bullet\text{OH}$ generando otros radicales menos reactivos (Cl^{\bullet} y $\text{Cl}_2^{\bullet-}$) como se muestra en las reacciones **3.21** – **3.23** (De Laat et al., 2006). Estos radicales reaccionan también con el H_2O_2 incrementando el consumo global durante el proceso de degradación mediante foto-Fenton según las reacciones **3.24** – **3.25**. El efecto fue más significativo que en caso de los iones SO_4^{2-} ya que además de estar presentes en mayor concentración (entre 100 y 2000 mg/L) hay dos especies consumidoras de H_2O_2 (Cl^{\bullet} y $\text{Cl}_2^{\bullet-}$). No obstante, cuando la concentración de Cl^- fue suficientemente elevada (> 1000 mg/L), el efecto negativo sobre el consumo de H_2O_2 se estabilizó ya que las grandes cantidades de radicales Cl^{\bullet} y $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ generados pueden contribuir a la degradación de compuestos fácilmente oxidables.



Se puede concluir pues que la presencia de iones SO_4^{2-} dentro del intervalo analizado (SO_4^{2-} : 50 – 500 mg/L) no tuvo una influencia significativa sobre el consumo de H_2O_2 mientras que los iones Cl^- en las concentraciones ensayadas (Cl^- : 100 – 2000 mg/L) sí aumentaron el gasto de H_2O_2 de manera notable.

En la **figura 3.10** se muestra la superficie de respuesta correspondiente al efecto de la presencia de Cl^- y SO_4^{2-} sobre el tiempo de iluminación necesario para obtener la degradación de las materias activas (**figura 3.10 a**) o el 50% de mineralización (**figura 3.10 b**).

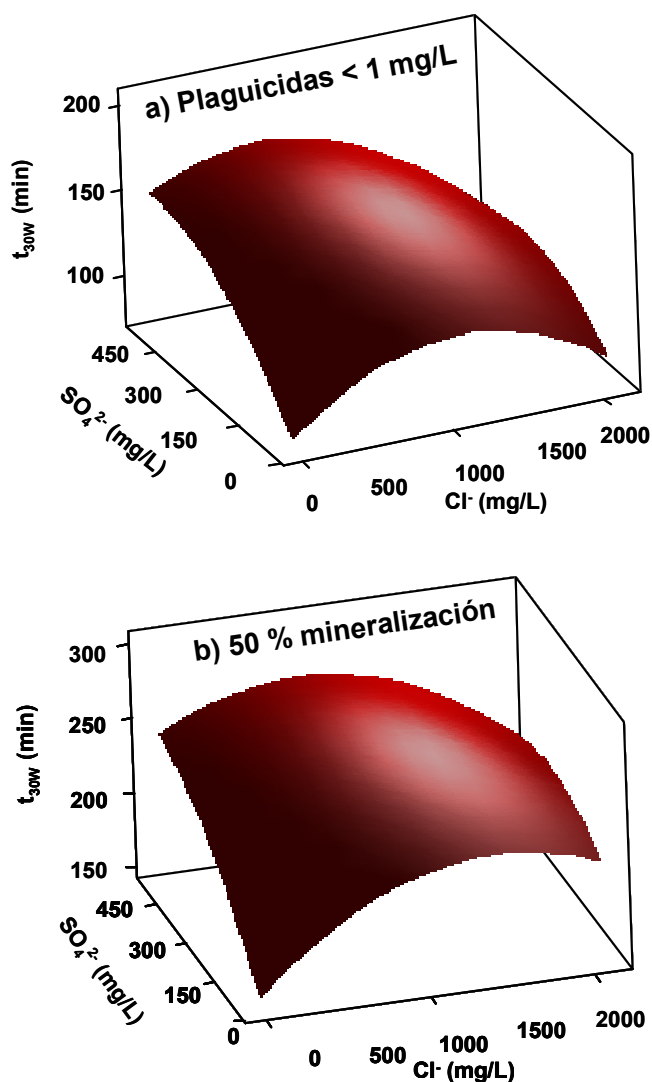


Figura 3.10 Superficie de respuesta del tiempo de iluminación en presencia de Cl^- y SO_4^{2-} para conseguir: a) degradación de las materias activas (<1 mg/L), b) 50% mineralización durante la degradación de la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton

Como puede observarse, el tiempo de tratamiento requerido tanto para eliminar las materias activas como para lograr el 50% de la mineralización de la mezcla aumentó entre el 50 y el 65% a medida que la concentración de sulfato se varió entre 0 y 500 mg/L. La disminución en la velocidad de degradación se justifica mediante la formación de complejos sulfato-férricos de acuerdo con las reacciones 3.26 – 3.27 (De Laat et al., 2005). Dado que estos complejos no reaccionan con los radicales $\cdot OH$ ni son fotoactivos se produce una reducción de la velocidad global de degradación de la materia orgánica. A pesar de que a altas concentraciones de SO_4^{2-} los radicales $SO_4^{\cdot -}$ generados pueden contribuir en cierta medida a la oxidación de los contaminantes orgánicos esta reacción no puede compensar la pérdida de hierro activo en forma de complejos sulfato-férricos. Pese a que la reacción de degradación es más lenta, el H_2O_2 puede seguir reaccionando de manera eficiente ya que el

aumento del tiempo de tratamiento (**figura 3.10**) no va a asociado a un mayor consumo de peróxido de hidrógeno (**figura 3.9**).



El aumento de la concentración Cl^- de 0 a 1200 mg/L también provocó un incremento gradual en el tiempo de iluminación requerido tanto para eliminar las materias activas como para lograr el 50% de la mineralización, aunque más moderado que en el caso de los sulfatos (del 25 y el 50%, respectivamente). Este efecto también se justifica por la menor disposición de radicales $^*\text{OH}$ y por la posible formación de complejos cloro-férricos inactivos. No obstante, cuando la concentración de Cl^- siguió aumentando (de 1000 a 2000 mg/L) el tiempo de tratamiento necesario para eliminar las materias activas descendió progresivamente hasta igualarse con el tiempo empleado en ausencia de Cl^- , mientras que el requerido para lograr el 50% de mineralización se estabilizó. Esto se debe a que si los iones Cl^- están presentes en elevadas concentraciones, tanto los radicales cloro (Cl^* y Cl_2^{*-}) como los generados a partir de la reacción entre éstos y el H_2O_2 (HO_2^* , reacciones **3.24** – **3.25**) pueden también contribuir de manera significativa a la degradación de los compuestos orgánicos ya que poseen un fuerte carácter oxidante ($E_{\text{oSHE}}, \text{Cl}^*/\text{Cl}^- = 2.41 \text{ V}$; $E_{\text{oSHE}}, \text{Cl}_2^{*-}/2\text{Cl}^- = 2.09 \text{ V}$). De esta manera se puede compensar la pérdida de radicales $^*\text{OH}$ en la reacción **3.21** y se consigue que la velocidad de la degradación de la mezcla de plaguicidas no disminuya a pesar de que la concentración de Cl^- aumente, pese a que el consumo de H_2O_2 sea mayor en este caso, como se vio en la **figura 3.9**.

Otro punto a considerar es que algunos complejos cloro-férricos son capaces de generar radicales orgánicos que también pueden participar en la degradación de la materia orgánica. Como se muestra en la reacción **3.28**, los iones Cl^- y Fe^{3+} pueden formar complejos con ligandos unidentados que en presencia de radiación y de compuestos orgánicos absorben fotones generando otras especies de Fe^{2+} y radicales orgánicos capaces de contribuir a la degradación de los contaminantes (Bacardit et al., 2007). Es esta reacción $^*\text{Fe}$ representa el estado fotoexcitado del hierro.



La formación de radicales cloro y de $^*\text{FeCl}_3$ tiene más influencia sobre la degradación de las materias activas ya que estas moléculas son más fácilmente oxidables por radicales menos potentes que los $^*\text{OH}$, mientras que para lograr el 50% de mineralización es necesario eliminar otros intermedios de degradación más resistentes al ataque radicalario.

Destacar que la presencia de elevadas concentraciones de Cl^- moderó el efecto de altas concentraciones de SO_4^{2-} en cuanto a los tiempos de tratamientos (**figura 3.10**).

No obstante, en todo el rango de Cl^- y SO_4^{2-} ensayado las diferencias observadas en los consumos de H_2O_2 fueron más significativas que las encontradas en los valores de los tiempos de iluminación.

3.1.4 Concentración inicial de carbono orgánico disuelto

Uno de los objetivos del estudio fue conocer la influencia de la carga orgánica de partida sobre la eficiencia de operación de la planta ya que muy a menudo las aguas industriales presentan un COD variable.

Para ello se llevaron a cabo ensayos a 20 mg/L de Fe^{2+} y 35 °C a tres valores de COD inicial diferentes: 100, 200 y 500 mg/L (20% proveniente de cada plaguicida comercial). En la **tabla 3.7** se muestran las concentraciones iniciales de cada principio activo contenido en las formulaciones de los plaguicidas comerciales y los tres valores de COD medidos al inicio de los experimentos.

Tabla 3.7 Concentración inicial de los principios activos contenidos en la mezcla de plaguicidas a tres valores de COD inicial

COD ₀ (mg/L)	Oxamilo (mg/L)	Metomilo (mg/L)	Imidacloprid (mg/L)	Dimetoato (mg/L)	Pirimetanil (mg/L)
107	42	10	8.5	15	19
230	85	22	21	32	47
550	210	48	48	70	82

En la **figura 3.11** se resumen los resultados de mineralización y degradación de las cinco materias activas en función del tiempo de tratamiento y en la **tabla 3.8** se muestran los datos de tiempo de tratamiento y consumo de H_2O_2 requeridos tanto para conseguir la degradación total de las materias activas como para alcanzar el 50% de mineralización en los ensayos de foto-Fenton a los diferentes valores de COD inicial.

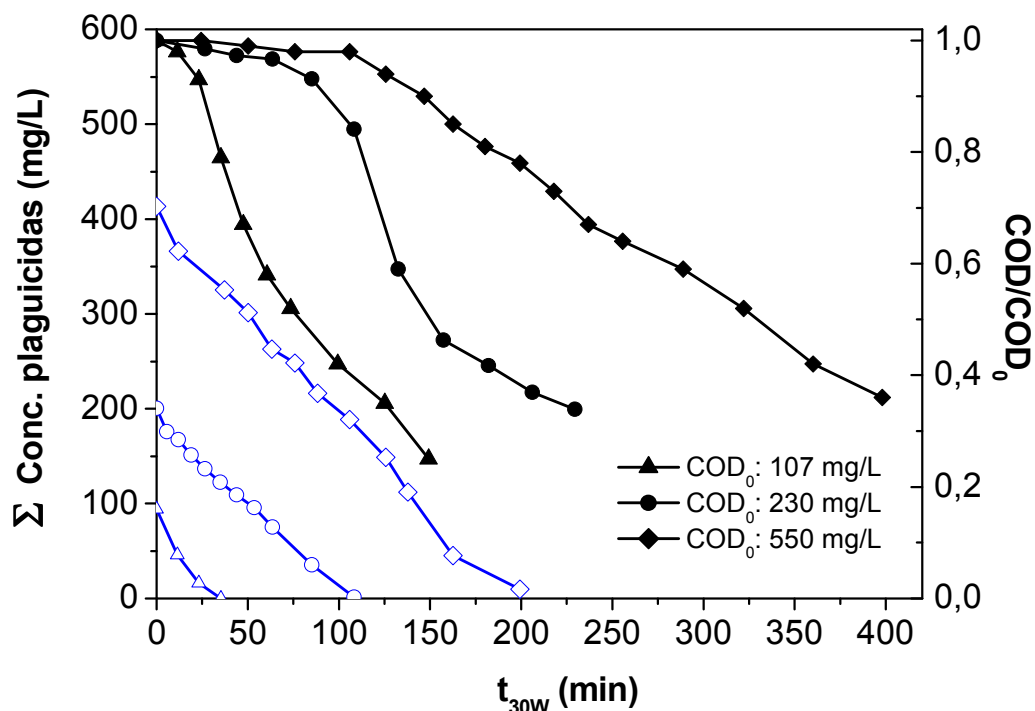


Figura 3.11 Mineralización y eliminación de la suma de las materias activas mediante foto-Fenton a diferentes valores de COD inicial (20 mg/L Fe^{2+} , 35 °C)

Tabla 3.8 Consumos de H_2O_2 y t_{30W} para la eliminación de las materias activas y el 50% de mineralización durante la degradación de la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton a diferentes valores de COD inicial (20 mg/L Fe^{2+} , 35 °C)

COD ₀ (mg/L)	Degradación de las materias activas			50% mineralización	
	t _{30W} (min)	H ₂ O ₂ (mM)	Mineralización (%)	t _{30W} (min)	H ₂ O ₂ (mM)
107	35	9	30	63	24
230	72	23	29	120	33
550	188	38	29	285	52

El tiempo de tratamiento y el consumo de H_2O_2 requeridos para lograr un determinado grado de mineralización aumentaron a medida que el COD inicial fue mayor, ya que al incrementar la carga orgánica se requirió de una cantidad superior de radicales hidroxilo para degradar los contaminantes, y por tanto el tiempo de tratamiento también se prolongó.

No obstante, todas las materias activas contenidas en los plaguicidas comerciales se eliminaron por completo tras alcanzarse un grado de mineralización de entre el 29 y el 30% y con la misma velocidad de degradación (cinética de orden cero) en todos los casos, lo que indica que el mecanismo de la reacción no depende de la carga orgánica inicial en el intervalo ensayado. Por ello, el tiempo de iluminación necesario para alcanzar el 50% de mineralización de la mezcla resultó ser proporcional al valor inicial del COD (63, 120 y 285 minutos para los ensayos a 107, 230 y 550 mg/L de COD₀ respectivamente).

Cabe destacar que la cantidad de H₂O₂ empleada para mineralizar la carga orgánica fue proporcionalmente menor a medida que era mayor el COD inicial, consumiéndose 13.6, 8.1 y 6.3 mg de H₂O₂ por cada mg de COD mineralizado en los ensayos a 107, 230 y 550 mg/L de COD₀, respectivamente. Por tanto se puede inferir que el H₂O₂ se emplea de manera más eficiente a medida que se trata un COD inicial mayor.

Dado que todos los ensayos se realizaron manteniendo una concentración alta de H₂O₂, la concentración de radicales •OH generados puede considerarse similar en los tres casos y dependiente fundamentalmente de su producción mediante las reacciones **3.1** y **3.3**, siendo la **3.3** la etapa limitante. Esta reacción (**3.3**) depende fundamentalmente de la concentración de Fe, empleándose 20 mg/L en todos los casos.



Sin embargo, cuando se parte de un COD más elevado, el H₂O₂ se emplea de manera más eficiente en la degradación de los contaminantes ya que se generan una mayor cantidad de radicales orgánicos que contribuyen a reducir el consumo de H₂O₂ según el mecanismo de Dorfman (ver reacciones **3.15** – **3.17**).

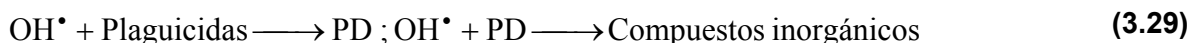
Esta información puede ser de gran utilidad a la hora de dosificar el H₂O₂ en relación al COD inicial en una planta industrial teniendo en cuenta que la dosis debe reducirse a medida que el COD inicial a tratar sea mayor, ya que el proceso funcionará de manera más eficiente en cuanto a consumo de H₂O₂ cuando se parta de una mayor concentración de contaminantes.

En estos ensayos se estudió también la cinética de eliminación de las cinco materias activas contenidas en los plaguicidas comerciales. Como en los estudios anteriores, la degradación de todos los compuestos se ajustó a una cinética de orden cero excepto la del dimetoato que obedeció una de primer orden. En la **tabla 3.9** se muestran los valores de las constantes cinéticas de eliminación de cada compuesto a los diferentes COD iniciales.

Tabla 3.9 Constantes cinéticas y coeficientes de determinación (R^2) correspondientes a la degradación de cada compuesto contenido en la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton a diferentes valores de COD inicial (20 mg/L Fe^{2+} , 35 °C)

	COD ₀ (mg/L)		
	107	230	550
Oxamilo (mg/L·min)	1.24 (R^2 : 0.98)	0.95 (R^2 : 0.99)	1.12 (R^2 : 0.99)
Metomilo (mg/L·min)	0.28 (R^2 : 0.99)	0.23 (R^2 : 0.99)	0.28 (R^2 : 0.99)
Imidacloprid (mg/L·min)	0.33 (R^2 : 0.99)	0.25 (R^2 : 0.99)	0.28 (R^2 : 0.99)
Pirimetanil (mg/L·min)	0.56 (R^2 : 0.99)	0.40 (R^2 : 0.98)	0.43 (R^2 : 0.98)
Dimetoato (min ⁻¹)	0.15 (R^2 : 0.99)	0.051 (R^2 : 0.98)	0.028 (R^2 : 0.98)

La cinética de orden cero implica que la velocidad de reacción no depende de la concentración inicial de los contaminantes sino sólo de la cantidad de radicales $\cdot OH$. Los valores de las constantes cinéticas del oxamilo, metomilo, imidacloprid y pirimetanil fueron similares a las tres concentraciones iniciales (con un 15% de desviación estándar). Este hecho corrobora la cinética propuesta, independiente de la carga orgánica inicial. En el caso del dimetoato, que obedeció una cinética de primer orden, el valor de las constantes cinéticas disminuyó a medida que se partía de una mayor concentración de compuesto. Sin embargo, la velocidad inicial de degradación del dimetoato ($r_0=k \cdot C_0$) se mantuvo en un valor muy similar en los tres casos (16, 18.6 y 15.4 mg/L·min para 107, 230 y 550 mg/L de COD₀, respectivamente). Sólo cuando la concentración de dimetoato iba disminuyendo, la velocidad se fue reduciendo posiblemente porque los productos de degradación (PD) generados en la reacción **3.29** reaccionan más lentamente con los radicales $\cdot OH$ que el resto de las materias activas y sus PD.



Esto indica que cuanto mayor es la carga orgánica inicial, la velocidad de degradación del dimetoato desciende debido a la presencia tanto de los otros cuatro compuestos como de sus productos de degradación.

A continuación se presenta un resumen de las principales conclusiones extraídas del estudio de las variables que intervienen en la degradación de la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton solar y que pueden contribuir a fijar las condiciones operacionales del proceso:

- ✓ La especie de hierro empleada como fuente de catalizador inicial (Fe^{2+} o Fe^{3+}) no es un factor crítico, ya que no afecta a la eficiencia de degradación del proceso.
- ✓ Cuando se trabaja con fotorreactores tubulares con un diámetro de entre 3 y 6 centímetros, 20 mg/L se considera la concentración de hierro más adecuada.
- ✓ La eficiencia de degradación de la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton solar aumenta de manera gradual con la temperatura de operación de 25 a 42 °C. A mayores temperaturas se produce una pérdida significativa del hierro en disolución por precipitación, hecho que reduce la velocidad del proceso global. Se fija pues 35 – 45 °C en el agua como rango óptimo de temperatura de operación y se descarta la necesidad de incluir aislamiento térmico o calefacción en las plantas de tratamiento de aguas residuales del tipo CPC mediante foto-Fenton solar, ya que éstas operan a temperatura ambiente.
- ✓ La presencia de iones Cl^- y SO_4^{2-} en el rango de concentraciones propio de aguas residuales naturales no modifica el tiempo de tratamiento de manera significativa, aunque sí aumenta el consumo de H_2O_2 necesario para alcanzar cierto grado de mineralización.
- ✓ El H_2O_2 debe dosificarse de manera que no limite la velocidad de reacción pero a su vez evitando una dosis excesiva que provoque su uso ineficiente. El uso será más eficiente cuanto mayor sea la concentración de COD.

3.2 Evolución de la toxicidad y de la biodegradabilidad durante la degradación de una mezcla de plaguicidas comerciales mediante foto-Fenton solar

Un correcto diseño del sistema combinado foto-Fenton solar/tratamiento biológico debe tener como objetivo minimizar los costes del proceso global manteniendo la capacidad del sistema para descontaminar el agua de manera efectiva. Una vez estudiadas las condiciones de operación que reducen el tiempo de tratamiento y el consumo de reactivos durante el proceso de foto-Fenton, el factor clave es determinar el grado de mineralización necesario para conseguir que el agua residual, originariamente biorrecalcitrante, mejore sus características de biodegradabilidad pudiendo ser tratada en un proceso biológico.

Por esta razón se estudió la evolución de la toxicidad y la biodegradabilidad de la mezcla de los plaguicidas durante el proceso de foto-Fenton mediante diversas técnicas con el fin de detectar cambios en estos parámetros biológicos facilitando así el diseño del sistema combinado.

Los ensayos de foto-Fenton se realizaron empleando las condiciones de operación más favorables según el estudio anterior (20 mg/L Fe^{2+} , 35 °C) a dos valores de COD inicial (200 y 500 mg/L; 20% proveniente de cada plaguicida comercial) en el fotorreactor piloto descrito en sección 2.5.1

En este caso, el procedimiento experimental durante el proceso de foto-Fenton difirió ligeramente del aplicado en todos los ensayos descritos en la sección 3.1. La dosificación del H_2O_2 se realizó añadiendo pequeñas cantidades del mismo, tomando cada muestra tras la consumición total del reactivo y adicionándose a continuación una nueva dosis. De esta manera todas las muestras analizadas no contenían H_2O_2 y esto asegura por una parte la paralización de la reacción fotocatalítica y por otra evita la posible interferencia del H_2O_2 en los bioensayos realizados y en la medida de DQO.

En cada muestra se evaluó el COD, la DQO, la concentración de plaguicidas y de hierro disuelto, y se seleccionaron algunas para los análisis de toxicidad y biodegradabilidad. En este caso las variables se representaron en función de las dosis de H_2O_2 , ya que en este caso el tiempo de tratamiento es irrelevante por haber periodos en los que no hay H_2O_2 y por tanto el proceso de foto-Fenton se detiene. A lo largo de dichos experimentos se determinó también el estado de oxidación medio de la mezcla (EOM), definido por la ecuación **3.30**, donde el COD viene expresado en mM de C y la DQO en mM de O_2 (Scott y Ollis, 1995).

$$\text{EOM} = \frac{4(\text{COD} - \text{DQO})}{\text{COD}} \quad (3.30)$$

3.2.1 Mezcla de plaguicidas a 200 mg/L de COD

En primer lugar se realizó un ensayo de degradación de la mezcla de plaguicidas a 200 mg/L de COD inicial, 20 mg/L de Fe^{2+} y 35 °C. Se añadieron nueve dosis de H_2O_2 de entre 2 y 6 mM, alcanzándose una mineralización del 75% con un consumo total de 26 mM de H_2O_2 . De esta manera se obtuvieron nueve muestras parcialmente oxidadas, además de la inicial, cuatro de las cuales contenían cantidades variables de alguno de los cinco principios activos contenidos en la mezcla de plaguicidas comerciales (ver **tabla 3.10**). La degradación total de las materias activas se consiguió tras un consumo de H_2O_2 de 13.5 mM y una mineralización del 28%. Este porcentaje de mineralización concuerda con los obtenidos en la sección 3.1., mientras que el consumo de H_2O_2 fue ligeramente inferior al obtenido en los ensayos realizados con una concentración elevada y estable de H_2O_2 . Esto se debe a que en presencia de una concentración alta de H_2O_2 hay un mayor porcentaje que se consume de manera ineficiente en reacciones no útiles como ya se ha comentando en la sección 3.1. En la **figura 3.12** se representa la evolución del COD, la DQO y el EOM en relación al consumo de H_2O_2 a lo largo de todo el ensayo.

Tabla 3.10 COD, DQO y concentración de las materias activas en función del H_2O_2 consumido en las cuatro primeras muestras durante la degradación de la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton (COD_0 : 200 mg/L, 20 mg/L Fe^{2+} , 35 °C)

H_2O_2 cons. (Mm)	COD_0 (mg/L)	DQO (mg/L)	Oxamilo (mg/L)	Metomilo (mg/L)	Imidacloprid (mg/L)	Dimetoato (mg/L)	Pirimetaniil (mg/L)
0	202	444	85	20.2	20.5	32	50
3.5	200	384	24.1	7.7	5.8	3.3	27.3
10	174	283	0.7	0.4	0.1	0.4	2.5
11.8	160	267	0	0	0	0	1
13.5	145	225	0	0	0	0	0

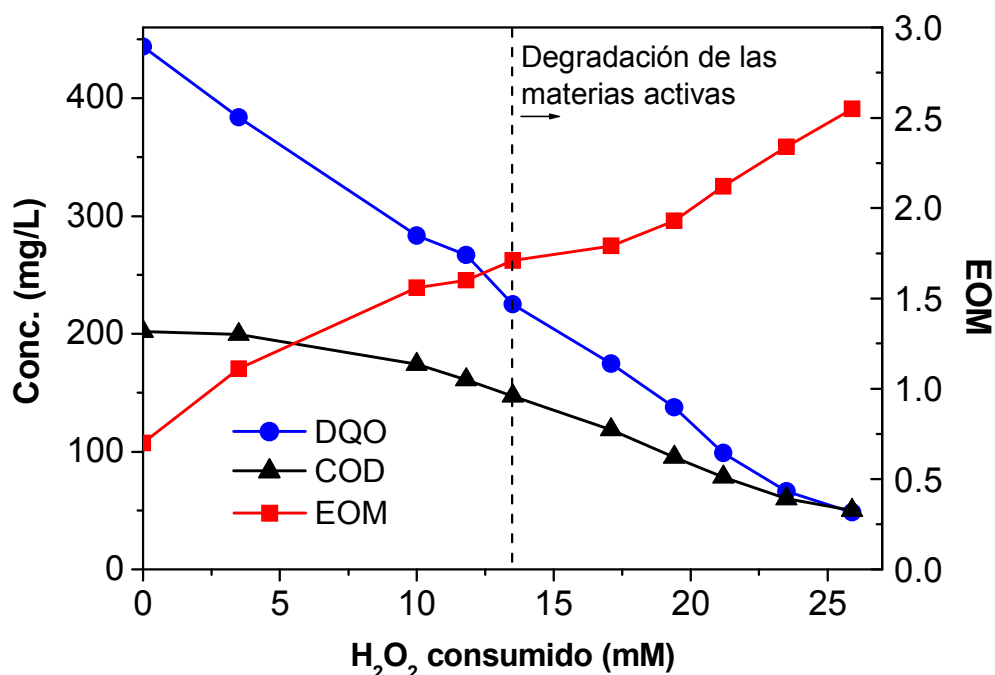


Figura 3.12 Evolución del COD, DQO y EOM durante la degradación de la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton (COD_0 : 200 mg/L, 20 mg/L Fe^{2+} , 35 °C)

Como puede observarse en la **figura 3.12**, el valor del EOM aumentó de manera progresiva a lo largo de todo el ensayo indicando la continua formación de intermedios orgánicos más oxidados que los compuestos originales. Estos cambios en la naturaleza química de la mezcla como consecuencia del proceso de foto-oxidación son indicativos de la capacidad potencial del tratamiento de modificar las características de biodegradabilidad del agua residual.

Con el fin de detectar además cambios en la toxicidad del agua durante el proceso de foto-Fenton, se empleó la bacteria marina *Vibrio fischeri*. En la **figura 3.13** se representa la evolución de la toxicidad de las muestras, tanto sin diluir como diluidas 10 veces, expresada como el porcentaje de inhibición de la emisión de la bioluminiscencia de la bacteria *Vibrio fischeri* tras 30 minutos de exposición con la muestra a analizar.

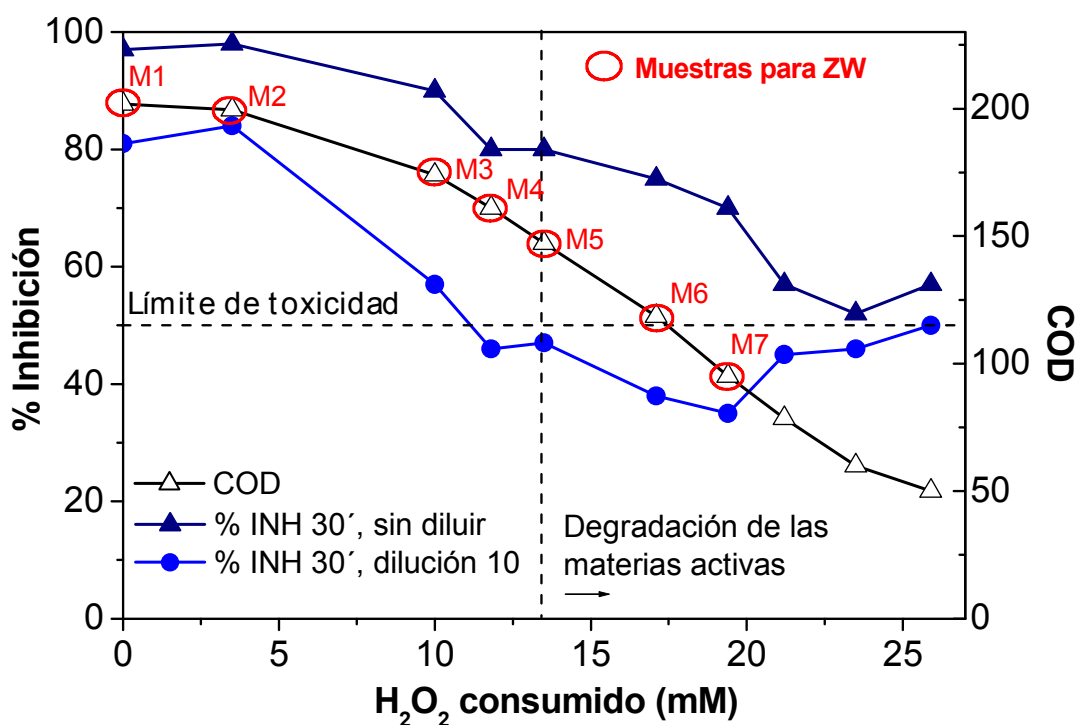


Figura 3.13 Evolución del COD y de la toxicidad (porcentaje de inhibición de la bacteria *Vibrio fischeri* tras 30 minutos de exposición) de muestras parcialmente fototratadas a lo largo del proceso de degradación de la mezcla de plaguicidas (COD₀: 200 mg/L, 20 mg/L Fe²⁺, 35 °C). Se incluyen las muestras seleccionadas para el posterior análisis de biodegradabilidad mediante ZW

La mezcla inicial de plaguicidas presentó una toxicidad muy elevada para la bacteria *Vibrio fischeri*, con porcentajes de inhibición del 97% y 81% para la muestra sin diluir y diluida respectivamente. La evolución de la toxicidad a lo largo del proceso de foto-Fenton siguió una tendencia similar en las dos diluciones, observándose en ambos casos una reducción en el porcentaje de inhibición con respecto al valor inicial. En las muestras diluidas, este porcentaje disminuyó del 81% de la muestra inicial hasta el 50% de la final (correspondiente al 75% de mineralización). No obstante, algunas de las muestras intermedias presentaron valores de toxicidad ligeramente más bajos. Cabe destacar que la bajada más acusada se observó entre la muestra inicial y la M4-M5 (del 80 al 46%), primera muestra tras la completa eliminación de las materias activas contenidas en los plaguicidas comerciales (28% de mineralización, 13.5 mM de H₂O₂ consumido). A partir de ese momento, el porcentaje de inhibición se mantuvo por debajo del 50%. En términos de reducción de toxicidad, el hecho de alargar el tratamiento de foto-Fenton más allá del 28% de mineralización no presentó ventajas significativas. No obstante, para obtener un resultado concluyente en relación a la duración del proceso de foto-Fenton antes de aplicar un tratamiento biológico es necesario llevar a cabo análisis de biodegradabilidad que clarifiquen el momento en que el agua puede ser tratada en un reactor biológico. En este caso, la evaluación del EOM y la toxicidad son estudios complementarios que mejoran el

conocimiento de los cambios provocados en la naturaleza del agua residual a lo largo del proceso fotocatalítico y ayudan a seleccionar las muestras para evaluar biodegradabilidad, que es un método lento y que exige mucha dedicación. Por tanto, es preciso disponer de protocolos rápidos que ayuden a tomar esa decisión.

Antes de proceder al análisis de biodegradabilidad de las muestras fototratadas se realizó un seguimiento de la mezcla inicial de plaguicidas a pH 7 para evaluar una posible reducción del COD por volatilización o cambios en alguna de las materias activas contenidas en las formulaciones comerciales. Para ello la mezcla a 200 mg/L de COD se mantuvo durante 14 días en la oscuridad a pH 7, realizándose un análisis periódico tanto del COD como de la concentración de los cinco principios activos. Tras este periodo, el COD se mantuvo prácticamente estable, reduciéndose sólo un 10% por volatilización de algunos de los excipientes contenidos en los plaguicidas comerciales. La concentración de todas las materias activas permaneció constante excepto la del oxamilo que disminuyó de manera gradual hasta reducirse un 76% de la concentración inicial en los 14 días, quedando una cantidad remanente de 20 mg/L. Se ha demostrado que el oxamilo ($C_7H_{13}N_3O_3S$) sufre una reacción de hidrólisis a pH neutro generando un compuesto de fórmula molecular $C_5H_{10}N_2O_2S$ (metil-2-dimetilamino-N-hidroxi-2-oxoetanimidotoato) y conocido como oximino (Harvey y Han, 1978). Las estructuras químicas tanto del oxamilo como del oximino se muestran en la **figura 3.14**.

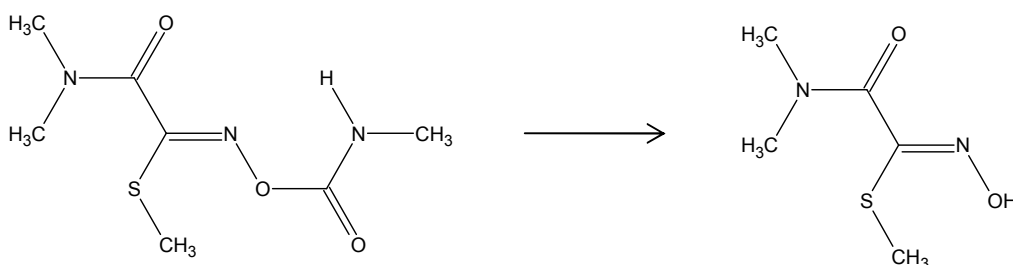


Figura 3.14 Estructuras químicas del oxamilo ($C_7H_{13}N_3O_3S$, izquierda) y del oximino (metil-2-dimetilamino-N-hidroxi-2-oxoetanimidotoato, $C_5H_{10}N_2O_2S$, derecha)

Con el fin de estudiar la conversión del oxamilo en esta sustancia y evaluar la influencia del pH de la disolución se realizaron dos ensayos en el laboratorio empleando la formulación comercial Vydate® (10% oxamilo) a un COD inicial de 100 mg/L y a dos valores de pH (3 y 7). Para ello, se prepararon dos disoluciones de 250 mL conteniendo aproximadamente 200 mg/L de oxamilo y se mantuvieron en la oscuridad durante 20 días realizando un seguimiento periódico del COD y de las concentraciones de oxamilo y de su producto de hidrólisis mediante HPLC-UV/DAD, ya que también se dispone de estándar analítico de esta sustancia. En la **figura 3.15** se muestra la evolución de la concentración de ambos compuestos expresada en mg/L a los dos valores de pH.

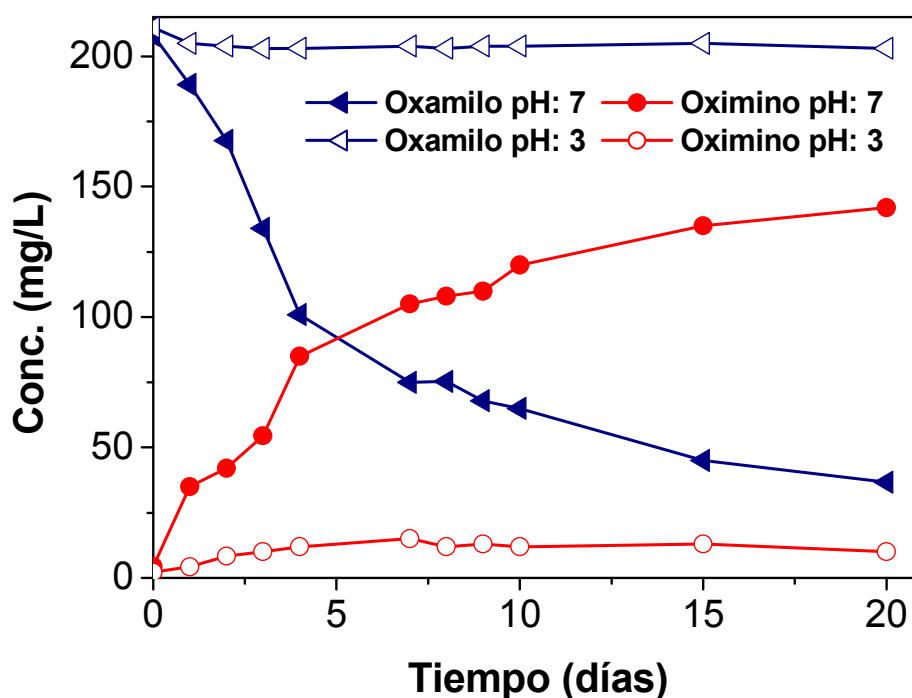


Figura 3.15 Evolución de las concentraciones de oxamilo y oximino expresadas en mg/L durante dos ensayos de hidrólisis a pH 3 y pH 7 (C_0 oxamilo: 200 mg/L)

A pH 3 la concentración de oxamilo permaneció prácticamente constante, apareciendo una pequeña cantidad de oximino tras el primer día (10 mg/L) que se mantuvo durante todo en el ensayo. Por el contrario, a pH 7 se observó una reducción progresiva de la concentración de oxamilo a medida que aumentaba la de oximino, hasta alcanzar una conversión del 83% de la cantidad inicial. Se comprobó que esta reacción de hidrólisis es equimolar, ya que la desaparición del oxamilo estaba en consonancia con la formación del oximino en términos molares, manteniéndose en todo momento una cantidad total de aproximadamente 1 mM, correspondiente a la concentración inicial de oxamilo (200 mg/L). En la **figura 3.16** se muestra un cromatograma correspondiente a la disolución de Vydate® a pH 7 tras 3 días de ensayo en el que pueden observarse los picos correspondientes al oxamilo y al oximino, incluyéndose los espectros de absorción de ambos compuestos.

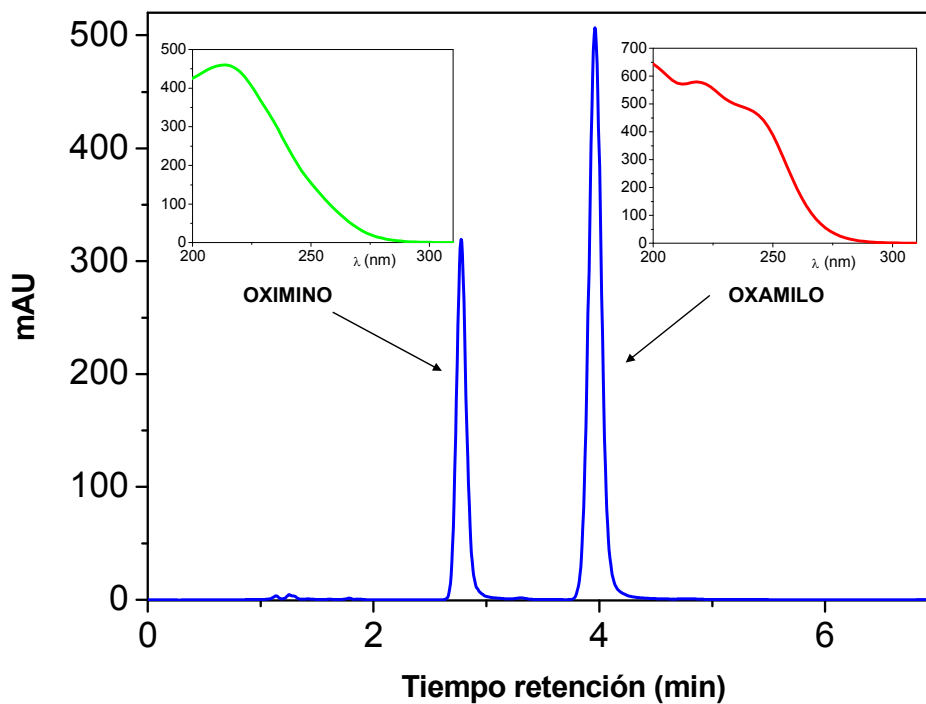


Figura 3.16 Cromatograma y espectros de absorción del oxamilo y el oximino tras tres días de hidrólisis a pH: 7

El análisis de la biodegradabilidad de las siete muestras M1-M7 (marcadas en la **figura 3.13**) empleando el método de ZW se muestra en la **figura 3.17**. Se incluyó también una disolución de glucosa de 150 mg/L de COD como referencia para asegurar el buen estado de los fangos activos empleados en los ensayos. En la **tabla 3.11** se resumen los resultados de biodegradabilidad obtenidos en el ensayo de ZW.

Tabla 3.11 Análisis de biodegradabilidad (ZW) de las muestras parcialmente fototratadas (COD₀: 200 mg/L, 20 mg/L Fe²⁺, 35 °C)

Muestra (COD ₀ , mg/L)	% BIODEGRAD. (días)	COD residual (mg/L)	BIODEGRAD.
M1 (202)	60% (28 días)	75	No biodegradable
M2 (200)	65% (28 días)	67	No biodegradable
M3 (174)	70% (9 días)	42	Biodegradable
M4 (160)	70% (9 días)	33	Biodegradable
M5 (145)	80% (9 días)	25	Biodegradable
M6 (119)	80% (9 días)	20	Biodegradable
M7 (95)	80% (9 días)	14	Biodegradable
REF (150)	80% (3 días)	8	Biodegradable

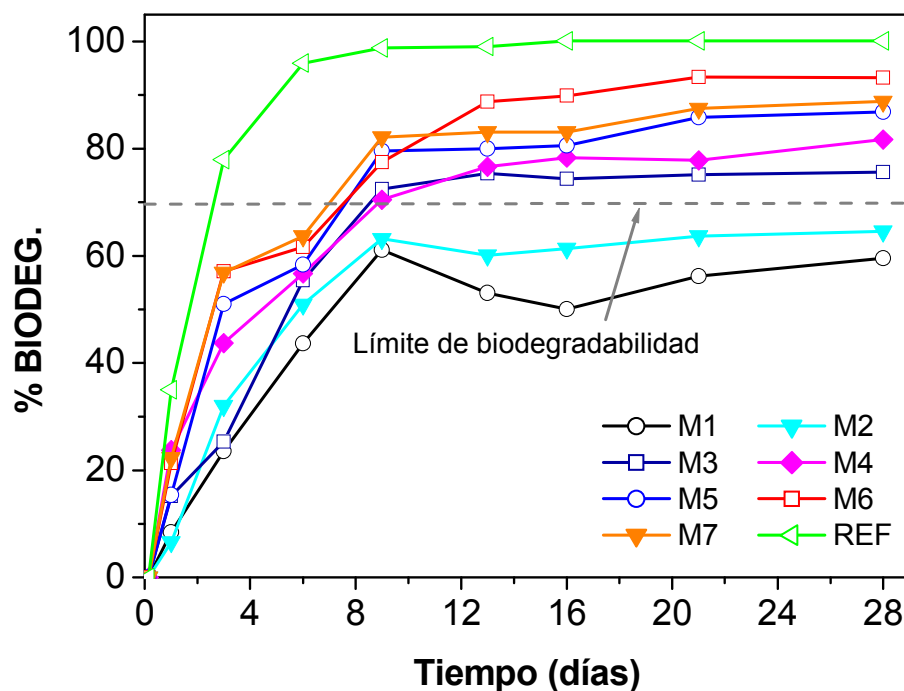


Figura 3.17 Análisis de biodegradabilidad (ZW) de muestras parcialmente fototratadas (marcadas en la **figura 3.13**, COD_0 : 200 mg/L, 20 mg/L Fe^{2+} , 35 °C)

Las dos primeras muestras, que contenían cantidades sustanciales de los cinco principios activos (ver **tabla 3.10**), no lograron alcanzar el 70% de biodegradabilidad tras los 28 días del ensayo, mientras que todas las demás alcanzaron la biodegradabilidad en menos de 10 días. Este aumento progresivo de la biodegradabilidad a medida que se avanza el tratamiento de foto-Fenton está en consonancia con el incremento gradual del EOM y con la bajada de toxicidad como consecuencia de la formación de intermedios de degradación más oxidados que las sustancias iniciales.

La concentración de cada uno de los cinco compuestos y del oximino se midió durante los 28 días del ensayo en las dos primeras muestras, ya que en las otras dos las cantidades presentes eran muy bajas (ver **figura 3.18**).

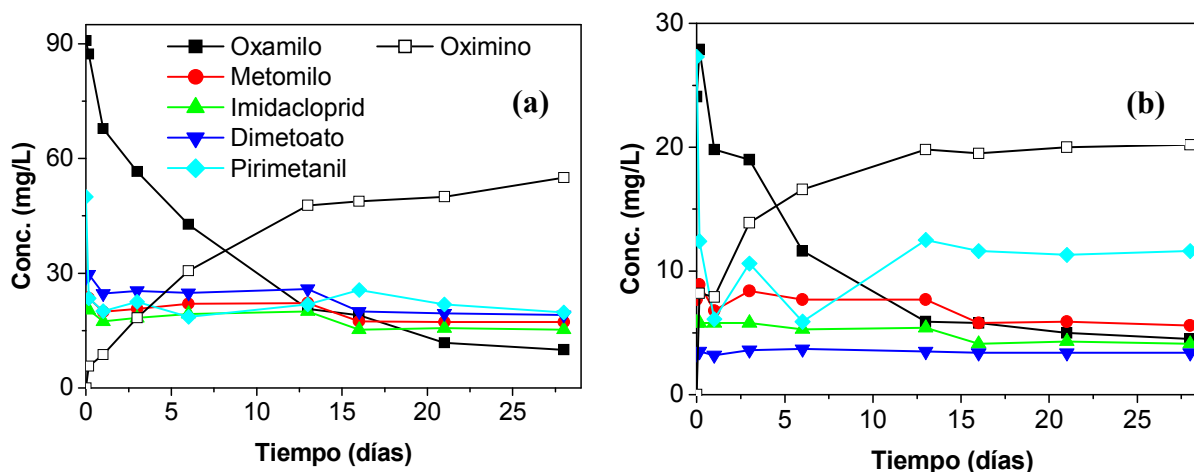


Figura 3.18 Evolución de los cinco principios activos y del oximino en M1 (a) y M2 (b) durante el análisis de biodegradabilidad de ZW

En ambos casos, las concentraciones de metomilo, imidacloprid y dimetoato permanecieron constantes durante los 28 días del ensayo, demostrándose que estos compuestos no pueden ser biodegradados. Sin embargo, las concentraciones de oxamilo y pirimetanil disminuyeron de manera drástica durante el estudio. El oxamilo sufrió una bajada progresiva acorde con la formación del oximino, hasta reducirse un 85% de la concentración inicial. Por otro lado, la concentración de pirimetanil disminuyó abruptamente tras 3 horas de contacto de las muestras con el fango activo, indicando una posible adsorción del compuesto en la biomasa, ya que al haber alcanzado el equilibrio de adsorción, no evolucionó más. Una vez terminado el ensayo se procedió a la extracción de la biomasa de M1 con acetonitrilo en una proporción 1:1 para comprobar la posible adsorción del pirimetanil en la misma. El análisis del extracto corroboró la presencia de pirimetanil en el fango activo detectándose en una cantidad correspondiente a la pérdida de pirimetanil en la disolución acuosa. Queda pues demostrado que tanto los cinco compuestos contenidos en las formulaciones comerciales como el compuesto generado a partir del oxamilo a pH neutro no son biodegradables.

A pesar de que según el método de ZW la M2 se considera no biodegradable, los resultados obtenidos se encuentran cerca del límite de biodegradabilidad establecido (65% de biodegradabilidad en 8 días). Dado que los reactores biológicos presentan una eficiencia de degradación más elevada que el fango activo empleado en el ZW, desde un punto de vista práctico la M2 podría ser biodegradada en un tratamiento biológico convencional. No obstante, se ha demostrado que la biomasa no es capaz de eliminar las cantidades remanentes de los principios activos, por lo que el efluente presentaría un valor de COD reducido (sólo un 17% del COD inicial proviene de los cinco principios activos), pero aún contendría sustancias contaminantes recalcitrantes. De la misma forma, M3 y M4 también pueden considerarse biodegradables, pero también producirían un efluente que todavía

contiene plaguicidas. Para asegurar un correcto funcionamiento del sistema combinado el proceso de foto-Fenton debe extenderse hasta conseguir la eliminación completa de las materias activas contenidas en las formulaciones comerciales (M5, 28% de mineralización, 13.5 mM de H₂O₂ consumido) antes de aplicar un tratamiento biológico.

3.2.2 Mezcla de plaguicidas de 500 mg/L de COD

Para corroborar estos resultados se realizó un estudio similar partiendo de la mezcla de plaguicidas comerciales a un COD inicial de 500 mg/L (20% proveniente de cada uno) manteniendo las condiciones de operación del proceso de foto-Fenton (20 mg/L Fe²⁺, 35 °C). De esta manera se pretendía comprobar si la generación de una mayor concentración de intermedios de degradación podía tener algún efecto sobre la evolución de la toxicidad y la biodegradabilidad del agua a lo largo del proceso oxidativo.

Otro de los objetivos fue variar la concentración de contaminantes para asegurar la robustez del sistema combinado en caso de variaciones en la carga orgánica de entrada.

En este caso se añadieron catorce dosis de H₂O₂ de entre 2 y 6 mM, alcanzándose una mineralización del 68% con un consumo total de 48 mM de H₂O₂. Se obtuvieron quince muestras parcialmente oxidadas, siete de las cuales contenían diferentes cantidades de principios activos como se muestra en la **tabla 3.12**. La degradación total de las materias activas se consiguió tras un consumo de H₂O₂ de 23 mM y una mineralización del 31%.

En la **figura 3.19** se representa la evolución del COD, la DQO y el EOM en relación al consumo de H₂O₂ a lo largo de todo el ensayo.

Tabla 3.12 COD, DQO y concentración de las materias activas en función del H₂O₂ consumido en las primeras ocho muestras durante la degradación de la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton solar (COD₀: 500 mg/L, 20 mg/L Fe²⁺, 35 °C)

H ₂ O ₂ (mM)	COD ₀ (mg/L)	DQO (mg/L)	Oxamilo (mg/L)	Metomilo (mg/L)	Imidacloprid (mg/L)	Dimetoato (mg/L)	Pirimetaniil (mg/L)
0	510	1447.2	211.7	47.4	44.7	63	85
1.5	508	1253.7	189.1	41.4	38.2	42.6	81.3
4.4	508	1098	127	19.8	24.1	13.4	68.1
6.8	490	1030	76.6	7.5	14.7	1.7	54.5
9.1	474	950	39.4	2.7	7.4	0	38.8
15.0	430	890	5.8	0.4	0.8	0	15.7
18.5	395	810	1.8	0	0.1	0	7
23	345	765	0	0	0	0	0

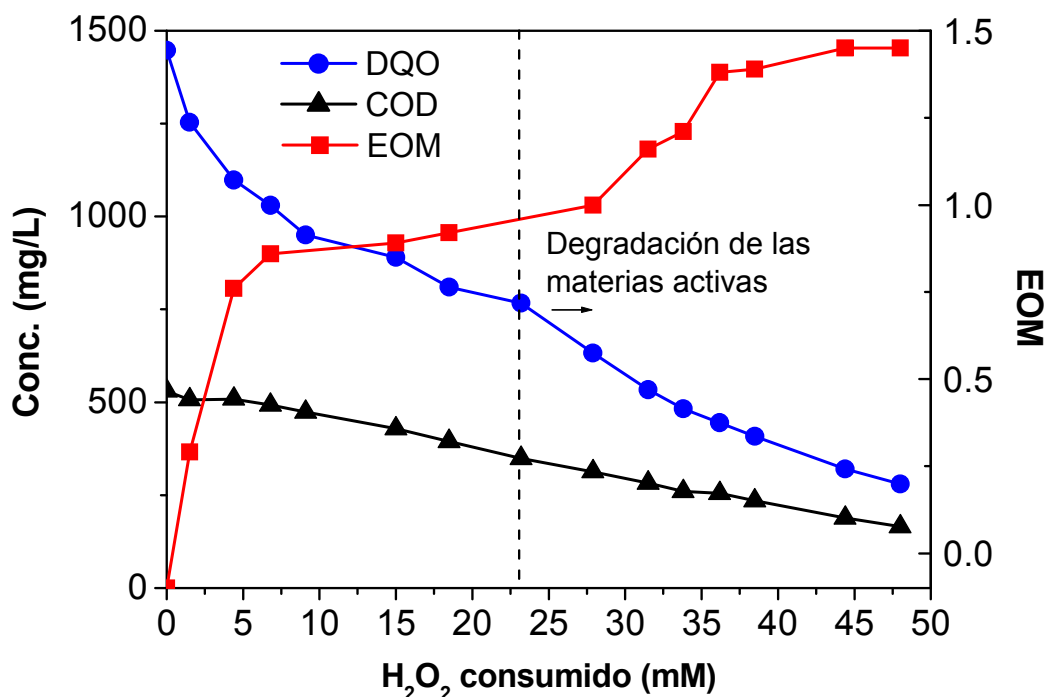


Figura 3.19 Evolución del COD, DQO y EOM durante la degradación de la mezcla de plaguicidas mediante foto-Fenton (COD_0 : 500 mg/L, 20 mg/L de Fe^{2+} , 35 °C)

Los resultados obtenidos fueron similares al caso anterior, observándose también un aumento progresivo del EOM como consecuencia de la continua formación de intermedios orgánicos más oxidados que los compuestos originales.

En este estudio la evolución de la toxicidad aguda durante el proceso de degradación se evaluó empleando tanto la bacteria marina *Vibrio fischeri* como respirometría con fangos activos procedentes de una EDAR convencional. Esta última metodología se acerca más a la realidad ya que reproduce la toxicidad que provocaría en los fangos activos de una EDAR la entrada de diferentes tipos de aguas residuales industriales. En la **figura 3.20** se representa la evolución de la toxicidad de las muestras fototratadas empleando ambas técnicas. En el caso de *Vibrio fischeri* la toxicidad viene expresada como el porcentaje de inhibición de la luminiscencia de la bacteria en presencia de las muestras tras 30 minutos de exposición, mientras que en respirometría se expresa como el porcentaje de inhibición de la respiración de la biomasa cuando se pone en contacto con las muestras.

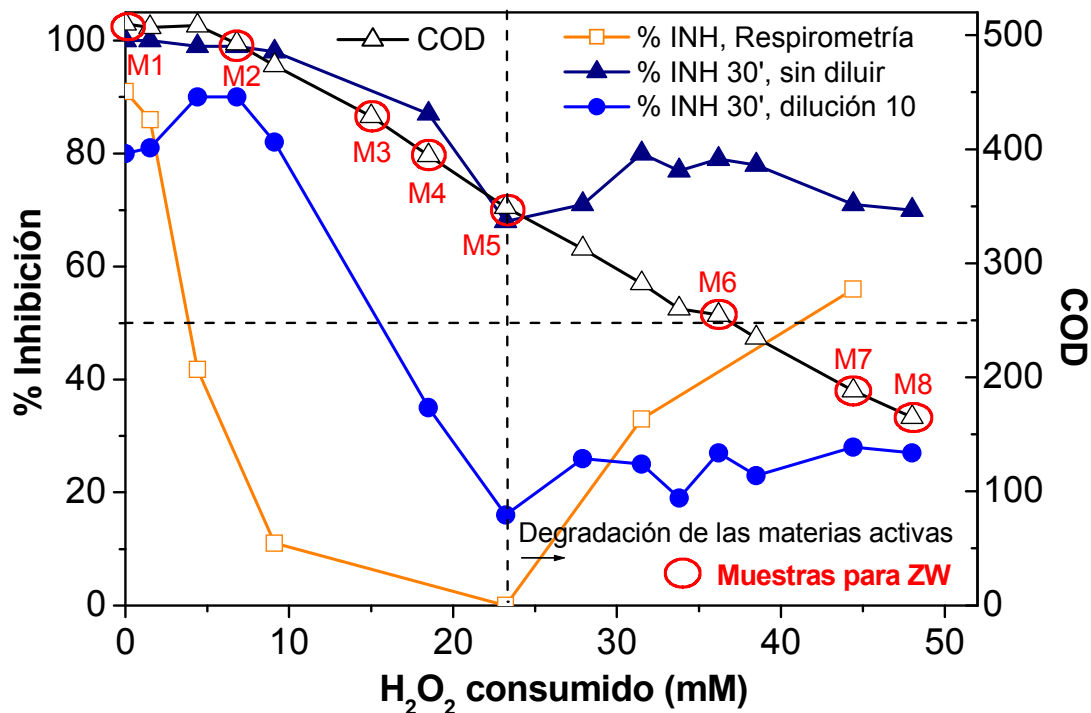


Figura 3.20 Evolución del COD y de la toxicidad (porcentaje de inhibición de la bacteria *Vibrio fischeri* tras 30 minutos de exposición y de fangos activos mediante respirometría) de muestras parcialmente fototratadas a lo largo del proceso de degradación de la mezcla de plaguicidas (COD₀: 500 mg/L, 20 mg/L de Fe²⁺, 35 °C). Se incluyen las muestras seleccionadas para el posterior análisis de biodegradabilidad mediante ZW

La mezcla inicial de plaguicidas presentó una toxicidad muy elevada tanto para la bacteria *Vibrio fischeri* como para los fangos activos, con porcentajes de inhibición del 100% y 91%, respectivamente. En ambos casos se observó una tendencia similar en la evolución de la toxicidad aunque los porcentajes de inhibición obtenidos para *Vibrio fischeri* fueron sustancialmente mayores que para la biomasa, ya que esta bacteria es más sensible que la población microbiana contenida en un fango activo. La toxicidad de las muestras disminuyó de manera significativa desde el inicio del tratamiento hasta la eliminación de las materias activas (23 mM de H₂O₂ consumido, COD: 345 mg/L), manteniéndose después constante en el caso de *Vibrio fischeri* y aumentando en el caso de la respirometría. En las muestras sin dilución el porcentaje de inhibición de la bacteria disminuyó del 100% inicial hasta el 70% de la primera muestra libre de principios activos, mientras que la reducción observada en las muestras diluidas 10 veces en el mismo intervalo fue del 70 al 20%. Según estos resultados, el tratamiento de foto-Fenton es capaz de reducir de manera considerable la toxicidad de la mezcla de plaguicidas comerciales pero la extensión del proceso más allá de la degradación de las materias activas no reporta ningún beneficio en términos de reducción de la toxicidad pudiendo incluso aumentar el porcentaje de inhibición. Este aumento puede relacionarse con la presencia de algunos intermedios de degradación que presentan elevada toxicidad. No obstante, ahondar en esta cuestión requeriría de un estudio detallado empleando

herramientas analíticas sofisticadas que permitieran relacionar los aumentos de toxicidad con la aparición de determinados productos de degradación. A esto hay que sumarle la complejidad de la mezcla ya que al tratarse de plaguicidas comerciales habría que considerar no sólo las materias activas sino los excipientes contenidos en los mismos. Dado que los análisis realizados proporcionaron información suficiente que fue complementada con los ensayos de biodegradabilidad, no se estudió la formación de intermedios de degradación.

A partir de la evolución del EOM y los ensayos de toxicidad se escogieron ocho muestras a lo largo del tratamiento (marcadas en la **figura 3.20**) para el análisis de biodegradabilidad, cuatro de las cuales contenían diferentes concentraciones de materias activas. En la **tabla 3.13** y en la **figura 3.21** se resumen los resultados de biodegradabilidad obtenidos a través de las medidas de COD a lo largo de todo el ensayo.

Tabla 3.13 Análisis de biodegradabilidad (ZW) de las muestras parcialmente fototratadas (COD₀: 500 mg/L, 20 mg/L de Fe²⁺, 35 °C)

Muestra (COD ₀ , mg/L)	% BIODEGRAD. (días)	COD residual (mg/L)	BIODEGRAD.
M1 (510)	48% (28 días)	260	No biodegradable
M2 (490)	68% (28 días)	155	No biodegradable
M3 (430)	70% (17 días)	120	Biodegradable
M4 (395)	80% (14 días)	80	Biodegradable
M5 (345)	80% (6 días)	52	Biodegradable
M6 (285)	92% (9 días)	30	Biodegradable
M7 (190)	96% (9 días)	10	Biodegradable
M8 (165)	97% (9 días)	8	Biodegradable
REF (400)	99% (9 días)	8	Biodegradable

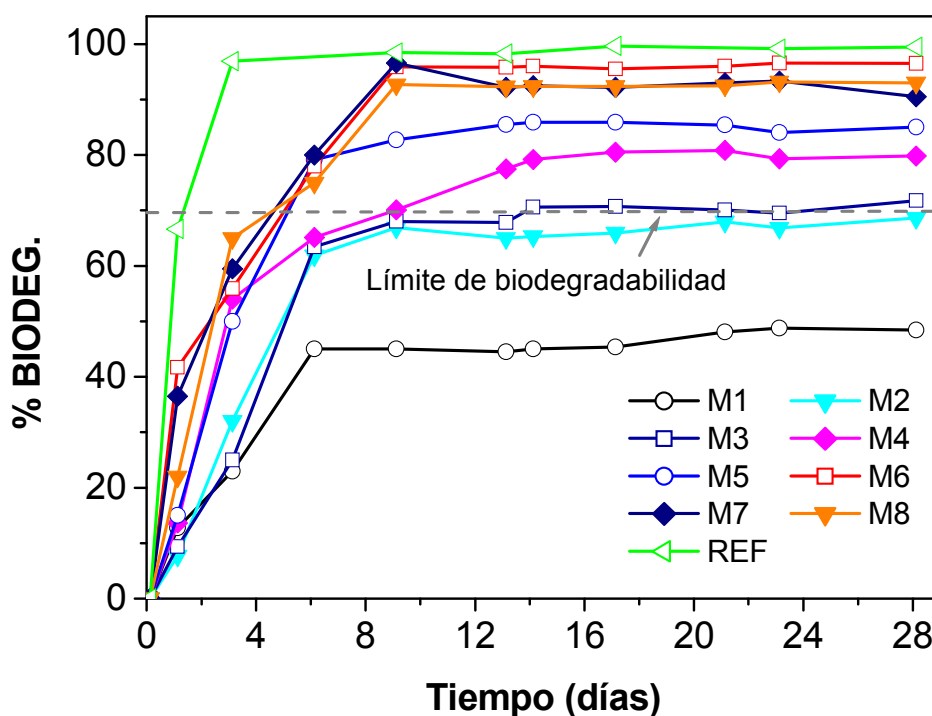


Figura 3.21 Análisis de biodegradabilidad (ZW) de muestras parcialmente fototratadas (marcadas en la **figura 3.20**, COD₀: 500 mg/L, 20 mg/L de Fe²⁺, 35 °C)

Los resultados obtenidos fueron muy similares a los obtenidos con un COD de 200 mg/L. Las dos primeras muestras, que contenían concentraciones elevadas de los cinco principios activos (ver **tabla 3.12**), no lograron alcanzar el 70% de biodegradabilidad tras los 28 días del ensayo, mientras que todas las demás resultaron ser biodegradables. No obstante, M3 y M4 requirieron de un mayor tiempo para conseguir la biodegradabilidad que el resto de las muestras (al menos 9 días). Durante todo el proceso se observó un aumento progresivo de la biodegradabilidad a medida que se extendía el grado de mineralización siendo éste más evidente a partir de la completa eliminación de las materias activas contenidas en los plaguicidas (M5, 31% mineralización, 23 mM de H₂O₂ consumido). La concentración de las sustancias activas también se siguió durante los 28 días del ensayo en las tres primeras muestras y se observó el mismo efecto que en el caso anterior. Las concentraciones de metomilo, imidacloprid y dimetoato permanecieron constantes, mientras que las del oxamilo y el pirimetanil disminuyeron significativamente. Se detectó el oximino en proporciones estequiométricas y tras la finalización del ensayo se encontraron cantidades importantes de pirimetanil adsorbido en la biomasa, corroborándose de nuevo que los cinco compuestos contenidos en las formulaciones comerciales no son biodegradables. Ya que el principal objetivo es eliminar las sustancias contaminantes no biodegradables, el proceso de foto-Fenton debe extenderse hasta conseguir la eliminación de las materias activas contenidas en los plaguicidas antes de aplicar un tratamiento biológico.

Las principales conclusiones extraídas de este estudio se resumen a continuación:

- ✓ El proceso de foto-Fenton puede emplearse como pretratamiento capaz de reducir la toxicidad y aumentar la biodegradabilidad de un agua contaminada con una mezcla de cinco plaguicidas comerciales en un rango de entre 200 y 500 mg/L de COD inicial.
- ✓ El planteamiento adecuado para el tratamiento de las aguas contaminadas con plaguicidas comerciales sería la aplicación de un proceso de foto-Fenton hasta conseguir la completa degradación de las materias activas, seguido de un biotratamiento.

3.3 Combinación de foto-Fenton solar y tratamiento biológico a escala piloto

El siguiente paso en el diseño del tratamiento fue el estudio de la eficiencia del sistema combinado a escala piloto. Teniendo en cuenta las características del agua residual y los estudios de toxicidad y biodegradabilidad realizados, la estrategia de tratamiento más adecuada consiste en aplicar un proceso de foto-Fenton hasta la completa eliminación de las materias activas contenidas en los plaguicidas, seguido de un biotratamiento. No obstante, se estudió también la descontaminación del agua residual mediante la combinación en sentido contrario al anteriormente expuesto. Es decir, primero el proceso biológico aeróbico seguido de un postratamiento de foto-Fenton utilizando los mismos dispositivos experimentales. En los dos casos se empleó la mezcla de los cinco plaguicidas comerciales con una concentración de COD inicial de aproximadamente 500 mg/L (20% proveniente de cada uno), y el fotorreactor (CPC) y el biorreactor (IBR) instalados en la PSA, ambos a escala piloto.

3.3.1 Combinación de foto-Fenton solar y tratamiento biológico

Antes de llevar a cabo la combinación, el IBR se adaptó de manera gradual al efluente foto-tratado durante un periodo de dos meses tal y como se describe en la sección 2.5.2. Para ello se empleó una mezcla de un influente de EDAR simulado con el efluente de foto-Fenton. Esta operación se repitió varias veces aumentando de manera progresiva la cantidad de agua proveniente del foto-tratamiento desde el 20 hasta el 100%. Durante este periodo, se comprobó la correcta actividad de la biomasa mediante el seguimiento del COD, las concentraciones de N-NH_4^+ y N-NO_3^- , la concentración de sólidos totales, el pH y el oxígeno disuelto.

Una vez adaptada la biomasa a efluentes complejos, se procedió a ensayar la primera alternativa de tratamiento (foto-Fenton/oxidación biológica). En este caso se partió de un COD de 480 mg/L conteniendo unas concentraciones de oxamilo, metomilo, imidacloprid,

dimetoato y pirimetanil de 180, 45, 43, 68 y 80 mg/L, respectivamente. El proceso de foto-Fenton (20 mg/L Fe^{2+} , 35 °C) se extendió un poco más allá de la completa eliminación de las materias activas (33% de mineralización del COD) para asegurar el correcto funcionamiento del sistema biológico posterior. En este caso el COD se redujo un 37.5%, requiriéndose para ello 26.5 mM de H_2O_2 y 248 minutos de tiempo de iluminación. Previo al tratamiento biológico, se procedió al ajuste de pH del efluente del reactor de foto-Fenton (COD: 300 mg/L) hasta un valor de 7, eliminándose por precipitación la mayor parte del hierro disuelto y quedando en disolución sólo 5 mg/L. Dado que el contenido de N-NH_4^+ del efluente era sólo de 7.5 mg/L, se añadieron 50 mg/L de nitrógeno en forma de NH_4Cl con el fin de mantener la relación adecuada C:N (100:20). El IBR se operó en modo discontinuo durante tres días, siguiéndose en este periodo la evolución del COD y de la concentración de N-NH_4^+ y N-NO_3^- . El COD disminuyó de manera gradual hasta alcanzar un valor final de 28 mg/L, lográndose una degradación del 90.6% del COD de entrada al IBR. Se puede observar que estos resultados son más favorables que los obtenidos en el ensayo de biodegradabilidad de ZW (ver sección 3.2) ya que se alcanzó un mayor porcentaje de degradación en menos tiempo de tratamiento mostrándose que el biorreactor presenta una mayor eficiencia de degradación que el ensayo en el laboratorio.

En la **figura 3.22** se muestra un resumen de la reducción del COD obtenida en el sistema combinado, incluyéndose también la degradación de las materias activas y el consumo de H_2O_2 durante el proceso de foto-Fenton y las concentraciones de N-NH_4^+ y N-NO_3^- en el tratamiento biológico. La disminución progresiva de la concentración de N-NH_4^+ y la aparición de N-NO_3^- demuestran que el proceso de nitrificación se llevó a cabo correctamente. La eficiencia del sistema combinado en términos de reducción del COD fue del 94%, 37.5% correspondiente al proceso de foto-Fenton y 56.5% al tratamiento biológico.

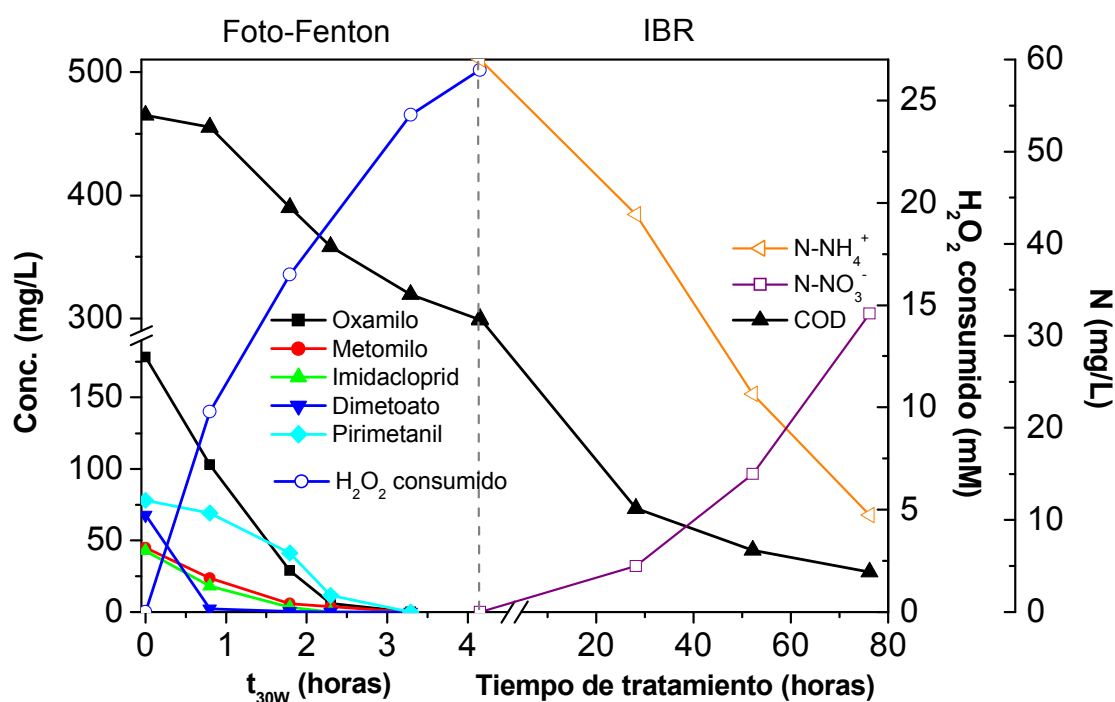


Figura 3.22 Mineralización de la mezcla de plaguicidas mediante el sistema combinado foto-Fenton/IBR (COD₀: 480 mg/L). Se incluye la degradación de las materias activas y consumo de H₂O₂ durante el proceso de foto-Fenton y la concentración de N-NH₄⁺ y N-NO₃⁻ durante el tratamiento biológico

3.3.2 Combinación de tratamiento biológico y foto-Fenton solar

A pesar de que dada la naturaleza del agua a tratar la combinación foto-Fenton/IBR es la más adecuada para la descontaminación de la mezcla de plaguicidas, se probó una segunda alternativa (IBR/foto-Fenton) para estudiar el comportamiento del sistema en sentido inverso y comparar los resultados.

De acuerdo con los análisis de ZW, el porcentaje de degradación de la mezcla inicial de plaguicidas fue del 45% (**ver figura 3.21**). Pese a que según el protocolo de ZW la muestra se considera no biodegradable, el porcentaje degradado no es despreciable. Dado que los reactores de biomasa inmovilizada presentan una eficiencia de degradación más elevada que un fango activo en dispersión y que pueden adaptarse a efluentes complejos, se ensayó la combinación inversa, IBR/foto-Fenton. No obstante, hay que considerar que de acuerdo con los estudios incluidos en la sección 3.2 el pirimetaniil se adsorbe en la biomasa, por lo que un proceso biológico no sería recomendable como etapa inicial ya que un tratamiento continuado daría como resultado una acumulación de este compuesto en la biomasa, pudiendo resultar mortal dada su naturaleza tóxica.

Antes de ponerse en contacto con la mezcla de plaguicidas sin tratar, se llevó a cabo una primera adaptación de la biomasa a un agua conteniendo elevadas concentraciones de los principios activos de los plaguicidas comerciales para estudiar el comportamiento del

sistema biológico en presencia de compuestos tóxicos y biorrecalcitrantes. El IBR se alimentó con una mezcla de 250 mg/L de COD fácilmente biodegradable proveniente de un influente de EDAR simulado (ver sección 2.5.2) y 250 mg/L de COD procedente de la mezcla de los cinco plaguicidas comerciales sin tratar (20% de cada uno) conteniendo 80, 20, 22, 32 y 39 mg/L de oxamilo, metomilo, imidacloprid, dimetoato y pirimetanil, respectivamente. Al inicio del bioproceso se añadieron también 100 mg/L de N en forma de NH_4Cl . En este caso, se realizó el seguimiento de las concentraciones de los cinco principios activos durante el bioproceso. Tras 9 días de operación del IBR en modo discontinuo, el COD se redujo un 90% y el proceso de nitrificación se llevó a cabo correctamente. Las concentraciones de imidacloprid y dimetoato se mantuvieron constantes, mientras que la de pirimetanil se redujo un 27%. Las concentraciones de oxamilo y metomilo disminuyeron drásticamente, eliminándose por completo tras 4 días de biotratamiento. Se detectó el intermedio de reacción oximino, pero no en las cantidades equivalentes a la eliminación del oxamilo. Durante todo el proceso de adaptación la biomasa inmovilizada fue capaz de reducir el COD y realizar el proceso de nitrificación, no observándose ningún efecto de toxicidad por el contacto continuado de los microorganismos con los efluentes contaminados con plaguicidas. Los resultados de reducción del COD y de las materias activas durante el periodo de adaptación se muestran en la **figura 3.23**.

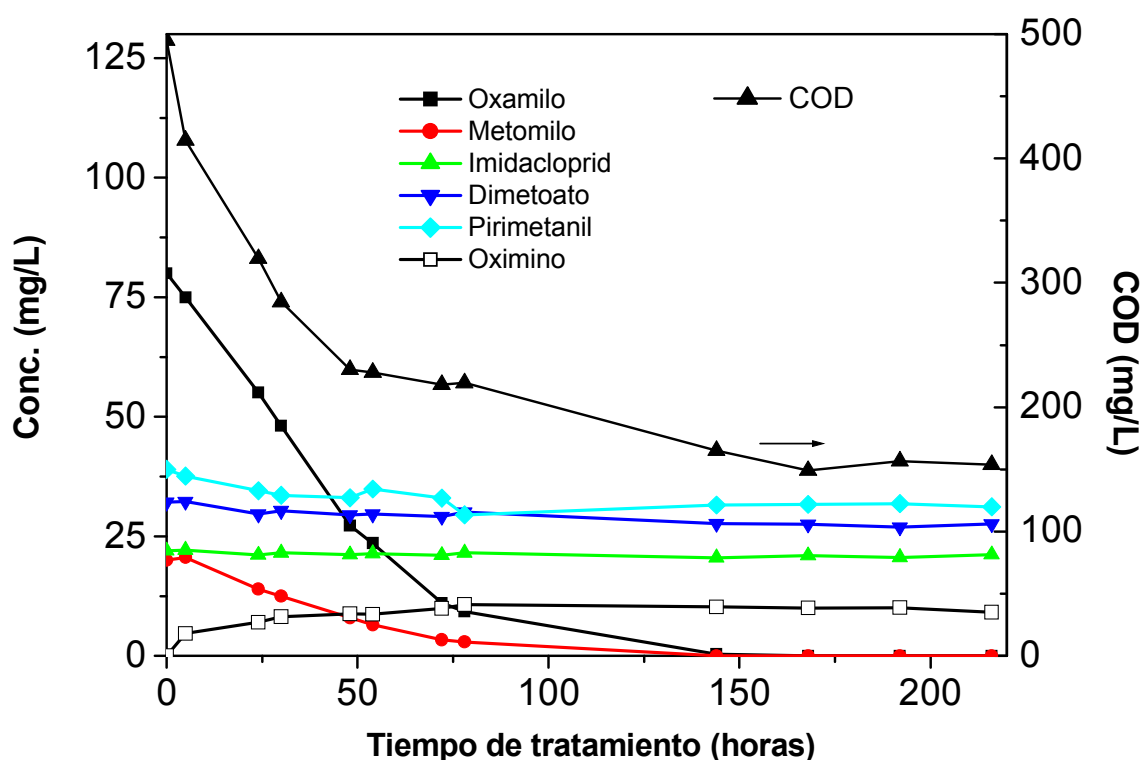


Figura 3.23 Adaptación del IBR a plaguicidas sin tratar. Evolución del COD y de las materias activas de una mezcla de influente sintético de EDAR (COD: 250 mg/L) y de plaguicidas comerciales (COD: 250 mg/L; 20% de cada uno) durante su tratamiento en el IBR

El siguiente paso fue el estudio de la eficiencia del sistema combinado IBR/foto-Fenton de la mezcla de plaguicidas a 490 mg/L de COD, siendo las concentraciones iniciales de oxamilo, metomilo, imidacloprid, dimetoato y pirimetanil 200, 47.5, 45, 67 y 86 mg/L. Se añadieron 100 mg/L de N-NH_4^+ en forma de NH_4Cl para obtener las proporciones adecuadas C:N. El biorreactor se operó en modo discontinuo y tras 25 horas de biotratamiento el COD se redujo un 38.7% (300 mg/L de COD de salida). El proceso de nitrificación se llevó a cabo correctamente, observándose una reducción del N-NH_4^+ (de 100 a 35 mg/L) y un aumento del N-NO_3^- (de 0 a 40 mg/L). Al igual que en el caso anterior, las concentraciones de imidacloprid y dimetoato permanecieron constantes, y la de pirimetanil se redujo un 19%. La bajada del pirimetanil se produjo en la primera hora, permaneciendo constante durante el resto el proceso, lo que se relaciona con la adsorción de este compuesto sobre la biomasa inmovilizada. Sin embargo, el oxamilo y el metomilo disminuyeron de manera significativa a lo largo de la etapa biológica, obteniéndose una eliminación del 74 y el 71% tras las 25 horas. Dado a que el oximino no se detectó en concentraciones equivalentes a la bajada de oxamilo (sólo apareció el 17% correspondiente a la cantidad eliminada), la reducción tanto del oxamilo como del metomilo sólo puede relacionarse con un proceso de biodegradación a pesar de que estas sustancias se han descrito como no biodegradables (Oller et al., 2006; Tišler et al., 2009), como se corroboró en los análisis de ZW descritos en la sección 3.2. A partir de estos resultados se realizó un estudio detallado que se comentará más adelante.

Después de la etapa biológica, el efluente (conteniendo 300 mg/L de COD y 53, 14, 45, 65 y 71 mg/L de oxamilo, metomilo, imidacloprid, dimetoato y pirimetanil respectivamente) se trató mediante foto-Fenton empleando 20 mg/L de Fe^{2+} y 35 °C, previo ajuste del pH hasta 2.8. Tras 435 minutos de tiempo de iluminación y 40 mM de H_2O_2 consumido, tan sólo se redujo el 37.5% del COD de entrada al foto-tratamiento, quedando 190 mg/L de COD residual. Las materias activas se degradaron después de 340 minutos, consumiéndose para ello 30 mM de H_2O_2 . En la **figura 3.24** se muestra la evolución del COD y de los principios activos durante el proceso combinado, así como el consumo de H_2O_2 durante el proceso de foto-Fenton. En este caso, la eficiencia del sistema combinado en términos de reducción del COD fue de sólo el 61.5%, 38.7% correspondiente a la etapa biológica y 22.8 % al proceso de foto-Fenton.

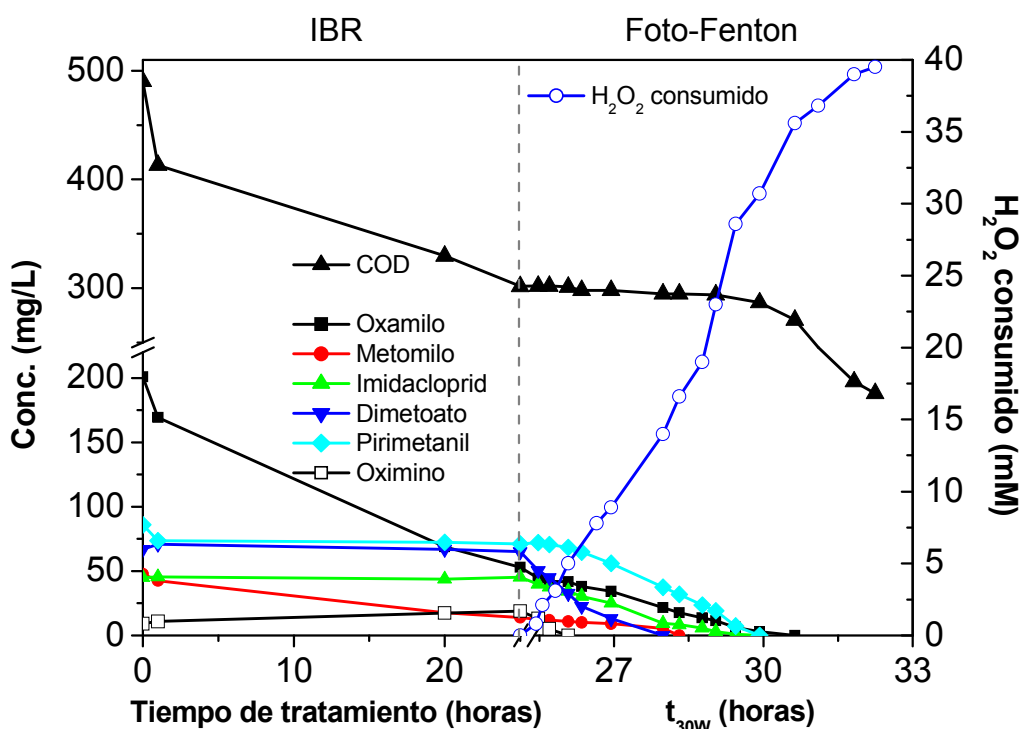


Figura 3.24 Mineralización de la mezcla de plaguicidas y degradación de las materias activas mediante el sistema combinado IBR/foto-Fenton (COD₀: 490 mg/L). Se incluye el consumo de H₂O₂ durante el proceso de foto-Fenton

A pesar de que el IBR fue capaz de reducir el COD de la mezcla inicial, el efluente del biotratamiento no se degradó de manera eficiente durante la etapa de foto-Fenton. Se necesitaron 35.6 mM de H₂O₂ y 340 minutos para degradar las materias activas (comparado con 26.5 mM de H₂O₂ y 248 min de la combinación FF/IBR), además de alcanzarse una mineralización mucho menor después de 7.2 horas de fototratamiento. Cabe destacar que en la combinación IBR/FF, tanto el COD como la concentración de materias activas de partida en el proceso de FF fueron menores que el primer caso, por lo que puede concluirse que tras el biotratamiento se generaron algunas sustancias que afectaron de manera negativa el mecanismo de degradación mediante foto-Fenton. Esto puede deberse a que los compuestos generados durante el metabolismo de la biomasa son difícilmente oxidables por los radicales $\cdot\text{OH}$. Otro factor a considerar es que como consecuencia de la actividad biológica y por tanto a la presencia de restos orgánicos, la turbidez del efluente del IBR resultó ser bastante elevada. Esta característica dificulta la penetración de los fotones en la solución y justifica que se requiera un tiempo de iluminación más elevado que en el caso anterior para degradar las cinco materias activas (340 y 248 minutos para IBR/FF y FF/IBR, respectivamente). Puede por tanto concluirse que la opción de tratamiento más adecuada para un agua contaminada con plaguicidas consiste en la combinación de un proceso de foto-Fenton y una etapa biológica posterior.

A la vista de los resultados anteriores de reducción de la concentración de oxamilo y metomilo durante el biotratamiento se investigó si la biomasa del IBR fue capaz de biodegradar estos compuestos tras el periodo de adaptación a efluentes contaminados con plaguicidas. Para ello se extrajo parte de la biomasa inmovilizada en los soportes Pall® Rings con el fin de llevar a cabo un análisis de biodegradabilidad de ZW de dos disoluciones concentradas de 200 mg/L de COD de Vydate® (10% oxamilo) y Metomur® (20% metomilo), conteniendo 400 y 100 mg/L de oxamilo y metomilo, respectivamente. Durante los 28 días del análisis se realizó un seguimiento del COD y de las concentraciones de oxamilo, oximino y metomilo, obteniéndose los resultados mostrados en la **figura 3.25**.

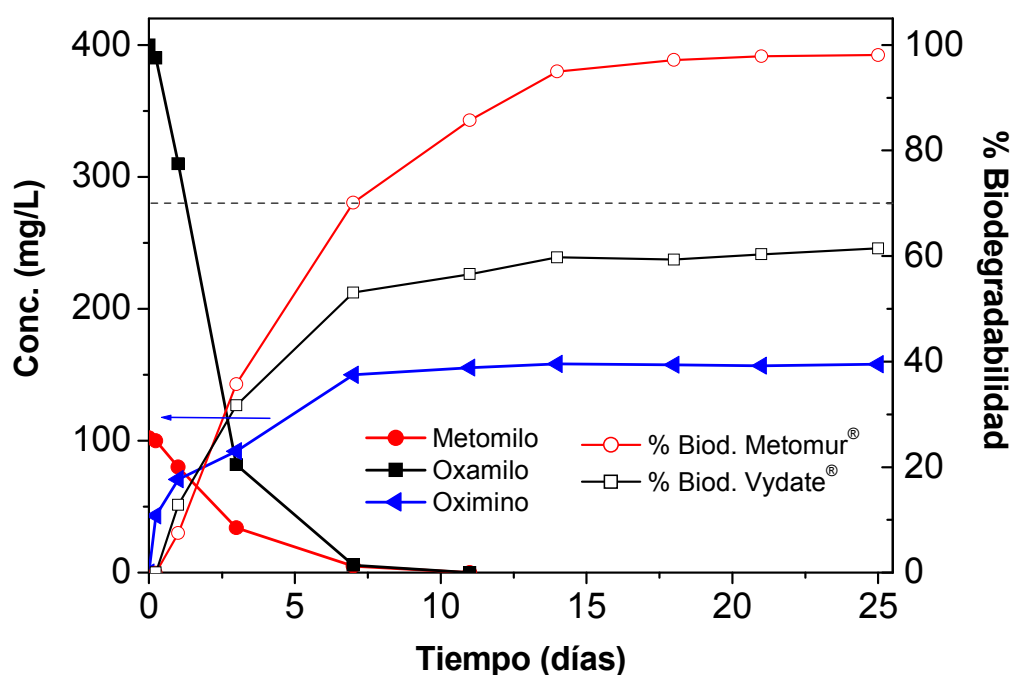


Figura 3.25. Análisis de biodegradabilidad de ZW de disoluciones de Vydate® (10% oxamilo) y Metomur® (20% metomilo) a COD₀: 200 mg/L. Se incluyen las concentraciones de oxamilo, metomilo y oximino durante el ZW

La disolución de Metomur® alcanzó el 70% de biodegradabilidad tras seis días de ensayo, mientras que la de Vydate® logró el 60% en 28 días. Tanto el oxamilo como el metomilo desaparecieron por completo tras 12 días, apareciendo en este periodo unos 150 mg/L de oximino que permanecieron en la disolución hasta el final del ensayo, demostrando que esta sustancia no puede ser biodegradada. Este hecho explicaría el menor porcentaje de biodegradación de la disolución de Vydate®. Durante el análisis de ZW se eliminó el 100% del metomilo y el 54% de oxamilo inicial, ocurriendo de manera simultánea tanto la biodegradación de parte del oxamilo como la conversión en oximino de otra parte. Para comprobar si estos compuestos se adsorben sobre la biomasa, se realizó una extracción de

la misma tras los 28 días empleando acetonitrilo: agua en proporciones 1:1, no detectándose en el extracto ni oxamilo ni metomilo. Puede por tanto concluirse que ambos compuestos podrían ser degradados en un biorreactor tras un adecuado periodo de adaptación de la biomasa.

3.4 Aplicación industrial del proceso combinado foto-Fenton solar y tratamiento biológico

Una vez determinada la estrategia de combinación más adecuada para la degradación de aguas contaminadas con plaguicidas y demostrada la eficiencia del sistema combinado a escala piloto, se procedió al escalado de la tecnología. Con el fin de validar la aplicación del sistema propuesto a escala industrial se realizaron en primer lugar ensayos con las aguas modelo conteniendo la mezcla de los plaguicidas siendo el último paso el tratamiento de aguas reales provenientes del lavado de envases de plaguicidas. Los ensayos se realizaron en el fotorreactor CPC y el IBR instalados en la planta industrial de lavado de envases de plaguicidas perteneciente a la empresa ALBAIDA RESIDUOS S.L descritos en la sección 2.6.

3.4.1 Tratamiento de la mezcla de cinco plaguicidas a escala industrial

Para validar el procedimiento aplicado en planta piloto y comparar las eficiencias de ambos tratamientos combinados se realizó un ensayo de descontaminación de la mezcla de los cinco plaguicidas a 500 mg/L de COD inicial (100 mg/L de cada uno) en un sistema equivalente al piloto aplicando la misma metodología a mayor escala. Las concentraciones iniciales de oxamilo, metomilo, imidacloprid, dimetoato y pirimetanil fueron 180, 45, 43, 68 y 80 mg/L, respectivamente. En este caso, las formulaciones comerciales se disolvieron en el agua de red disponible en ALBAIDA RESIDUOS S.L (2 mS/cm). El proceso de foto-Fenton se llevó a cabo empleando 20 mg/L de Fe^{2+} , esta vez sin control de temperatura ya que el sistema industrial no permite esta posibilidad. El tratamiento fotocatalítico se extendió hasta la completa eliminación de las materias activas contenidas en los plaguicidas comerciales (325 mg/L de COD, 35% de mineralización) empleándose para ello 20 mM de H_2O_2 y 600 minutos de tiempo de iluminación. Cabe destacar que la temperatura media durante los ensayos fue de 20 °C, ya que se realizaron en invierno y por tanto la velocidad de degradación fue menor que la alcanzada a 35 °C en la planta piloto. El efecto de la temperatura sobre la velocidad de degradación se comentó con detalle en sección 3.1.2. El consumo de H_2O_2 requerido para lograr la eliminación de los cinco principios activos fue equivalente al obtenido en todos los ensayos en planta piloto (20 – 25 mM). El consumo de H_2O_2 puede servir por tanto como parámetro de control a la hora de operar el sistema combinado, ya que indica el momento en que el agua ha alcanzado un determinado grado

de mineralización y por tanto puede transferirse al tratamiento biológico, siendo un parámetro que se puede medir con facilidad, rapidez y bajo coste. Sin embargo, el tiempo de iluminación requerido para eliminar los principios activos (600 minutos) fue muy superior que en los ensayos realizados en planta piloto (248 minutos), hecho que puede atribuirse a varios factores operacionales como se comentará más adelante. El efluente foto-tratado fue transferido al tanque de neutralización donde se le ajustó el pH hasta un valor de 7 antes de ser tratado en el IBR. La planta biológica empleada está descrita con detalle en la sección 2.6.2. Durante las operaciones de transferencia del fotorreactor al tanque de neutralización y ajuste de pH, el agua sufrió una ligera dilución siendo las condiciones de entrada al proceso biológico 280 mg/L de COD y 45 mg/L de N-NH_4^+ . El IBR se operó en modo discontinuo con un caudal de recirculación de 1500 L/h y tras cinco días de biotratamiento el COD se redujo 200 mg/L, quedando 80 mg/L de COD residual. La velocidad de biodegradación en el IBR industrial fue baja (40 mg COD por litro y por día) si se compara con los valores propios de un biotratamiento de aguas residuales urbanas en una EDAR convencional (250 – 300 mg COD por litro y por día). Cabe también destacar que en este tiempo no se observó reducción del N-NH_4^+ indicando una actividad deficiente de la población nitrificante contenida en la biomasa inmovilizada. Las posibles causas y soluciones para esta cuestión se comentarán al final de la sección 3.3. En la **figura 3.26** se muestra la evolución del COD durante el sistema combinado así como la reducción de los principios activos y el consumo de H_2O_2 en el proceso de foto-Fenton y la concentración de N-NH_4^+ a lo largo del proceso biológico. La eficiencia del sistema combinado a escala industrial en términos de mineralización del COD fue del 84%, 35% correspondiente al proceso de foto-Fenton y 49% al tratamiento biológico; valor ligeramente inferior al obtenido en planta piloto.

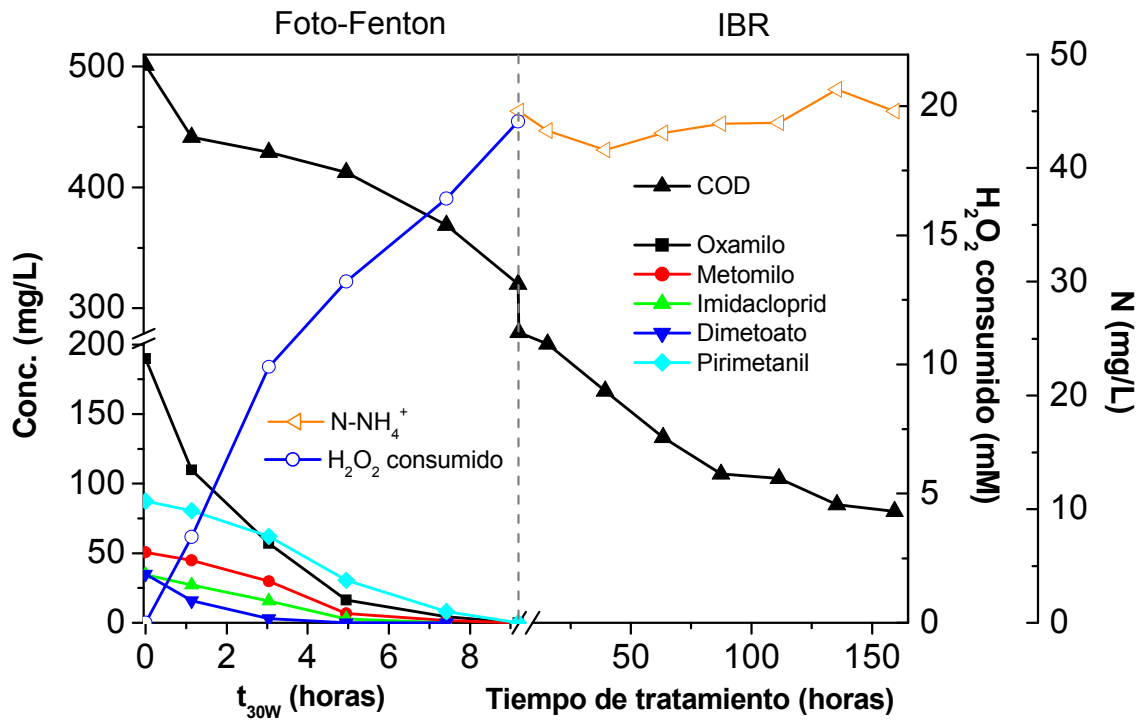


Figura 3.26 Mineralización de la mezcla de plaguicidas mediante el sistema combinado FF/IBR a escala industrial (COD_0 : 500 mg/L). Se incluye la degradación de las materias activas y consumo de H_2O_2 durante el proceso de FF y la concentración de $N-NH_4^+$ durante el IBR

A pesar de que el sistema combinado a escala industrial fue capaz de degradar la mezcla de plaguicidas de manera satisfactoria, la eficiencia fue menor que la observada en planta piloto, tanto en el proceso de foto-Fenton como en la etapa biológica.

En primer lugar, el tiempo de iluminación requerido para eliminar las materias activas fue más del doble del empleado a escala piloto (600 y 248 minutos de iluminación). Esto puede atribuirse a dos factores que se resumen a continuación:

1. En la planta industrial los plaguicidas comerciales se disolvieron en agua de red mientras que los ensayos a escala piloto se realizaron con agua destilada. El agua de las instalaciones industriales posee una conductividad elevada (2 mS/cm) y unas concentraciones de Cl^- y SO_4^{2-} de 350 y 80 mg/L, respectivamente. Como se ha descrito en la sección 3.1.3, esto puede aumentar el tiempo de tratamiento.
2. La temperatura de operación media en el fotorreactor industrial fue de 20 °C, hecho que como también se ha estudiado en la sección 3.1.2 ralentiza de manera significativa la velocidad de degradación del proceso de foto-Fenton. Por el contrario, los ensayos piloto se realizaron manteniendo la temperatura a 35 °C. A la hora de operar una planta industrial hay que tener en cuenta que las variaciones de temperatura provocadas por los cambios estacionales pueden afectar sustancialmente la cinética del proceso.

La eficiencia del IBR en términos de velocidad de reducción del COD por volumen de biomasa inmovilizada en los soportes también fue superior en los ensayos en planta piloto, eliminándose 160 y 50 mg de COD por litro de soportes y por día en el IBR piloto e industrial, respectivamente. A este hecho hay que sumarle que el proceso de nitrificación se llevó a cabo de manera satisfactoria en el IBR piloto mientras que en el industrial la biomasa no fue capaz de eliminar el N-NH_4^+ presente en el medio. Estas diferencias se deben a que la población de las especies contenidas en la biomasa inmovilizada fue diferente en ambos casos ya que reproducir un sistema biológico dinámico es una tarea compleja. El desarrollo de la biomasa contenida en un biorreactor se ve influenciado por muchos factores de manera simultánea tales como la puesta en marcha, las fuentes de carbono empleadas en el periodo de adaptación, la duración y la metodología empleada durante esta etapa, la salinidad del agua, etc. En el caso de la planta piloto se trabajó con aguas menos salinas y el periodo de adaptación fue mucho más progresivo y prolongado (3 meses), desarrollándose una biomasa capaz de degradar algunas de las materias activas mientras que el IBR industrial tan sólo se adaptó durante 45 días por razones técnicas. No obstante, se pone de manifiesto que sería posible incrementar la eficiencia del sistema combinado mediante una mejora en el periodo de adaptación del IBR como se comentará más adelante.

3.4.2 Tratamiento de un agua residual real contaminada con plaguicidas

Una vez planteada la estrategia de tratamiento y comprobada la eficiencia de la tecnología a escala industrial con aguas modelo, se procedió a la ratificación de la viabilidad técnica del sistema combinado para la descontaminación de aguas reales procedentes del lavado de envases de plaguicidas. Estos efluentes se producen en una instalación industrial perteneciente a la empresa ALBAIDA RESIDUOS S.L., localizada en El Solanillo, en el término municipal de Roquetas de Mar (Almería). Esta compañía se encarga de la recogida selectiva de los envases de plaguicidas que se emplean en las provincias de Almería, Jaén y Granada con el fin de reciclarlos; recogándose unos 2 millones de envases al año provenientes de 30.000 hectáreas de invernaderos. En esta instalación los envases se trituran y se lavan generando un agua contaminada con plaguicidas de naturaleza química ligeramente variable según las condiciones de operación. Como procedimiento general se emplean unos 1200 L de agua por cada 1000 kg de envases tratados, dando lugar a un agua con un valor de COD inicial de entre 200 y 500 mg/L. Dado que el contenido en PO_4^{3-} del agua residual es relativamente alto (entre 150 y 500 mg/L) y a que la presencia de estos iones reduce considerablemente la eficiencia del proceso de foto Fenton ya que forman FePO_4 y por tanto eliminan el hierro en disolución, se realizó un paso previo de precipitación de los PO_4^{3-} . Para ello, se añadieron las cantidades equivalentes de Fe^{3+} en forma de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en un tanque de decantación de 2500 L, comprobando la ausencia de estos aniones antes de iniciar la etapa fotocatalítica.

Para establecer una metodología de operación adecuada se emplearon los resultados obtenidos con las aguas modelo teniendo en cuenta que la variabilidad de la composición del agua residual real dificulta la determinación del momento preciso en que el agua se torna biodegradable. Por ello se optó por seleccionar grados de mineralización ligeramente superiores a los determinados con las aguas modelo para asegurar un control adecuado en efluentes industriales de composición variable y desconocida. En todos los ensayos con aguas reales, el proceso de foto-Fenton (empleando 20 mg/L de Fe^{2+}) se extendió hasta reducir entre el 40 y el 50% del COD inicial aplicando después el biotratamiento una vez ajustado el pH a 7. Para comprobar la versatilidad del sistema biológico se hicieron ensayos operando el IBR tanto en modo discontinuo como continuo.

3.4.2.1 Combinación de foto-Fenton solar y tratamiento biológico en modo discontinuo

Considerando el modo de operación de la planta de lavado de envases, es posible fijar de manera aproximada el COD del agua residual controlando la relación entre la cantidad de envases lavados y el volumen de agua empleada en esta tarea. Para estudiar el efecto del COD inicial sobre la eficiencia del proceso de foto-Fenton (tiempo de tratamiento y consumo de H_2O_2) y escoger la alternativa de operación más favorable, se trataron dos lotes de agua con dos valores de COD inicial (200 y 500 mg/L aproximadamente), operando el IBR en modo discontinuo con un flujo de recirculación de 1500 L/h.

En el primer caso (COD_0 : 200 mg/L, DQO: 515 mg/L, N-NH_4^+ : 26 mg/L), el proceso de foto-Fenton se extendió hasta un 54% de mineralización (130 minutos de iluminación y 9 mM de H_2O_2), generando un efluente con 92 mg/L de COD, 25 mg/L de N-NH_4^+ y 5 mg/L de N-NO_3^- . Una vez que el pH se ajustó a 7, esta agua se transfirió al IBR donde se mantuvo durante cinco días hasta alcanzar un COD residual de 18 mg/L. Cabe destacar que la bajada más significativa se produjo en el primer día de biotratamiento ya que tras 26 horas el COD se redujo hasta 25 mg/L. Esto demuestra que alargar el biotratamiento más allá de un día no reporta ningún beneficio significativo en términos de eliminación de la materia orgánica. A pesar de que el COD se degradó de manera eficiente en el IBR, el proceso de nitrificación no se llevó a cabo, dando lugar a una acumulación de N-NH_4^+ en el sistema, registrándose 45 mg/L al final del proceso. En la **figura 3.27** se muestra la evolución del COD y la DQO durante el proceso combinado, así como el EOM y el consumo de H_2O_2 en el proceso de foto-Fenton y la concentración de N-NH_4^+ en el biotratamiento. En este caso la eficiencia del sistema combinado fue del 89%, 54% correspondiente al proceso fotocatalítico y 35% a la etapa biológica. La eficiencia del IBR en términos de velocidad de reducción del COD por volumen de biomasa inmovilizada en los soportes fue superior que en el caso de las aguas modelo, eliminándose 90 mg de COD por litro de soportes y por día.

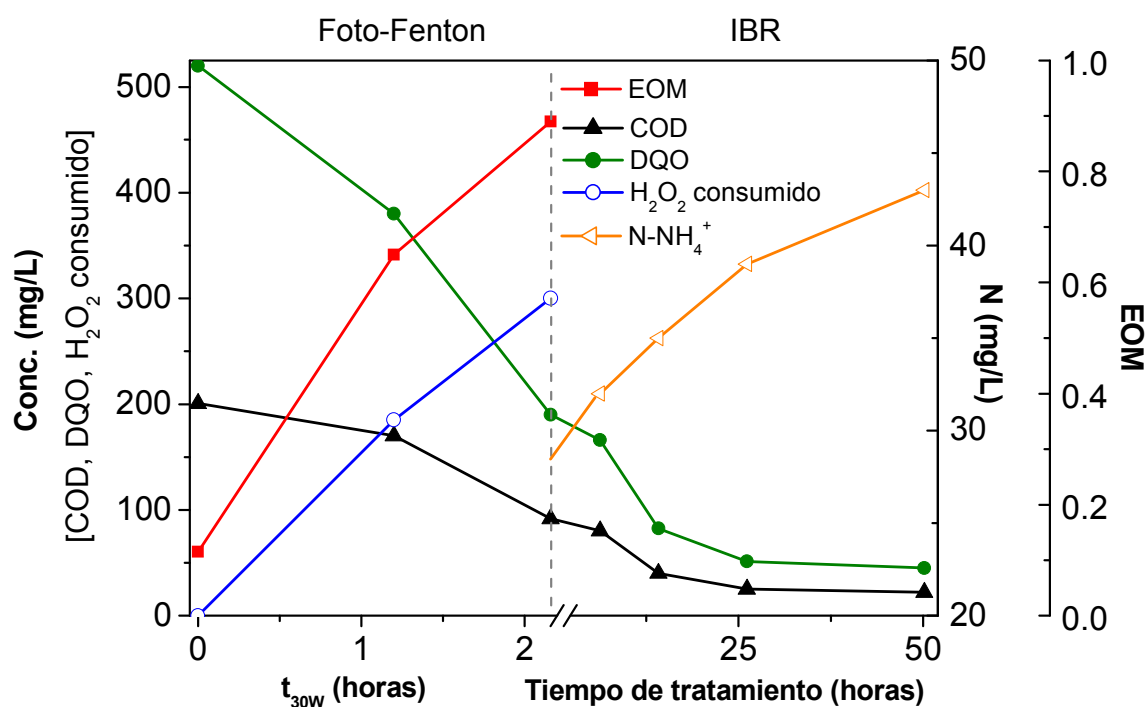


Figura 3.27 Mineralización del agua real (COD y DQO) mediante el sistema combinado FF/IBR. Se incluye el EOM y el consumo de H₂O₂ durante el proceso de FF (COD₀: 200 mg/L, 20 mg/L Fe²⁺) y la concentración de N-NH₄⁺ durante el IBR

En el segundo caso (COD₀: 480 mg/L, DQO: 1360 mg/L, N-NH₄⁺: 50 mg/L) el proceso de foto-Fenton se extendió hasta reducir el 37.5% del COD inicial empleando para ello 15 mM de H₂O₂ y 216 minutos de tiempo de iluminación. Estos valores fueron significativamente inferiores a los requeridos para la eliminación de las materias activas en la degradación de las aguas modelo (35% de mineralización, 20 mM de H₂O₂, 600 minutos de tiempo de iluminación), hecho que sugiere que a pesar de presentar una carga orgánica elevada el agua real contiene mayor cantidad de sustancias fácilmente oxidables que las aguas modelo empleadas. El efluente neutralizado (COD: 300 mg/L, DQO: 590 mg/L, N-NH₄⁺: 47 mg/L) se trató en el IBR durante cinco días, obteniendo un COD final de 52 mg/L. No obstante, tras 1.5 días de biotratamiento el COD ya se había reducido hasta 75 mg/L. Al igual que ocurría en el caso anterior, la prolongación del biotratamiento más allá de dos días no reporta un beneficio notable en la eficiencia del proceso combinado. En este caso tampoco se llevó a cabo el proceso de nitrificación, observándose un aumento progresivo del N-NH₄⁺ midiéndose una concentración de 78 mg/L en el efluente final. Este hecho indica la ausencia de población nitrificante en la biomasa debido a que tanto el proceso de puesta en marcha como el de adaptación no se realizaron de manera adecuada. El incremento de la concentración de nitrógeno amoniacal puede justificarse ya que la biomasa heterótrofa es capaz de transformar ciertas aminas orgánicas en amonio, y estas aminas están presentes

en la mezcla fototratada dado la elevada presencia de compuestos nitrogenados tanto en los principios activos como en los excipientes contenidos en los plaguicidas comerciales.

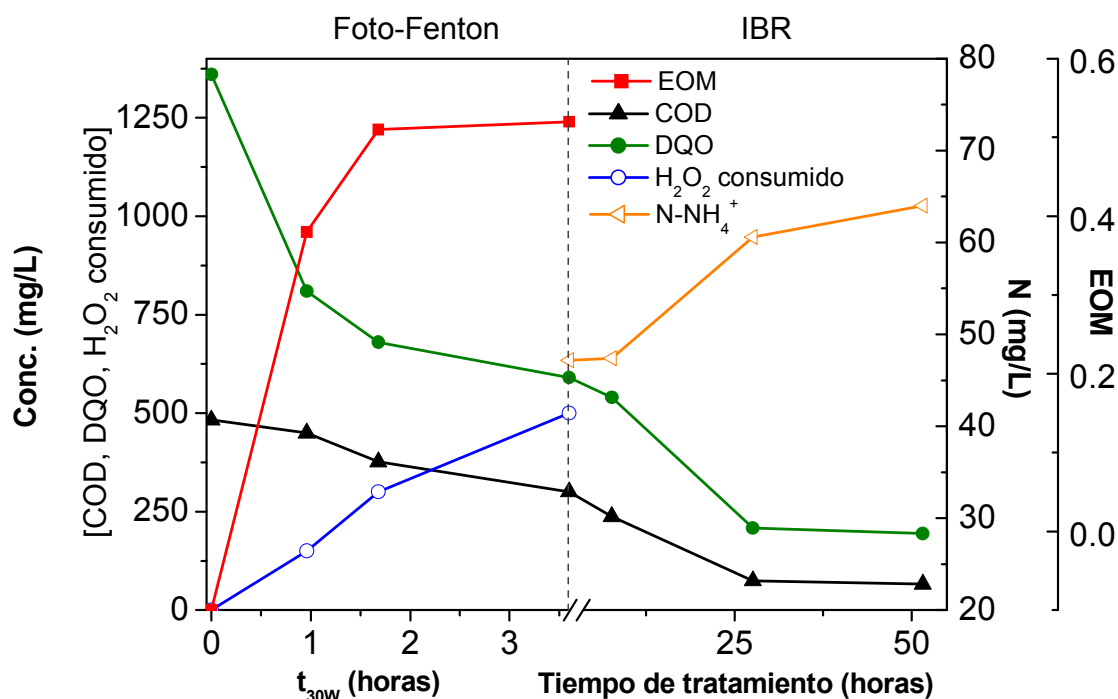


Figura 3.28 Mineralización del agua real (COD y DQO) mediante el sistema combinado FF/IBR. Se incluye el EOM y el consumo de H₂O₂ durante el proceso de FF (COD₀: 480 mg/L, 20 mg/L Fe²⁺) y la concentración de N-NH₄⁺ durante el IBR

La eficiencia del sistema combinado fue del 84%, 37.5% correspondiente al proceso fotocatalítico y 46.5% a la etapa biológica (**figura 3.28**). La velocidad de reducción del COD por volumen de biomasa inmovilizada en los soportes fue de 200 mg de COD por litro de soportes y por día, valor muy superior al obtenido para el tratamiento de las aguas modelo conteniendo los cinco plaguicidas (50 mg de COD por litro de soportes y por día). Como se ha comentado anteriormente, el agua real debe contener mayor cantidad de sustancias fácilmente oxidables que las aguas modelo empleadas por lo que para un mismo grado de mineralización la mejora en la biodegradabilidad del agua residual sería mucho más significativa tal y como indican los resultados experimentales. Otro hecho a destacar es que en el caso de las aguas modelo, el EOM aumentó durante todo el proceso de foto-Fenton indicando que al final del tratamiento todavía no se había alcanzado el máximo valor posible, mientras que en el ensayo con el agua real se observó una estabilización al final del proceso. Esto puede interpretarse como que en las aguas modelo se procedió al tratamiento biológico cuando aún era posible conseguir una mejora en la biodegradabilidad del efluente, y en las aguas reales ya podría haberse alcanzado el máximo. En todo caso, debe aclararse que el EOM es únicamente un parámetro indirecto relacionado con el estado de oxidación de los compuestos contenidos en la mezcla, pero no es un índice de biodegradabilidad. Por

tanto, la justificación aportada respecto a estos resultados de biodegradabilidad en atención a la evolución del EOM es posible, pero no se puede afirmar de manera tajante (figuras 3.19 y 3.28).

Comparando los resultados de los ensayos con el agua real a los dos valores de COD inicial (200 y 480 mg/L) es posible determinar la concentración de partida más adecuada para aumentar la eficiencia del sistema combinado. Para conseguir un 37.5 % de mineralización en el proceso de foto-Fenton se emplearon 108 minutos de iluminación y 7.3 mM de H₂O₂ en el caso de partir de 200 mg/L de COD, siendo estos valores de 216 minutos y 15 mM en el caso de 480 mg/L. Teniendo en cuenta la eficiencia del proceso de foto-Fenton en términos de consumo de H₂O₂, sería más favorable partir de un COD más elevado (como ya se comprobó en la sección 3.1.4), consumiéndose 3.27 y 2.8 mg H₂O₂ por cada mg de COD reducido en los ensayos partiendo de 200 y 480 mg/L de COD, respectivamente. Cabe destacar también que la eficiencia del sistema biológico fue superior cuando se partió de un mayor contenido orgánico, indicando que siempre que el influente sea biodegradable es más recomendable aumentar el carbono orgánico a la entrada del IBR.

Durante el ensayo a mayor carga orgánica (COD₀: 480 mg/L) se tomaron varias muestras a lo largo del tratamiento combinado para evaluar tanto la evolución de las materias activas contenidas en los plaguicidas como de la toxicidad expresada como el porcentaje de inhibición de la bacteria marina *Vibrio fischeri* (ver tabla 3.14). Como puede observarse, la toxicidad se redujo a medida que se avanzó en el proceso de foto-Fenton, alcanzando un valor mínimo al final del fototratamiento, y manteniéndose durante la etapa biológica. Estos resultados están en consonancia con los obtenidos en el apartado 3.2.

Tabla 3.14 Evolución de la toxicidad expresada como el porcentaje de inhibición de la bacteria marina *Vibrio fischeri* durante el tratamiento del agua real (COD₀:480 mg/L) mediante el sistema combinado FF/IBR

Muestra	Tiempo tratamiento (horas)	COD (mg/L)	H ₂ O ₂ consumido (mM)	% Inhibición <i>Vibrio fischeri</i>
FF 1	0	480	0	85
FF 2	1.7	375	9	52
FF 3	3.6	300	15	15
IBR 1	3.6	280		12
IBR 2	27.6	75		10

La identificación y cuantificación de los principios activos contenidos en las aguas de lavado de envases se realizó mediante cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas empleando un analizador de tiempo de vuelo (LC-TOF-MS). En los últimos años se han desarrollado algunos métodos analíticos capaces de detectar de manera simultánea un

elevado número de contaminantes a muy bajas concentraciones en aguas reales (Ferrer et al., 2005a; Petrovic et al., 2006; Jelić et al., 2009). En este contexto, la LC-TOF-MS resulta ser una herramienta muy potente para la identificación de contaminantes en concentraciones traza en matrices complejas ya que es capaz de confirmar la presencia de diversas sustancias a partir de los espectros de masas (Ferrer et al., 2005b; Ibáñez et al., 2008). La principal característica de esta técnica analítica es que la determinación de la masa exacta nos proporciona información específica de una molécula dada, que puede ser confirmada por la presencia de otros fragmentos presentes en su espectro de masas. En este trabajo se hizo uso de un método automatizado que dispone de una biblioteca de espectros de masas de una gran variedad de plaguicidas conocidos. Este método, desarrollado por el grupo de '*Residuos de Plaguicidas*' del departamento de Química Analítica de la Universidad de Almería (Mezcua et al., 2009) es capaz de identificar 300 plaguicidas en un tiempo de análisis de 20 minutos. Tras el análisis cromatográfico, las muestras se procesaron haciendo uso de la herramienta de búsqueda de la base de datos del software empleado (Qualitative Mass Hunter). Esta evaluación se realizó en dos pasos: en primer lugar los compuestos se extrajeron a partir de los datos brutos de los espectros (obtenidos en modo de ionización positiva) y en segundo lugar esta información se contrastó con la almacenada en la base de datos a partir de los valores de masa exacta y tiempo de retención.

En el agua de lavado de envases se identificaron doce principios activos de plaguicidas en concentraciones variables (ver **figura 3.29**), tres de los cuales forman parte de la mezcla escogida como agua modelo (imidacloprid, dimetoato y pirimetanil).

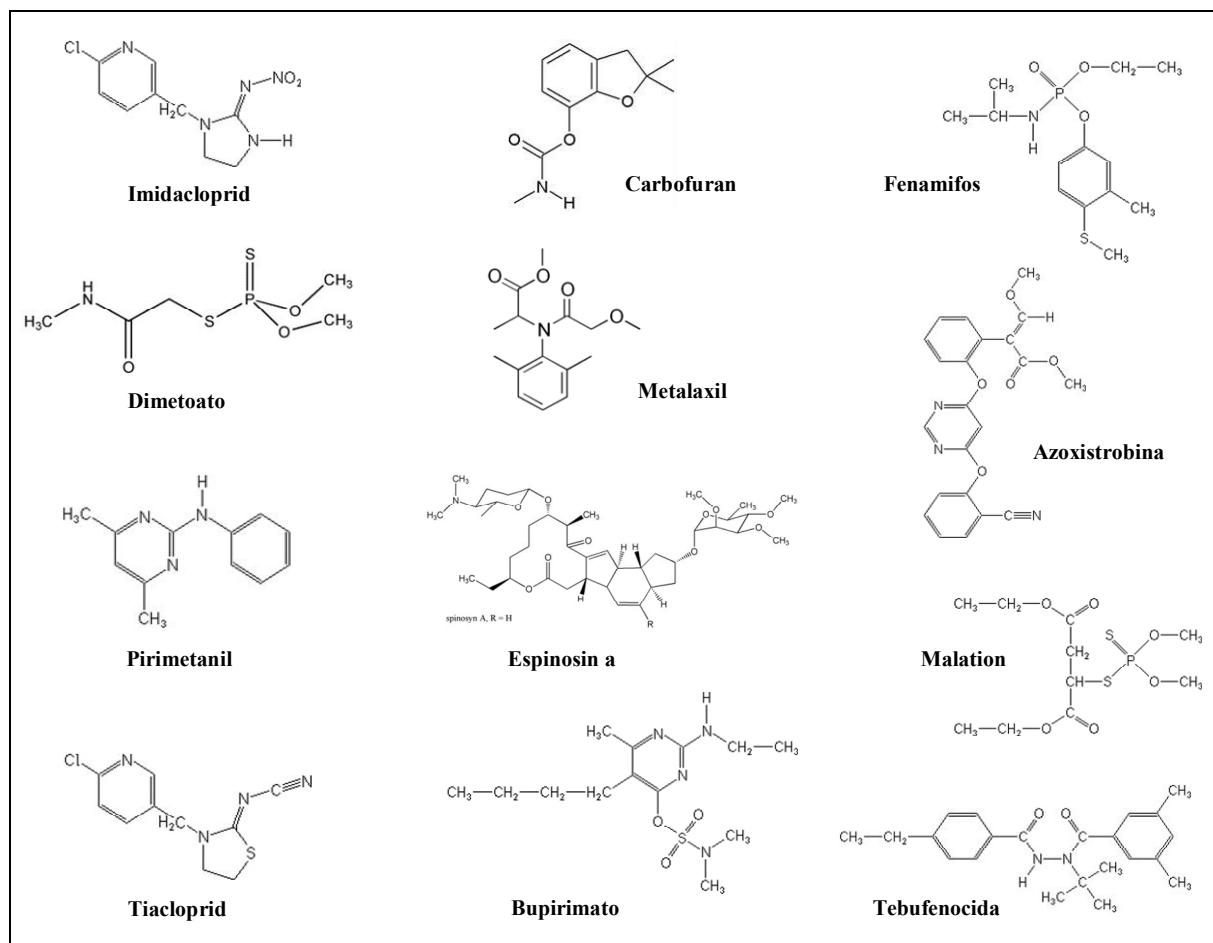


Figura 3.29 Estructura de los principios activos detectados en el agua de lavado de envases de plaguicidas

En la **figura 3.30** se muestran tanto el cromatograma de iones totales (TIC) del agua inicial como el de los iones extraídos (EIC) de dos de los plaguicidas presentes en el agua residual; azoxistrobina y tiacloprid. El espectro de masas de la azoxistrobina muestra el $[M+H]^+$ y el 'fragmento 1' a m/z 404.12404 y m/z 372.09692, respectivamente. Ferrer y Thurman (2007) identificaron este 'fragmento 1' como un fragmento propio de la azoxistrobina pudiendo realizarse una confirmación inequívoca de la presencia de este compuesto. El tiacloprid también presentó dos señales en su espectro de masas a m/z 275.01353 (correspondiente al aducto de sodio) y a m/z 253.03169 (debida a la molécula protonada, $[M+H]^+$).

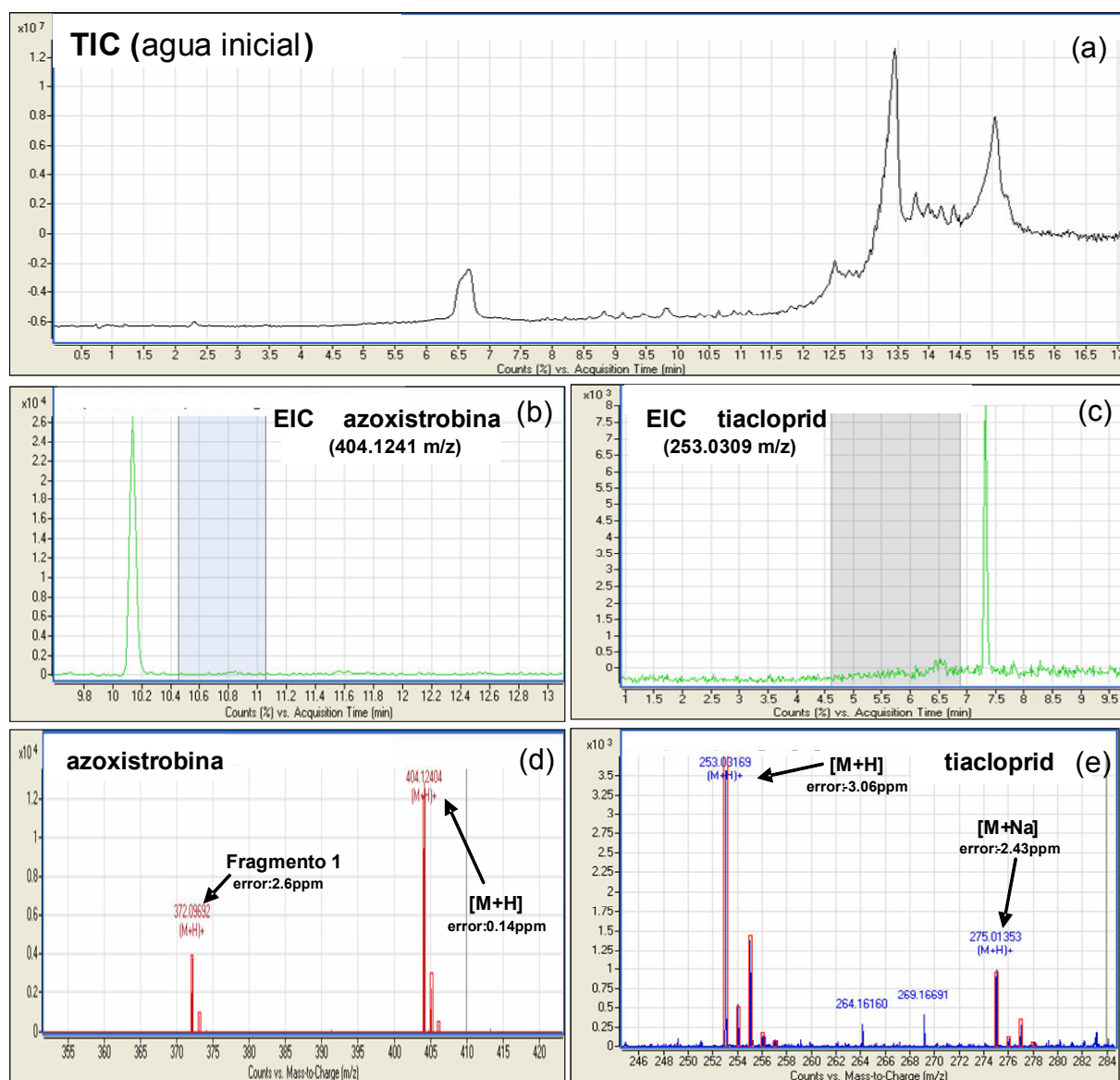


Figura 3.30 Detección de plaguicidas en el agua real mediante LC-TOF-MS: (a) cromatograma de iones totales (b) cromatograma de iones extraídos de la azoxistrobina (t_R : 10.14 min) (c) cromatograma de iones extraídos del tiacloprid (t_R : 7.32 min) (d) espectro de masas de la azoxistrobina (e) espectro de masas del tiacloprid

En la **figura 3.31** se muestra la evolución de la concentración de cada uno de los doce principios activos identificados a lo largo del tratamiento combinado. Las diferencias entre las muestras FF 3 e IBR 2 se deben al ajuste de pH previo a la etapa biológica (de 2.8 a 7).

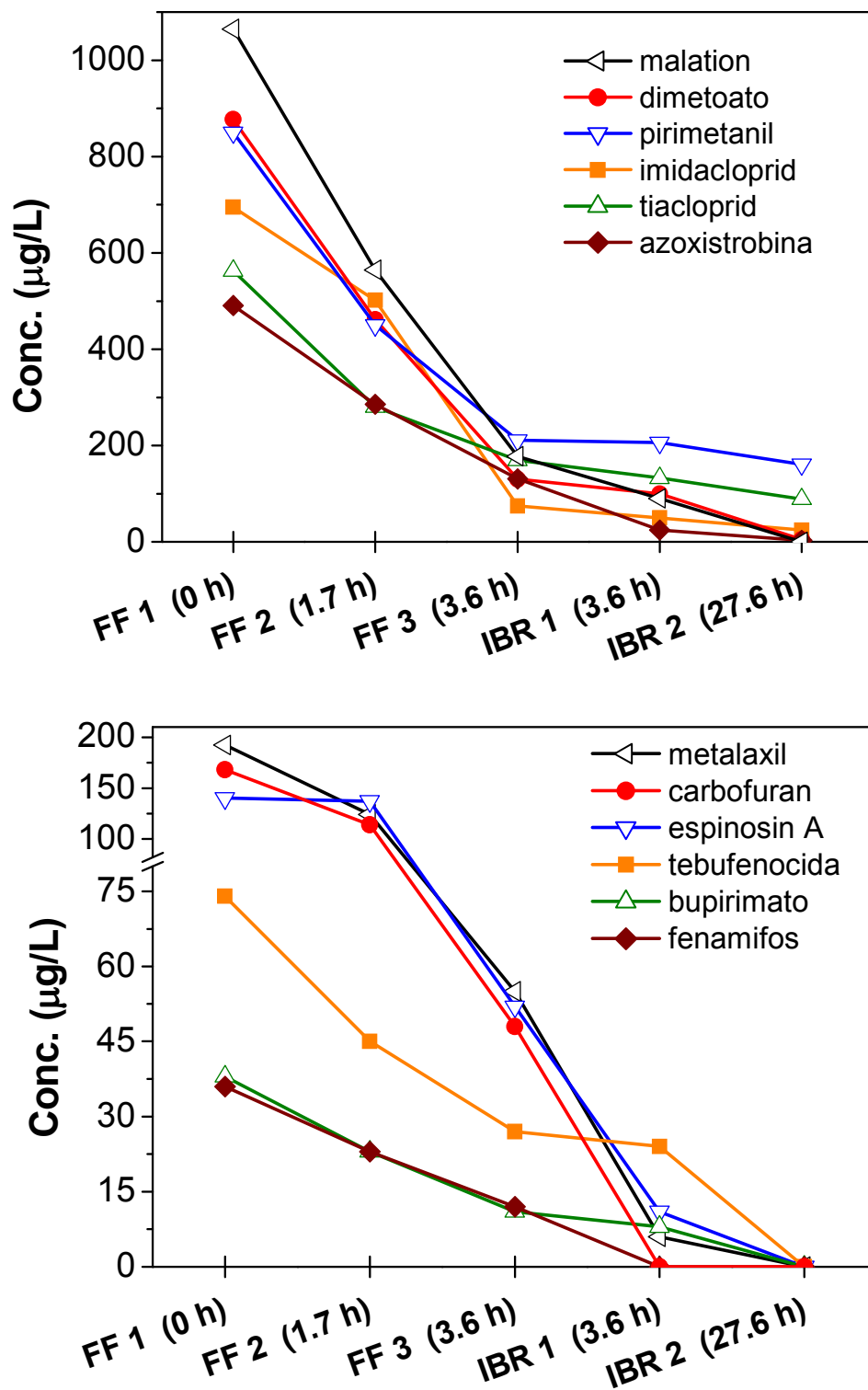


Figura 3.31 Evolución de la concentración de los plaguicidas contenidos en el agua real durante el sistema combinado FF/IBR (COD_0 : 480 mg/L). Se incluyen los tiempos de tratamiento de cada una de las muestras

La concentración de todos los compuestos disminuyó durante el proceso combinado, principalmente durante la etapa de foto-Fenton. Tras el tratamiento biológico, todas las sustancias se eliminaron por completo excepto dos de ellas (pirimetanil y tiacloprid), que se

detectaron en el orden de decenas de $\mu\text{g/L}$. En la **tabla 3.15** se muestra el porcentaje de reducción de cada uno de ellos, tanto en el proceso de foto-Fenton como en el sistema combinado. La reducción de los principios activos durante la etapa biológica puede deberse bien al cambio de pH, bien a la posible adsorción de algunos de los compuestos en la biomasa contenida en las biopelículas formadas en los soportes del IBR.

Tabla 3.15 Concentración inicial y porcentajes de reducción de los principios activos contenidos en el agua real durante el proceso combinado FF/IBR (COD₀: 480 mg/L)

Compuesto	Conc. inicial ($\mu\text{g/L}$)	% Reducción	
		FF	FF/IBR
Imidacloprid	695	89.2	100
Dimetoato	877	85.2	100
Pirimetanil	850	75.2	81
Tiacloprid	563	69.8	84.2
Carbofuran	168	71.4	100
Metalaxil	192	71.4	100
Espinosin a	140	62.9	100
Bupirinato	38	71.1	100
Fenamifos	36	66.7	100
Azoxistrobina	491	73.3	100
Malation	1065	83.3	100
Tebufenocida	74	63.5	100

3.4.2.1 Combinación de foto-Fenton solar y tratamiento biológico en modo continuo

Por último se probó la viabilidad del sistema combinado operando el biorreactor en modo continuo a partir de los resultados obtenidos en modo discontinuo. Considerando el tamaño del fotorreactor, se realizaron dos ensayos consecutivos de degradación del agua de lavado de envases mediante foto-Fenton (20 mg/L Fe^{2+}), uniéndose los efluentes antes de su neutralización para alimentar el IBR en modo continuo. Las aguas iniciales partían de 350 y 310 mg/L de COD y el proceso foto-oxidativo se extendió hasta el 40% y el 37% de mineralización en cada caso, consumiéndose para ello 12 y 10.7 mM de H_2O_2 . Finalmente se obtuvieron 3500 L de efluente fototratado con un COD de 190 mg/L. Los caudales de entrada y salida al IBR se fijaron en 120 L/h (20 horas de tiempo de residencia hidráulico) teniendo en cuenta:

- la capacidad de reducción del COD obtenida en modo discontinuo (165 mg COD/día)
- el volumen total a tratar (3500 L)

- el objetivo de reducir el 75% del COD inicial para obtener un efluente final de aproximadamente 50 mg/L.

En la **figura 3.32** se muestra la evolución del COD, la DQO y el N-NH_4^+ a la salida del IBR durante 32 horas de operación del sistema biológico. Como puede observarse el funcionamiento del IBR se mantuvo estable durante este tiempo, alcanzándose una reducción constante del 70% del COD de entrada y obteniéndose un efluente final de 60 mg/L de COD. Ya que los resultados son similares a los objetivos fijados, queda demostrada la fiabilidad de los datos obtenidos en modo discontinuo y su utilidad para fijar las condiciones de operación del IBR en modo continuo. Por otro lado, el proceso de nitrificación tampoco se llevó a cabo en este caso, registrándose en la corriente de salida altas concentraciones de N-NH_4^+ (entre 40 y 60 mg/L). Es necesario remarcar que a pesar de que la ausencia de nitrificación se dio durante toda la experimentación con la planta industrial mostrada en esta sección, este problema se subsanó posteriormente. Todos los experimentos descritos se realizaron durante la puesta en marcha del sistema y tenían como objetivo demostrar la viabilidad de la metodología desarrollada en esta Tesis. Por tanto, siendo el problema de la nitrificación algo conocido y fácil de solucionar en biorreactores de tratamiento de aguas residuales, no se consideró necesario repetir la experimentación con una correcta nitrificación, ya que los resultados objetivo de este trabajo (mejora de la biodegradabilidad, eliminación de los principios activos y mineralización del efluente de foto-Fenton en el biorreactor) habrían sido similares.

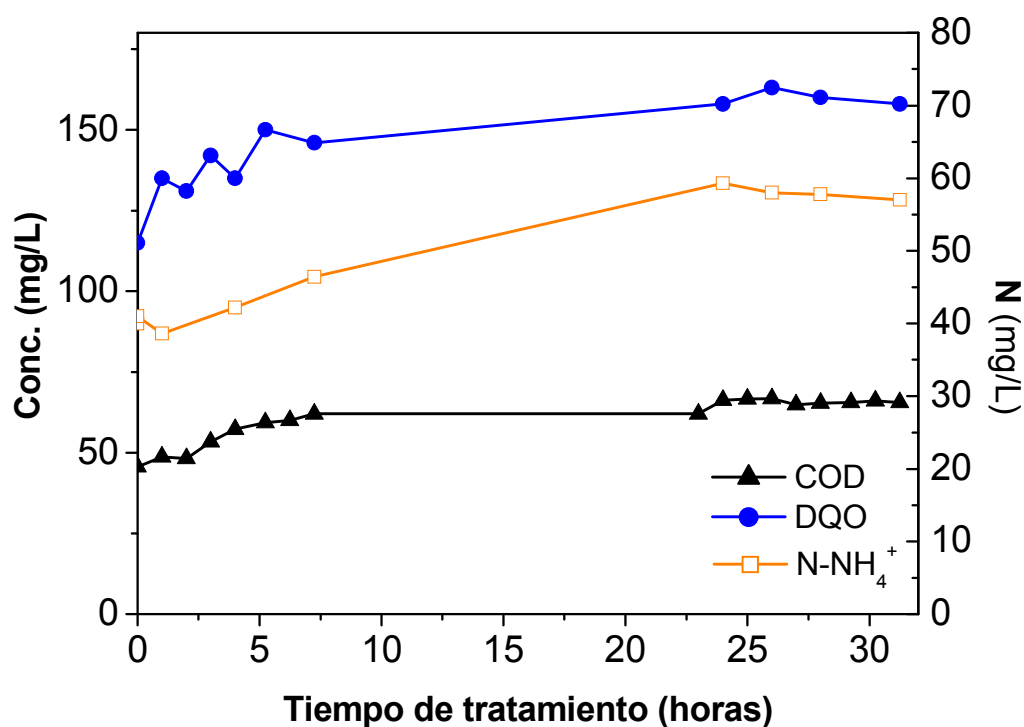


Figura 3.32 Operación del IBR en modo continuo. Evolución del COD, la DQO y el N-NH_4^+ a la salida del biotratamiento

Considerando todos los resultados obtenidos podemos concluir que el sistema combinado industrial fue capaz de eliminar las materias activas contenidas en los plaguicidas comerciales, disminuir la toxicidad y reducir el COD y la DQO del agua residual de manera significativa (hasta más del 80% de mineralización), demostrando ser una opción eficaz para la descontaminación de este tipo de efluentes.

Sin embargo, en este caso el proceso de nitrificación no se llevó a cabo durante la etapa de oxidación biológica, observándose una acumulación de nitrógeno en los efluentes finales (entre 40 – 80 mg/L de N-NH_4^+ y 5 – 15 mg/L de N-NO_3^-), valores que llegan a superar los límites de vertido establecidos por la legislación española (70 mg/L de N: 50 mg/L N-NH_3 + 20 mg/L N-HNO_3) [Reglamento del Dominio Público Hidráulico. Real Decreto 849/1986]. Como ya se ha comentado, esto se debe a que durante la inoculación y puesta en marcha del IBR, la población nitrificante no se desarrolló de manera adecuada ya que esta etapa no se llevó a cabo correctamente. El crecimiento de las bacterias nitrificantes habría requerido de un periodo de adaptación a cantidades crecientes de nitrógeno amoniacal más largo y progresivo, ya que la población autótrofa crece a una velocidad inferior a la heterótrofa. Dada la naturaleza del agua residual, el contenido en nitrógeno de la misma suele ser elevado ya que el nitrógeno forma parte de la estructura elemental tanto de muchas de las materias activas como de algunos de los excipientes contenidos en los plaguicidas comerciales. Como ejemplo de algunos aditivos presentes en las formulaciones comerciales cabe destacar la *n*-metil pirrolidona, la *n*-metil piperacina, y algunas sales de amonio, como el sulfato o el tiocianato de amonio. Está demostrado que la presencia de elevadas cantidades de nitrógeno, procedente de NH_4^+ o NO_3^- puede inhibir el desarrollo de las bacterias nitrificantes tanto por exceso de sustrato como de producto (Anthonisen et al., 1976; Sharma y Alhert, 1977). No obstante, este asunto no es crítico, ya que una vez identificado el problema es posible erradicarlo mediante la reinoculación del IBR o la aplicación de un adecuado periodo de adaptación que permita el crecimiento de la población nitrificante. Varios estudios muestran que tras una correcta etapa de adaptación, los sistemas biológicos aerobios son capaces de asimilar cantidades muy elevadas de nitrógeno amoniacal (de entre 200 y 300 mg N/L) sin que se observe inhibición de la población nitrificante (Gupta y Sharma, 1996; Ruiz et al., 2003; Mo Kim et al., 2009). En otros trabajos se ha demostrado la capacidad de algunos sistemas biológicos de biomasa inmovilizada para la correcta eliminación de carbono y nitrógeno (Garrido et al., 1997; Li et al., 2003; Oller et al., 2007c; Haseborg et al. 2009).

Otra posible alternativa sería proponer una configuración del sistema biológico centrada en la eliminación de nitrógeno. La secuencia más empleada consiste en una combinación de biorreactores aerobio, anóxico y anaerobio para lograr los procesos de nitrificación y desnitrificación. En los últimos años se han desarrollado también diversas tecnologías para

desnitrificación. En los últimos años se han desarrollado también diversas tecnologías para el tratamiento de efluentes con elevadas concentraciones de amonio, tales como la combinación de nitrificación y oxidación anaerobia de amonio (nitrificación/ ANAMMOX) (Joss et al., 2009) o la eliminación biológica directa de nitrógeno (SBNR) (Ciudad et al., 2005).

No obstante, la eliminación de nitrógeno no es el objetivo del presente estudio. El factor clave desarrollado en esta Tesis es el diseño del sistema combinado, extendiendo el proceso de foto-Fenton hasta que el agua residual, inicialmente biorrecalcitrante, alcanza la biodegradabilidad suficiente y es susceptible de ser tratada en un reactor biológico convencional, pudiendo ser también vertida al sistema de saneamiento municipal si se considerara económicamente más atractivo que instalar un biorreactor.

A continuación se resumen los puntos más reseñables de lo presentado en las secciones 3.3 y 3.4:

- ✓ La dosis de H_2O_2 necesaria para alcanzar cierto grado de mineralización puede utilizarse como parámetro de control en la operación rutinaria de una planta industrial.
- ✓ Pueden existir diferencias significativas entre los resultados obtenidos a escala piloto e industrial tanto en el proceso de foto-Fenton como en la etapa biológica. Las del tratamiento fotocatalítico pueden deberse a la falta de reproducibilidad de algunas de las condiciones operacionales tales como temperatura y salinidad del agua. La respuesta de un sistema biológico es siempre variable dependiendo de la población de microorganismos contenidos en la biomasa, que a su vez es función de la etapa de puesta en marcha y adaptación del reactor biológico.
- ✓ En cualquier caso, la experimentación en planta piloto se hace necesaria para permitir un correcto diseño de la planta industrial (FF/IBR frente a IBR/FF, por ejemplo) y fijar muchas de las condiciones adecuadas de operación (concentración de Fe, dosis de H_2O_2 , etc.). Otras variables serán decididas y optimizadas en la planta industrial durante la puesta en marcha y los primeros días de operación rutinaria.
- ✓ El proceso de foto-Fenton es capaz de aumentar la biodegradabilidad de aguas residuales reales contaminadas con sustancias recalcitrantes (COD: 200 – 500 mg/L).
- ✓ Tanto el diseño como la operación del proceso requieren una selección de tiempos de tratamiento y dosis de H_2O_2 basados en ensayos a escala piloto con aguas modelo para asegurar un control adecuado de aguas reales de composición variable y desconocida. Los resultados en planta piloto pueden extrapolarse a escala industrial pero aplicando factores de corrección que deben ir en la línea de aumentar

el tiempo de tratamiento de foto-Fenton para garantizar la biodegradabilidad del efluente.

- ✓ La tecnología combinada foto-Fenton solar / tratamiento biológico puede aplicarse en plantas con difícil acceso al sistema de saneamiento municipal, posibilitando bien el vertido directo de los efluentes bien su reutilización en las instalaciones industriales, pero también puede utilizarse para poder verter en la red de saneamiento municipal. En este caso, el tratamiento de foto-Fenton se aplicaría al agua residual industrial en la misma planta pero se evaluaría de forma que se garantizara que el vertido es compatible con la EDAR correspondiente.
- ✓ El empleo de una metodología consistente es esencial a la hora de operar este tipo de sistemas integrados, ya que cada agua residual debe estudiarse de manera independiente y detallada.
- ✓ Es preciso remarcar que la experimentación en planta piloto es muy útil para diseñar el tratamiento correcto, pero después éste debe afinarse y optimizarse en la planta industrial.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Considerando los objetivos del trabajo y todos los resultados presentados en esta Memoria se proponen unas conclusiones finales que se describen a continuación.

A partir del estudio de la degradación de la mezcla de plaguicidas comerciales mediante foto-Fenton solar puede concluirse que:

- 1) La especie de hierro empleada como fuente de catalizador inicial (Fe^{2+} o Fe^{3+}) no es un factor crítico, ya que no afecta a la eficiencia de degradación del proceso en términos de mineralización y consumos de H_2O_2 . No obstante, los iones ferrosos resultaron ser ligeramente más efectivos en la primera fase de degradación de las materias activas, debido a la rápida generación inicial de radicales $\cdot\text{OH}$.
- 2) 20 mg/L se considera la concentración de hierro más adecuada para llevar a cabo el proceso de foto-Fenton en fotorreactores tubulares con diámetro de tubo de entre 3 y 6 centímetros.
- 3) El proceso de foto-Fenton es más efectivo que el de Fenton para la degradación de la mezcla de plaguicidas seleccionada, siendo la reacción de Fenton 40 veces más lenta.

- 4) La eficiencia de degradación aumenta a medida que la temperatura de operación es mayor (desde 25 hasta 42 °C). A 50 °C se observa una pérdida significativa del hierro disuelto por precipitación, hecho que reduce la velocidad del proceso global. Se establece así 35 – 42 °C como rango óptimo de temperatura de operación en el fotorreactor y se descarta la necesidad de incluir aislamiento térmico o calefacción en las plantas del tipo CPC mediante foto-Fenton solar para el tratamiento de aguas residuales, ya que éstas operan correctamente a temperatura ambiente.
- 5) La presencia de iones SO_4^{2-} dentro del rango de concentraciones analizado (SO_4^{2-} : 50 – 500 mg/L) no tiene una influencia significativa sobre el consumo de H_2O_2 mientras que la presencia de iones Cl^- sí lo aumenta considerablemente. No obstante, si la concentración de Cl^- es suficientemente elevada (> 1000 mg/L), la generación de radicales Cl^\bullet y $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ puede contribuir de manera notable a la degradación de compuestos fácilmente oxidables en la fase inicial del tratamiento.
- 6) La presencia de iones SO_4^{2-} y Cl^- dentro del rango de concentraciones propio de aguas residuales convencionales (SO_4^{2-} : 50 – 500 mg/L, Cl^- : 100 – 2000 mg/L) no tiene una influencia significativa sobre el tiempo de tratamiento del proceso de foto-Fenton.
- 7) El H_2O_2 debe dosificarse de manera que no limite la velocidad de reacción pero a su vez evitando una dosis excesiva que provoque su uso ineficiente.

Considerando los análisis de toxicidad y biodegradabilidad puede afirmarse que:

- 8) El planteamiento adecuado para el tratamiento de estas aguas sería la aplicación de un proceso de foto-Fenton hasta conseguir la completa degradación de las materias activas, seguido de un biotratamiento.

Tras el estudio de la eficiencia del sistema combinado para el tratamiento de aguas modelo tanto a escala piloto como industrial y los ensayos de descontaminación de efluentes reales se concluye que:

- 9) La eficiencia del sistema combinado a escala piloto resultó ser mayor que en las instalaciones industriales.

- 10) El proceso de foto-Fenton es capaz de aumentar la biodegradabilidad y reducir la toxicidad de aguas residuales reales provenientes del lavado de envases de plaguicidas (COD: 200 – 500 mg/L), reduciendo de manera significativa la carga orgánica y eliminando también de manera efectiva las materias activas contenidas en las formulaciones comerciales.

- 11) La tecnología combinada foto-Fenton solar / tratamiento biológico puede aplicarse en plantas con difícil acceso al sistema de saneamiento municipal, posibilitando bien el vertido directo de los efluentes bien su reutilización en las instalaciones industriales. Por otro lado, la correcta operación del proceso de foto-Fenton permite el vertido de los efluentes fototratados al sistema de saneamiento convencional.

CONCLUSIONS

CONCLUSIONS

Considering the objectives of the present work and the obtained results, the main conclusions are summarized below.

From the study of the photo-Fenton degradation of the commercial pesticide mixture it can be concluded:

- 1) The use of ferrous or ferric ions as the catalyst source in Fenton reactions is not critical, as results were comparable for both in terms of degradation of active ingredients, mineralization and H₂O₂ consumption. Nevertheless, ferrous ions were slightly more active than ferric in the primary phase of active ingredients degradation due to the initial fast formation of reactive [•]OH radicals.
- 2) 20 mg/L was considered the most suitable iron concentration in tubular solar photoreactors with a diameter in the range 3 – 6 cm.
- 3) The improvement with solar irradiation over the dark reaction was clearly demonstrated. Under identical conditions, Fenton treatment would have to be 40 times longer than photo-Fenton to achieve complete pesticide elimination and even longer for comparable mineralization.

- 4) Photo-Fenton efficiency rose gradually with temperature until 42 °C, but at higher temperatures, a significant loss of iron by precipitation quickly occurred. Therefore, the optimal operating temperature inside the photoreactor should be between 35 and 45 °C, and no heating and/or thermal isolation are necessary for photo-Fenton wastewater treatment in CPC solar plants, which could operate properly at ambient temperature.
- 5) The presence of SO_4^{2-} did not significantly influence H_2O_2 consumption in the concentration range analyzed (0-500 mg/L) but the Cl^- ions increased H_2O_2 consumed. However, high concentrations of Cl^- (>1000 mg/L) could contribute to degradation during the first stages of the treatment, easily degrading oxidizable compounds due to the generation of Cl^\bullet and $\text{Cl}_2^{\bullet-}$.
- 6) The presence of both SO_4^{2-} and Cl^- anions did not noticeably reduce the photo-Fenton treatment time in the concentration range usually found in wastewater (SO_4^{2-} : 50 – 500 mg/L, Cl^- : 100 – 2000 mg/L).
- 7) H_2O_2 should be carefully dosed during the photo-Fenton treatment in order not to limit the degradation rate but avoiding its continued excess and inefficient use.

According to ecotoxicity and aerobic biodegradability assays:

- 8) The minimum requirement for successfully switching from chemical pre-oxidation to biological post-treatment would be the elimination of active pesticide ingredients.

After the study of the combined system efficiency for the treatment of model wastewater both in pilot and industrial scale, and the experiments of decontamination of real effluents it can be stated:

- 9) The degradation efficiency of the combined system was higher at pilot plant than at the industrial facilities.
- 10) Photo-Fenton process was able to reduce toxicity, increase biodegradability and eliminate the active ingredients of an industrial wastewater contaminated with pesticides (DOC: 200 – 500 mg/L).

- 11) This combined photo-Fenton/biotreatment technology can be applied in industrial plants with difficult access to the municipal sanitation and sewage system, making possible the direct discharge of the effluent or its reutilization in industrial facilities. On the other hand, the correct operation of the solar photo-Fenton systems could very often permit the disposal of the pre-treated wastewater in conventional sewage systems.

REFERENCIAS

REFERENCIAS

- 1er Informe de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo: Agua para Todos, Agua para la Vida. Marzo 2003.
- Acero J., Benitez F.J., Beltran de Heredia J., Leal A.I. Chemical treatment of cork-processing wastewaters for potential reuse. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79 (2004) 1065–1072.
- Adewuyi Y.G. Sonochemistry in environmental remediation. Combinative and hybrid sonophotocatalytic oxidation processes for the treatment of pollutants in water. *Environmental Science and Technology*, 39 (2005) 3409-3420.
- Ahn D.H., Chang W.S., Yoon T.I. Dye stuff wastewater treatment using chemical oxidation, physical adsorption and fixed bed biofilm process. *Process Biochemistry*, 34 (1999) 429–439.
- Alavanja M.C.R., Hoppin J.A., Kamel F. Health effects of chronic pesticide exposure: cancer and neurotoxicity. *Annual Review of Public Health*, 25 (2004) 155-197.
- Altin A. An alternative type of photoelectro-Fenton process for the treatment of landfill leachate. *Separation and Purification Technology*, 61 (2008) 391–397.
- Amat A., Arques A., López F., Miranda M.A. Solar photo-catalysis to remove paper mill wastewater pollutants. *Solar Energy*, 79 (2005) 393–401.
- Amat A.M., Arques A., García-Ripoll A., Santos-Juanes L., Vicente R., Oller I., Maldonado M.I., Malato S. A reliable monitoring of the biocompatibility of an effluent along an

- oxidative pre-treatment by sequential bioassays and chemical analyses. *Water Research*, 43 (2009) 784-792.
- Anastasiou N., Monoua M., Mantzavinos D., Kassinos D. Monitoring of the quality of winery influents/effluents and polishing of partially treated winery flows by homogeneous Fe(II) photo-oxidation. *Desalination*, 248 (2009) 836–842.
- Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Martota R. Advanced oxidation processes (AOPs) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53 (1999) 51-59.
- Anthonisen A.C., Loehr R.C., Prakasam T.B.S., Srinath E.G. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *Journal of Water Pollution Control*, 48 (5) (1976) 835-852.
- Araña J., Martínez Nieto J.L., Herrera Melián J.A., Doña Rodríguez J.M., González Díaz O., Pérez Peña O., Bergasa O., Alvarez A., Méndez J. Photocatalytic degradation of formaldehyde containing wastewater from veterinarian laboratories. *Chemosphere*, 55 (2004) 893–904.
- Arslan I. y Balcioglu I.A. Advanced oxidation of raw and biotreated textile industry wastewater with O₃, H₂O₂/UV-C and their sequential application. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76 (2001) 53-60.
- Atmaca E. Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method. *Journal of Hazardous Materials*, 163 (2009) 109–114.
- Azbar N., Yonar T., Kestioglu K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and colour removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*, 55 (1) (2004) 35-43.
- Bacardit J., Stötzner J., Chamarro E, Esplugas S. Effect of salinity on photo-Fenton process. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46 (2007) 7615-7619.
- Badawy M.I., Wahaab R.A., El-Kalliny A.S. Fenton-biological treatment processes for the removal of some pharmaceuticals from industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 167 (2009) 567–574.
- Bae J.H., Kim S.K., Chang H.S. Treatment of landfill leachates: ammonia removal via nitrification and denitrification and further COD reduction via Fenton's treatment followed by activated sludge. *Water Science and Technology*, 36 (12) (1997) 341-348.
- Bahnemann D. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Solar Energy*, 77 (2004) 445-459.
- Balanosky E., Fernandez J., Kiwi J., Lopez A. Degradation of membrane concentrates of the textile industry by Fenton like reactions in iron-free solutions at biocompatible pH values. *Water Science and Technology*, 40 (4-5) (1999) 417-424.
- Balcioglu I.A. y Otker M. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes. *Chemosphere*, 50 (2003) 85–95.
- Ballesteros Martín M.M., Sánchez Pérez J.A., Ación Fernández F.G., Casas López J.L.,

- García-Ripoll A., Amat A.M., Oller I., Malato Rodríguez S. Combined photo-fenton and biological oxidation for pesticide degradation. Effect of photo-treated intermediates on biodegradation kinetics. *Chemosphere*, 70 (2008) 1476-1483.
- Ballesteros Martín M.M., Sánchez Pérez J.A., Casas López J.L., Oller I., Malato Rodríguez S. Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation. *Water Research*, 43 (2009) 653-660.
- Bandala E.R., Arancibia-Bulnes C.A., Orozco S.L., Estrada C.A. Solar photoreactors comparison based on oxalic acid photocatalytic degradation. *Solar Energy*, 77 (5) (2004) 503-512.
- Bandala E.R., Peláez M.A., García-López A.J., Salgado M.J., Moeller G. Photocatalytic decolourisation of synthetic and real textile wastewater containing benzidine-based azo dyes. *Chemical Engineering and Processing*, 47 (2008) 169–176.
- Bandara J., Pulgarín C., Péringer P., Kiwi J. Chemical (photo-activated) coupled biological homogeneous degradation of p-nitro-o-toluene-sulfonic acid in a flow reactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 111 (1997) 253–263.
- Barratt P.A., Baumgartl A., Hannay N., Vetter M., Xiong F. CHEMOX™. Advanced wastewater treatment with the impinging zone reactor. *Water Science and Technology*, 35 (4) (1997) 347-352.
- Barb W.G., Baxendale J.H., George P., Hargrave K.R. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. *Nature*, 163 (1949) 692-694.
- Barb W.G., Baxendale J.H., George P., Hargrave K.R. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I. – The ferrous ion reaction. *Transactions of the Faraday Society*, 47 (1951a) 462-500.
- Barb W.G., Baxendale J.H., George P., Hargrave K.R. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part II. – The ferric ion reaction. *Transactions of the Faraday Society*, 47 (1951b) 591-616.
- Basha C.A., Chithra E., Sripriyalakshmi N.K. Electro-degradation and biological oxidation of non-biodegradable organic contaminants. *Chemical Engineering Journal*, 149 (2009) 25–34.
- Bauer R., Waldner G., Fallmann H., Hager S., Klare M., Krutzler T., Malato S., Maletzky P. The photo-fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment - novel developments. *Catalysis Today*, 53 (1999) 131-144.
- Bautista P., Mohedano A.F., Gilarranz M.A., Casas J.A., Rodriguez J.J. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 143 (2007) 128–134.
- Bautista P., Mohedano A.F., Casas J.A., Zazo J.A., Rodriguez J.J. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83 (10) (2008) 1323-1338.

- Beltrán F.J., Encinar J.M., González J.F. Industrial wastewater advanced oxidation. Part 2. Ozone combined with hydrogen peroxide or UV radiation. *Water Research*, 31 (10) (1997a) 2415-2428.
- Beltrán F.J., González M., González J.F. Industrial wastewater advanced oxidation. UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide. *Water Research*, 31(1997) 2405-2414.
- Beltrán F.J., Garcia-Araya J.F., Alvarez P.M., Rivas J. Aqueous degradation of atrazine and some of its byproducts with ozone and hydrogen peroxide. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 71 (4) (1998) 345-355.
- Beltrán F.J., García-Araya J.F., Frades J., Álvarez P., Gimeno O. Effects of single and combined ozonation with hydrogen peroxide or uv radiation on the chemical degradation and biodegradability of debittering table olive industrial wastewaters. *Water Research*, 33 (1999) 723-732.
- Beltrán-Heredia J., Torregrosa J., Domínguez J.R., Peres J.A. Kinetics of the reaction between ozone and phenolic acids present in agro-industrial wastewaters. *Water Research*, 35 (2001) 1077-1085.
- Beltrán-Heredia J., Torregrosa J., García J., Domínguez J.R., Tierno J.C. 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 (5) (2001b) 103–108.
- Beltrán-Heredia J., Domínguez J.R., López R. Advanced oxidation of cork-processing wastewater using Fenton's reagent: kinetics and stoichiometry. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79 (2004) 407–412.
- Beltrán-Heredia J., Domínguez J.R., Partido E. Physico-chemical treatment for the depuration of wine distillery wastewaters (vinasses). *Water Science and Technology*, 51 (1) (2005a) 159–166.
- Beltrán-Heredia J. y García J. Process Integration: Continuous Anaerobic Digestion-Ozonation Treatment of Olive Mill Wastewater. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44 (2005b) 8750-8755.
- Bertanza G., Collivignarelli C., Pedrazzani R. The role of chemical oxidation in combined chemical-physical and biological processes: experiences of industrial wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 44 (5) (2001) 109–116.
- Bes-Piá A., Mendoza-Roca J.A., Roig-Alcover L., Iborra-Clar A., Iborra-Clar M.I., Alcaina-Miranda M.I. Comparison between nanofiltration and ozonation of biologically treated textile wastewater for its reuse in the industry. *Desalination*, 157 (2003) 81-86.
- Bettazzi E., Caretti C., Caffaz S., Azzari E., Lubello C. Oxidative processes for olive mill wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 55 (10) (2007) 79–87.

- Bhargava S.K., Tardio J., Prasad J., Föger K., Akolekar D.B., Grocott S.C. Wet oxidation and catalytic wet oxidation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45 (2006) 1221-1258.
- Bigda R.J. Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chemical Engineering Progress*, 91 (12) (1996) 62-66.
- Bijan L. y Mohseni M. Using ozone to reduce recalcitrant compounds and to enhance biodegradability of pulp and paper effluents. *Water Science and Technology*, 50 (3) (2004) 173-182.
- Bijan L. y Mohseni M. Integrated ozone and biotreatment of pulp mill effluent and changes in biodegradability and molecular weight distribution of organic compounds. *Water Research*, 39 (2005) 3763-3772.
- Blanco J., Malato S., Fernández P., Vidal A., Morales A., Trincado P., Oliveira J.C., Minero C., Musci M., Casalle C., Brunotte M., Tratzky S., Dischinger N., Funken K-H., Sattler C., Vincent M., Collares-Pereira M., Mendes J.F., Rangel C.M. Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications. *Solar Energy*, 67(2000) 317-330.
- Bossmann S.H., Oliveros E., Gob S., Siegwart S., Dahlem S.P., Payawan L. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *Journal of Physical Chemistry A*, 102 (1998) 5542-5550.
- Bossmann S.H., Oliveros E., Goeb S., Kantor M., Goepfert A., Braun A.M., Lei L., Yue P.L. Oxidative degradation of polyvinyl alcohol by the photochemically enhanced Fenton Reaction. Evidence for the formation of supermacromolecules, *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, 26 (2001) 113-137.
- Bousselmi L., Geissen S.U., Schröder H. Textile wastewater treatment and reuse by solar catalysis: results from a pilot plant in Tunisia. *Water Science and Technology*, 49 (4) (2004) 331-337.
- Brillas E., Sirés I., Oturan M.A. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chemical Reviews*, 109 (2009) 6570-6631.
- Buxton G.V. y Green J.C. Reactions of some simple α - and β -hydroxyalkyl radicals with Cu^{2+} and Cu^+ ions in aqueous solution. A radiation chemical study. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions*, 1 (1978) 697-714.
- Cañizares P., Lobato J., Paz R., Rodrigo M.A., Sáez C. Advanced oxidation processes for the treatment of olive-oil mills wastewater. *Chemosphere*, 67 (2007) 832-838.
- Cañizares P., Paz R., Sáez C., Rodrigo M.A. Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: A comparison with ozonation and Fenton oxidation processes. *Journal of Environmental Management*, 90 (2009) 410-420.

- Casas López J.L., Cabrera Reina A., Ortega Gómez E., Ballesteros Martín M.M., Malato S., Sánchez Pérez J.A. Integration of solar photocatalysis and membrane bioreactor for pesticides degradation. *Separation Science and Technology*, 45 (2010) 1571-1578.
- Catalkaya E.C., Kargi F. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, 139 (2007) 244–253.
- Ciardelli G. y Ranieri N. The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation. *Water Research*, 35 (2) (2001) 567-572.
- Ciudad G., Rubilar O., Muñoz P., Ruiz G., Chamy R., Vergara C., Jeison D. Partial nitrification of high ammonia concentration wastewater as a part of a shortcut biological nitrogen removal process. *Process Biochemistry*, 40 (5) (2005) 1715-1719.
- Coelho A., Castro A., Dezotti M., Sant'Anna Jr G.C. Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, B137 (2006) 178–184.
- Colina-Márquez J., Machica-Martínez F., Li Puma G. Photocatalytic mineralization of commercial herbicides in a pilot-scale solar CPC reactor: photoreactor modelling and reaction. Kinetics constants independent of radiation field. *Environmental Science and Technology*, 43 (2009) 8953-8960.
- Convenio de Estocolmo, 2001. http://www.pops.int/documents/convtext/convtext_sp.pdf (accedido en 2010).
- Crittenden J.C., Zhang Y., Hand D.W., Perram D.L., Marchand E.G. Solar detoxification of fuel-contaminated groundwater using fixed-bed photocatalysts. *Water Environmental Research*, 68 (1996) 270–278.
- Da Hora Machado A.E., Xaviera T.P., de Souza D.R., de Miranda J.A., Mendonça Duarte E.T.F., Ruggiero R., de Oliveira L., Sattler C. Solar photo-Fenton treatment of chip board production waste water. *Solar Energy*, 77 (2004) 583-589.
- Datta N.C. Chemistry of iron(II) oxides and oxyhydroxides. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 40 (1981) 571-583.
- De Laat J., Le Truong G., Legube B. A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂. *Chemosphere*, 55 (2004) 715-723.
- De Laat J. y Le Truong G. Kinetics and modeling of the Fe(III)/H₂O₂ system in the presence of sulfate in acidic aqueous solutions. *Environmental Science and Technology*, 39 (2005) 1811-1818.
- De Laat J. y Le Truong G. Effects of chloride ions on the iron(III)-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on the efficiency of the Fenton-like oxidation process. *Applied Catalysis B: Environmental*, 66 (2006) 137-146.

- De Sena R.F., Tambosi J., Genena A.K., Moreira R., Schröder H.F., José H.J. Treatment of meat industry wastewater using dissolved air flotation and advanced oxidation processes monitored by GC–MS and LC–MS. *Chemical Engineering Journal*, 152 (2009) 151–157.
- Deng Y. y Englehardt J.D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water Research*, 40 (2006) 3683 – 3694.
- Desneux N., Decourtye A., Delpuech J.M. The sublethal effects of pesticides on beneficial arthropods. *Annual Review of Entomology*, 52 (2007) 81-106.
- Di Iaconi C., Lopez A., Ramadori R., Passino A. Tannery Wastewater Treatment by Sequencing Batch Biofilm Reactor. *Environmental Science and Technology*, 37 (2003) 3199-3205.
- Di Iaconi C., Ramadori R., Lopez A. The effect of ozone on tannery wastewater biological treatment at demonstrative scale. *Bioresource Technology*, 100 (2009) 6121–6124.
- Dias-Machado M., Madeira L.M., Nogales B., Nunes O.C., Manaia C.M. Treatment of cork boiling wastewater using chemical oxidation and biodegradation. *Chemosphere*, 64 (2006) 455–461.
- Dillert R., Vollmer S., Schober M., Theurich J., Bahnemann D., Arntz H.J., Pahlmann K., Wienefeld J., Schmedding T., Sage G. Photocatalytic Treatment of an industrial wastewater in the double-skin sheet reactor. *Chemical Engineering Technology*, 22 (1999a) 931-934.
- Dillert R., Vollmer S., Gross E., Schober M., Bahnemann D., Wienefeld D., Pahlmann K., Schmedding T., Arntz G., Sager G. Solar-catalytic treatment of an industrial wastewater. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 213 (1999b) 141–147.
- Directiva 76/464/CE del Consejo Europeo del 18 de mayo de 1976.
- Directiva 88/302/CE del Consejo Europeo del 18 de noviembre de 1987.
- Directiva 91/271/CE del Consejo Europeo del 21 de mayo de 1991.
- Directiva 91/414/CE del Consejo Europeo del 15 de junio de 1991.
- Directiva 91/676/CE del Consejo Europeo del 12 de diciembre de 1991.
- Directiva 94/62/CE del Consejo y el Parlamento Europeo del 20 de diciembre de 1994.
- Directiva 96/61/CE del Consejo Europeo del 24 de septiembre de 1996.
- Directiva 98/8/CE del Consejo y el Parlamento Europeo del 16 de febrero de 1998.
- Directiva 98/15/CE del Consejo Europeo del 27 de febrero de 1998.
- Directiva 2000/60/CE del Consejo y el Parlamento Europeo del 22 de diciembre de 2000.
- Directiva 2455/2001/CE, del Consejo y el Parlamento Europeo del 15 de diciembre de 2001.
- Directiva 2008/1/CE del Consejo y el Parlamento Europeo del 29 de enero de 2008.
- Directiva 2008/105/CE del Consejo y el Parlamento Europeo del 24 de diciembre de 2008.
- Directiva 2009/128/CE del Consejo Europeo del 21 de octubre de 2009.

- Dong Y., Chen J., Li C., Zhu H. Decoloration of three azo dyes in water by photocatalysis of Fe (III)–oxalate complexes/H₂O₂ in the presence of inorganic salts. *Dyes Pigments*, 73 (2007) 261-268.
- Drouiche M., Le Mignot V., Lounici H., Belhocine D., Grib H., Pauss A., Mameri N. A compact process for the treatment of olive mill wastewater by combining UF and UV/H₂O₂ techniques. *Desalination*, 169 (2004) 81-88.
- Durán A., Monteagudo J.M., Amores E. Solar photo-Fenton degradation of Reactive Blue 4 in a CPC reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 80 (2008) 42-50.
- Esplugas S., Giménez J., Contreras S., Pascual E., Rodríguez M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*, 36 (4) (2002) 1034-1042.
- Esplugas S., Bila D.M., Krause L.G.T., Dezotti M. Ozonation and advanced oxidation Technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *Journal Hazardous Materials*, 149 (2007) 631-642.
- Fallmann H., Krutzler T., Bauer R., Malato S., Blanco J. applicability of the photo-fenton method for treating water containing pesticides. *Catalysis Today*, 54 (1999) 309–319.
- Farré M.J., Franch M.I., Ayllón J.A., Peral J., Domènech X., Biodegradability of treated aqueous solutions of biorecalcitrant pesticides by means of photocatalytic ozonation. *Desalination*, 211 (2007) 22-33.
- Faust B. C. y Hoigné J. Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of •OH radicals in clouds, fog and rain. *Atmospheric Environment*, 24A (1990) 79-89.
- Fenton H.J.H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of Chemical Society*, 65 (1984) 899-910.
- Ferrer I., García-Reyes J.F., Mezcuca M., Thurman E.M., Fernández-Alba A.R. Multi-residue pesticide analysis in fruits and vegetables by liquid chromatography–time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1082 (2005a) 81-90.
- Ferrer I., García-Reyes J.F., Fernandez-Alba A.R. Identification and quantitation of pesticides in vegetables by liquid chromatography time-of-flight mass spectrometry. *Trends in Analytical Chemistry*, 24 (2005b) 671-682.
- Flynn C.M. Jr. Hydrolysis of inorganic iron(III) salts. *Chemical Reviews*, 84 (1984) 31-41.
- Fongsatitkul P., Elefsiniotis P., Yamasmit A., Yamasmit N. Use of sequencing batch reactors and Fenton's reagent to treat a wastewater from a textile industry. *Biochemical Engineering Journal*, 21 (2004) 213–220.
- Fontanier V., Farines V., Albet J., Baig S., Molinier J. Study of catalyzed ozonation for advanced treatment of pulp and paper mill effluents. *Water Research*, 40 (2006) 303-310.

- Ferrer I. y Thurman E.M. Multi-residue method for the analysis of 101 pesticides and their degradates in food and water samples by liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1175 (2007) 24–37.
- Freudenhammer H., Bahnemann D., Bousselimi L., Geissen S.U., Ghrabi A., Saleh F., Si-Salah A., Siemon U., Vogelpohl A. Detoxification and recycling of wastewater by solar-catalytic treatment. *Water Science and Technology*, 35 (4) (1997) 149-156.
- Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1 (2000) 1-21.
- Fujii M., Rose A.L., Waite T.D., Omura T. Kinetics of Fe(III)-organic ligand complexation in natural waters in the absence and presence of divalent cations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72 (2008) 1335–1349.
- Galindo C. y Kalt A. UV/H₂O₂ oxidation of azodyes in aqueous media: Evidence of a structure - Degradability relationship: *Dyes and Pigments*, 42 (3) (1999) 199-207.
- Gallard H. y De Laat J. Kinetic modelling of Fe(III)/H₂O₂ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound, *Water Research*, 34 (2000) 3107–3116.
- Gallard H. y De Laat J. Kinetics of oxidation of chlorobenzenes and phenyl-ureas by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂. Evidence of reduction and oxidation reactions of intermediates by Fe(II) or Fe(III). *Chemosphere*, 42 (2001) 405–413.
- Garcia J.C., Simionato J.I., da Silva A.E.C., Nozaki J., de Souza N.D. Solar photocatalytic degradation of real textile effluents by associated titanium dioxide and hydrogen peroxide. *Solar Energy*, 83 (2009) 316–322.
- Garcia-Ripoll A., Amat A.M., Arques A., Vicente R., Lopez M.F., Oller I., Maldonado M.I., Gernjak W. Increased biodegradability of ultracidtm in aqueous solutions with solar TiO₂ photocatalysis. *Chemosphere*, 68 (2007) 293-300.
- Garrido J.M., van Benthum W.A.J, van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J. Influence of Dissolved Oxygen Concentration on Nitrite Accumulation in a Biofilm Airlift Suspension Reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, 53 (1997) 168–178.
- Gernjak W., Fuerhacker M., Fernández-Ibañez P., Blanco J., Malato S., Solar Photo-Fenton treatment – Process Parameters and Process Control. *Applied Catalysis B: Environmental*, 64 (2006), 121.
- Gernjak W., Krutzler T., Malato S., Bauer R., Photo-Fenton treatment of olive mill wastewater applying a combined Fenton/flocculation pretreatment. *Journal of Solar Energy Engineering*, 129 (2007) 53–59.
- Giménez J., Curcó D., Qeral M.A. Photocatalytic Treatment of Phenol and 2,4-dichlorophenol in a Solar Plant in the Way to Scaling-up. *Catalysis Today*, 54 (1999) 229-244.

- Glaze W.H. 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 (1993) 1-11.
- Gogate P.R. y Pandit A.B. A review of comparative technologies for wastewater treatment. I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8 (2004a) 501-551.
- Gogate P.R. y Pandit A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, 8 (2004b) 553–597.
- Gomes de Moraes S., Sanches Freire R., Durán N. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. *Chemosphere*, 40 (2000) 369-373.
- Gomes A.I., Santos J.C., Vilar V., Boaventura R. Inactivation of Bacteria *E. coli* and photodegradation of humic acids using natural sunlight. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88 (3-4) (2009) 283-291.
- Goswami D.Y., Klausner J.F., Mathur G.D., Martin A., Wyness P., Schanze K., Turchi C., Marchand E. Solar photocatalytic treatment of groundwater at Tyndall AFB: field test results. In: *Proceedings of the 1993 Annual Conference of the American Solar Energy Society*, (1993) 235–239.
- Goswami D.Y., Sharma S.K., Mathur G.D., Jotshi C.K. Techno-Economic Analysis of Solar Detoxification Systems. *Journal of Solar Energy Engineering-Transactions of the ASME*, 119 (1997) 108-113.
- Gotvajn A., Tisler T., Zagorc-Koncan J. Comparison of different treatment strategies for industrial landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 1446–1456.
- Grafton-Cardwell E.E., Godfrey L.D., Chaney W.E., Bentley W.J. Various novel insecticides are less toxic to humans, more specific to key pests. *California Agriculture*, 59 (2005) 29-34.
- Grundl T. y Delwiche J. Kinetics of ferric oxyhydroxide precipitation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 14 (1993) 71-97.
- Guedes A., Madeira L., Boaventura R., Costa C. Fenton oxidation of cork cooking wastewater—overall kinetic analysis. *Water Research*, 37 (2003) 3061–3069.
- Gulyas H., von Bismarck R., Hemmerling L. Treatment of industrial wastewaters with ozono/hydrogen peroxide. *Water Science and Technology*, 32 (7) (1995) 127.134.
- Gupta S.K. y Sharma R. Biological oxidation of high strength nitrogenous wastewater. *Water Research*, 30 (3) (1996) 593-600.
- Haag W.R. y Yao C.D. Rate constant for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environmental Science and Technology*, 26 (1992) 1005-1013.

- Haber F. y Weiss J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proceedings of the Royal Society*, 147 (1934) 332-351.
- Haberl R., Urban W., Gehringer P., Szinovatz W. Treatment of pulp-bleaching effluents by activated sludge, precipitation, ozonation and irradiation. *Water Science and Technology*, 24 (1991) 229-239.
- Hai F.I., Yamamoto K., Fukushi K. Hybrid treatment systems for dye wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37 (2007) 315–377.
- Harvey J. y Han J.C-Y. Decomposition of oxamyl in soil and water. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 26 (3) (1978) 536-541.
- Haseborg E., Zamora T.M., Fröhlich J., Frimmel F.H. Nitrifying microorganisms in fixed-bed biofilm reactors fed with different nitrite and ammonia concentrations, *Bioresource Technology*, 101 (6) (2009) 1701-1707.
- Heinzle E., Geiger F., Fahmy M., Kut O.M. Integrated ozonation-biotreatment of pulp bleaching effluents containing chlorinated phenolic compounds. *Biotechnology Progress*, 8 (1992) 67-77.
- Höfl C., Sigl G., Specht O., Wurdack I., Wabner D. Oxidative degradation of AOX and COD by different advanced oxidation processes: a comparative study with two samples of a pharmaceutical wastewater. *Water Science and Technology*, 35 (4) (1997) 257-264.
- Hochstrat R., Wintgens T., Melin T., Jeffrey P. Wastewater reclamation and reuse in Europe: a model-based potential estimation. *Water Supply*, 5 (2005) 67–75.
- Hostachy J.C., Lenon G., Pisicchio J.L., Coste C., Legay C. Reduction of pulp and paper mill pollution by ozone treatment. *Water Science and Technology*, 35 (2-3) (1997) 261-268.
- Huang C.P., Donga C., Tang Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, 13 (1993) 361-377.
- Hsu Y.C., Yen C.H., Huang H.C. Multistage treatment of high strength dye wastewater by coagulation and ozonation. *Journal Chemical Technology and Biotechnology*, 71 (1998) 71-76.
- Ibáñez M., Sancho J.V., McMillan D., Rao R., Hernández F. Rapid non-target screening of organic pollutants in water by ultraperformance liquid chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry. *Trends in Analytical Chemistry*, 27(5) (2008) 481-489.
- Ikehata, K. y El-Din, M.G. Aqueous pesticide degradation by ozonation and ozone-based advanced oxidation processes: A review (part I). *Ozone: Science and Engineering*, 27 (2) (2005) 83-114.
- Imamura S. Catalytic and noncatalytic wet oxidation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38 (5) (1999) 1743-1753.
- Ince N.H., Tezcanli G., Belen R.K., Apikyan G. Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: The state of the art and environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 29 (2001) 167-176.

- International Standardisation Organisation (ISO), 1999. ISO 14042: Environmental management—life cycle assessment—life cycle impact assessment, Ginebra, Suiza.
- Jelić A., Petrović M., Barceló D. Multi-residue method for trace level determination of pharmaceuticals in solid samples using pressurized liquid extraction followed by liquid chromatography/quadrupole-linear ion trap mass spectrometry. *Talanta*, 80 (2009) 363-371.
- Joss A., Salzgeber D., Eugster J., König R., Rottermann K., Burger S., Fabijan P., Siegrist H.R. Full-scale nitrogen removal from digester liquid with partial nitrification and anammox in one SBR. *Environmental Science and Technology*, 43 (14) (2009) 5301-5306.
- Kang S.F., Liao C.H., Hung H.P. Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewater in the presence of ultraviolet light and ferrous ions. *Journal of hazardous materials*, 65 (1999) 317-333.
- Kang Y.W. y Hwang K.Y. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Research*, 34 (2000) 2786-2790.
- Kasprzyk-Hordern B., Ziólek M., Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 46 (4) (2003) 639-669.
- Kavitha V. y Palanivelu K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*, 55 (2004) 1235-1243.
- Kestioglu K., Yonara T., Azbar N. Feasibility of physico-chemical treatment and Advanced Oxidation Processes (AOPs) as a means of pre-treatment of olive mill effluent (OME). *Process Biochemistry*, 40 (2005) 2409–2416.
- Kiwi J., Pulgarín C., Péringier P., Grätzel M. Beneficial effects of homogeneous photo-Fenton pretreatment upon the biodegradation of anthraquinone sulfonate in waste water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 3 (1993) 85-99.
- Kiwi J., Lopez A., Nadtochenko V. Mechanism and Kinetics of the OH-Radical Intervention during Fenton Oxidation in the Presence of a Significant Amount of Radical Scavenger (Cl⁻). *Environmental Science and Technology*, 34 (2000) 2162-2168.
- Klavarioti M., Mantsavinos D., Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, 35 (2009) 402–417.
- Kos L. y Perkowski J. Chemical oxidation as a stage of highly efficient technologies for textile wastewater treatment. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 17 (2005) 99-105.
- Kunz A., Reginatto V., Durán. N. Combined treatment of textile effluent using the sequence *Phanerochaete chrysosporium*-ozone. *Chemosphere*, 44 (2001) 281-287.
- Kuo W.G. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Research*, 26 (1992) 881-886.

- Kurniawan T.A., Lo W.H., Chan G. Degradation of recalcitrant compounds from stabilized landfill leachate using a combination of ozone-GAC adsorption treatment. *Journal of Hazardous Materials*, B137 (2006) 443–455.
- Kurt U., Apaydin O., Gonullu M.T. Reduction of COD in wastewater from an organized tannery industrial region by Electro-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 143 (2007) 33–40.
- Lafi W.K., Shannak B., Al-Shannaga M., Al-Anbera Z., Al-Hasa M. Treatment of olive mill wastewater by combined advanced oxidation and biodegradation. *Separation and Purification Technology*, 70 (2009) 141–146.
- Lapertot M. y Pulgarín C. Biodegradability assessment of several priority hazardous substances: choice, application and relevance regarding toxicity and bacterial activity. *Chemosphere*, 65 (2006) 682–690.
- Lapertot M., Ebrahimi S., Dazio S., Rubinelli A., Pulgarín C. Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of a mixture of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 186 (2007) 34–40.
- Lapertot M., Ebrahimi S., Oller I., Maldonado M.I., Gernjak W., Malato S., Pulgarín C. Evaluating Microtox® as a tool for biodegradability assessment of partially treated solutions of pesticides using Fe^{3+} and TiO_2 solar photo-assisted processes. *Ecotoxicology Environment Safety*, 69 (2008) 546–555.
- Le Truong G., De Laat J., Legube B. Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H_2O_2 . *Water Research*, 38 (2004) 2384–2394.
- Lee C. y Yoon J. Temperature dependence of hydroxyl radical formation in the $\text{hv}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ systems. *Chemosphere*, 56 (2004) 923–934.
- Legrini O., Oliveros E., Braun A.M. Photochemical processes for water-treatment. *Chemistry Review*, 93 (1993) 671–698.
- Levec J. y Pintar A. Catalytic wet-air oxidation processes: a review. *Catalysis Today*, 124 (2007) 172–84.
- Ley española 11/1997 del 24 de abril.
- Ley española 10/1998 del 21 de abril.
- Li Y.M., Gu G.W., Zhao J.F., Yu H.Q., Qiu Y.L., Peng Y.Z. Treatment of coke-plant wastewater by biofilm systems for removal of organic compounds and nitrogen, *Chemosphere*, 52 (2003) 997–1005.
- Libro Blanco del Agua en España, 2000. Ministerio del Medio Ambiente. http://hercules.cedex.es/Informes/Planificacion/2000Libro_Blanco_del_Agua_en_Espana (accedido en 2010).
- Lim B.-R., Hu H.-Y., Ahn K.-H., Fujie K. Oxidative treatment characteristics of biotreated textile dyeing wastewater and chemical agents used in a textile-dyeing process by advanced oxidation process. *Water Science and Technology*, 49 (5–6) (2004) 137–143.

- Lin S.H. y Lin C.M. Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation. *Water research*, 27 (1993) 1743-1748.
- Lin S.H. y Chen M.L. Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse. *Water Research*, 31 (4) (1997) 868-876.
- Lin S.H. y Lai C.L. Kinetic characteristics of textile wastewater ozonation in fluidized and fixed activated carbon beds. *Water Research*, 34 (2000). 763-772.
- Logemann F.P. y Annee J.H.J. Water treatment with a fixed bed catalytic ozonation process. *Water Science and Technology*, 35 (4) (1997) 353-360.
- Lopez A., Ricco G., Ciannarella R., Rozzi A., Di Pinto A.C., Passino R. Textile wastewater reuse: Ozonation of membrane concentrated secondary effluent. *Water Science and Technology*, 40 (1999) 99-105.
- Lopez A., Bozzi A., Mascolo G., Kiwi J. Kinetic investigation on UV and UV/H₂O₂ degradations of pharmaceutical intermediates in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 156 (1-3) (2003) 121-126.
- Lopez A., Pagano M., Volpe A., Di Pinto A.P. Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. *Chemosphere*, 54 (2004) 1005–1010.
- Lopes de Morais y Peralta Zamora P. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials*, B123 (2005) 181–186.
- Lucas M.S., Peres J.A., Li Puma G. Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. *Separation and Purification Technology*, 72 (2010) 235–241.
- Luebke B. Pesticide-induced immunotoxicity: are humans at risk? *Human and Ecological Risk Assessment*, 8(2) (2002) 293-303.
- Luiz D.B., Genena A.K., Jose H.J., Moreira R.F., Schröder H.Fr. Tertiary treatment of slaughterhouse effluent: degradation kinetics applying UV radiation or H₂O₂/UV. *Water Science and Technology*, 60 (7) (2009) 1869-1874.
- Machado A.E., de Miranda J.A., de Freitas R.F., Duarte E.T., Ferreira L., Albuquerque Y., Ruggiero R., Sattler C., de Oliveira L. Destruction of the organic matter present in effluent from a cellulose and paper industry using photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 155 (2003) 231–241.
- Machado A.E., Padovani T., de Souza D., de Miranda J.A., Mendoza E.T., Ruggiero R., de Oliveira L., Sattler C. Solar photo-Fenton treatment of chip board production waste water. *Solar Energy*, 77 (2004) 583–589.
- Malato S., Blanco J., Richter C., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I. Solar Photocatalytic Mineralization of Commercial Pesticides: Oxamyl. *Solar Materials and Solar Cells*, 64 (2000) 1-14.

- Malato S., Blanco J., Vidal A., Richter C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Applied Catalysis B: Environmental*, 37 (2002) 1-15.
- Malato-Rodríguez S., Blanco-Galvez J., Maldonado-Rubio M.I., Fernández-Ibañez P., Alarcon-Padilla D., Collares-Pereira M., Farinha-Mendes J., Correia de Oliveira J. Engineering of solar photocatalytic collectors. *Solar Energy*, 77 (2004) 513-524.
- Malato S., Blanco J., Maldonado M.I., Oller I., Gernjak W., Pérez-Estrada L. Coupling solar photo-Fenton and biotreatment at industrial scale: Main results of a demonstration plant. *Journal of Hazardous Materials*, 146 (2007) 440–446.
- Malato S., Fernández-Ibañez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147 (2009) 1–59.
- Maldonado M.I., Malato S.; Pérez-Estrada L.A., Gernjak W., Oller I., Domenech X., Peral J. Partial degradation of five pesticides and an industrial pollutant by ozonation in a pilot-plant scale reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 138 (2006) 363-369.
- Mansano-Weiss C., Cohen H., Meyerstein D. Reactions of peroxy radicals with $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 91 (2002) 199–204.
- Mansilla H.D., Yeber M.C., Freer J., Rodríguez J., Baeza J. Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry. *Water Science and Technology*, 35 (4) (1997) 273-278.
- Mantzavinos D. y Psillakis E. Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment. *Journal Chemical Technology Biotechnology*, 79 (2004) 431–454.
- Marcucci M., Ciardelli G., Matteucci A., Ranieri L., Russo M. Experimental campaigns on textile wastewater for reuse by means of different membrane processes. *Desalination*, 149 (2002) 137- 143.
- Martínez-Huitle C.A. y Ferro S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: Direct and indirect processes. *Chemical Society Reviews*, 35 (2006) 1324-1340.
- Marugán J., Aguado J., Gernjak W., Malato S. Solar photocatalytic degradation of dichloroacetic acid with silica-supported titania at pilot plant scale. *Catalysis Today*, 129 (2007) 59-68.
- Mascolo G., Ciannarella R., Balest L., Lopez A. Effectiveness of UV-based advanced oxidation processes for the remediation of hydrocarbon pollution in the groundwater: A laboratory investigation. *Journal of Hazardous Materials*, 152 (2008) 1138–1145.
- Mascolo G., Laera G., Pollice A., Cassano D., Pinto A., Salerno C., Lopez A. Effective organics degradation from pharmaceutical wastewater by an integrated process including membrane bioreactor and ozonation. *Chemosphere*, 78 (2010) 1100–1109.

- Mehos M.S. y Turchi C.S. Field testing solar photocatalytic detoxification on TCE-contaminated groundwater. *Environmental Progress*, 12 (1993) 194–199.
- Mendoza-Marín C., Osorio P., Benítez N., Decontamination of industrial wastewater from sugarcane crops by combining solar photo-Fenton and biological treatments. *Journal of Hazardous Materials*, 177 (2010) 851–855.
- Mert B.K., Yonar T., Kiliç M. K., Kestioglu K. Pre-treatment studies on olive oil mill effluent using physicochemical, Fenton and Fenton-like oxidations processes. *Journal of Hazardous Materials*, 174 (2010) 122–128.
- Mezcua M., Malato O., García-Reyes J.F., Molina-Díaz A., Fernández-Alba A.R. accurate-mass databases for comprehensive screening of pesticide residues in food by fast liquid chromatography time-of-flight mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 81 (2009) 913–929.
- Mineau P., Downes C.M., Kirk D.A., Bayne E., Csizy M. Patterns of bird species abundance in relation to granular insecticide use in the Canadian Prairies. *Ecoscience*, 12(2) (2005) 267-278.
- Minero C., Pelizzetti E., Malato S., Blanco J. Large solar plant photocatalytic water decontamination: Degradation of pentachlorophenol. *Chemosphere*, 26 (1993) 2103-2119.
- Mishra V.S., Mahajani V.V., Joshi J.B. Wet air oxidation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 34 (1995) 2-48.
- Mo Kim Y., Park D., Sung Lee D., Jung K., Park J.M. Sudden failure of biological nitrogen and carbon removal in the full-scale pre-denitrification process treating cokes wastewater. *Bioresource Technology*, 100 (2009) 4340–4347.
- Möbius C.H. y Helble A. Combined ozonation and biofilm treatment for reuse of papermill wastewaters. *Water Science and Technology*, 49 (4) (2004) 319–323.
- Moraes J.E.F., Quina F.H., Nascimento C.A.O., Silva D.N., Chiavone-Filho O. Utilization of solar energy in the photodegradation of gasoline in water and of oil-field-produced water. *Environmental Science and Technology*, 38 (2004) 3746-3751.
- Mudliar R., Umare S.S., Ramteke D.S., Wate S.R. Energy efficient—Advanced oxidation process for treatment of cyanide containing automobile industry wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) 1474–1479.
- Muñoz I., Rieradevall J., Torrades F., Peral J., Doménech X. Environmental assessment of different advanced oxidation processes applied to a bleaching Kraft mill effluent. *Chemosphere*, 62 (2006a) 9–16.
- Muñoz I., Peral J., Ayllon J.A., Malato S., Passarinho P., Domenech X. Life cycle assessment of a coupled solar photocatalytic–biological process for wastewater treatment. *Water Research*, 40 (2006b) 3533 – 3540.

- Navarro P., Sarasa J., Sierra D., Esteban S., Ovelleiro J.L. Degradation of wine industry wastewaters by photocatalytic advanced oxidation. *Water Science and Technology*, 51 (1) (2005) 113–120.
- Navarro S., Fenoll J., Velac N., Ruiz E., Navarro G. Photocatalytic degradation of eight pesticides in leaching water by use of ZnO under natural sunlight. *Journal of Hazardous Materials*, 172 (2-3) (2009) 1303-1310.
- Navntoft C., Araujo P., Litter M.I., Apella M.C., Fernández D., Puchulu M.E., Hidalgo M.V., Blesa M.A. Field Tests of the Solar Water Detoxification SOLWATER Reactor in Los Pereyra, Tucumán, Argentina. *Journal of Solar Energy Engineering*, 129 (2007) 127-134.
- Neamtu M., Siminiceanu I., Yediler A., Kettrup A. Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation. *Dyes and Pigments*, 53 (2) (2002) 93-99.
- Neyens E. y Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, B98 (2003) 33–50.
- Nogueira R.F.P., Silva M.R., Trovo A.G. Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds. *Solar Energy*, 79 (2005) 384-392.
- OECD, 1999. Guidelines for Testing of Chemicals. Simulation Tests Aerobic Sewage Treatment 303A; Organisation for Economic Co-operation and Development: Paris.
- Oeller H.J., Demel I., Weinberger G. Reduction in residual COD in biologically treated paper mill effluents by means of combined ozone and ozone/UV reactor stages. *Water Science and Technology*, 35 (2-3) (1997) 269-276.
- Oliveros E., Legrini O., Hohl M., Muller T., Braun A.M. Large scale development of a light-enhanced Fenton reaction by optimal experimental design. *Water Science and Technology*, 35 (4) (1997) 223-230.
- Oller I., Gernjak W., Maldonado M.I., Pérez-Estrada L.A., Sánchez-Pérez J.A., Malato S. Solar photocatalytic degradation of some hazardous water-soluble pesticides at pilot-plant scale. *Journal of Hazardous Materials*, 138 (2006) 507-517.
- Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J.A., Maldonado M.I., Gernjak W., Pérez-Estrada L., Muñoz J.A., Ramos C., Pulgarín C. Pre-Industrial-Scale Combined Solar Photo-Fenton and Immobilised Biomass Activated-Sludge Bio-treatment. *Industrial Engineering Chemical Research*, 46 (2007a) 7477-7475.
- Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J.A., Gernjak W., Maldonado M.I., Pérez-Estrada L.A., Pulgarín C. A combined solar photocatalytic-biological field system for the mineralization of an industrial pollutant at pilot scale. *Catalysis Today*, 122 (2007b) 150–159.

- Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J.A., Maldonado M.I., Gasso R. Detoxification of wastewater containing five common pesticides by solar AOPs–biological coupled system. *Catalysis Today*, 129 (2007c) 69–78.
- Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J.A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. *Science of the total environment*, (2010) (doi:10.1016/j.scitotenv.2010.08.061)
- Ongley E.D. Control of water pollution from agriculture: FAO irrigation and drainage paper 55. Food Sources and Agriculture Organization of the United Nations: Rome (1996).
- Parra S., Sarria V., Malato S., Péringer P., Pulgarín C. Photochemical versus coupled photochemical–biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon. *Applied Catalysis B: Environmental*, 27 (2000) 153–168.
- Parra S., Malato S., Pulgarín C. New integrates photocatalytic-biological flow system using supported TiO₂ and fixed bacteria for the mineralization of isoproturon. *Applied Catalysis B: Environmental*, 36 (2002) 131-144.
- Parsons S.A. y Williams M. Introduction in *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, ed. By Parsons S. IWA Publishing, London (2004) 1–5.
- Paton I.K., Lemon M., Freeman B., Newman J.D. Electrochemical peroxidation of contaminated aqueous leachate. *Journal of Applied Electrochemistry*, 39 (2009) 2593–2596.
- Peña M., Coca M., González G., Rioja R., García M.T. Chemical oxidation of wastewater from molasses fermentation with ozone. *Chemosphere*, 51 (2003) 893–900.
- Peres J.A., Beltrán-Heredia J., Dominguez J.R. Integrated Fenton's reagent—coagulation/flocculation process for the treatment of cork processing wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, B107 (2004) 115–121.
- Pérez M., Torrades F., Domenech X., Peral J. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Research*, 36 (2002) 2703-2710.
- Pérez M., Torrades F., García-Hortal J., Domenech X., Peral J. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 36 (2002) 63–74.
- Pérez-Moya M., Graells M., del Valle L.J., Centelles E., Mansilla H.D., Fenton and photo-Fenton degradation of 2-chlorophenol: Multivariate analysis and toxicity monitoring. *Catalysis Today*. 124 (2007) 163-171.
- Petrovic M., Gros M., Barcelo D. Multi-residue analysis of pharmaceuticals in wastewater by ultra-performance liquid chromatography–quadrupole–time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1124 (2006) 68-81.
- Pignatello J.J., Liu D., Huston P. Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction. *Environmental Science and Technology*, 33 (1999) 1832–1839.

- Pignatello J.J., Oliveros E., MacKay A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36 (2006) 1-84.
- Poletti M., Maia A. H., Omoto C. Toxicity of neonicotinoid insecticides to *Neoseiulus californicus* and *Phytoseiulus macropilis* (Acari: Phytoseiidae) and their impact on functional response to *Tetranychus urticae* (Acari: Tetranychidae). *Biological Control*, 40 (2007) 30-36.
- Poole A.J. Treatment of biorefractory organic compounds in wool scour effluent by hydroxyl radical oxidation. *Water Research*, 38 (2004) 3458–3464.
- Prato-Garcia D., Vasquez-Medrano R., Hernandez-Esparza M. Solar photoassisted advanced oxidation of synthetic phenolic wastewaters using ferrioxalate complexes. *Solar Energy*, 83 (3) (2009) 306-315.
- Prieto O., Feroso J., Nuñez Y., del Valle J.L, Irusta R. Decolouration of textile dyes in wastewaters by photocatalysis with TiO_2 . *Solar Energy*, 79 (4) (2005) 376-383.
- Primo O., Rueda A., Rivero M.J., Ortiz I. An Integrated Process, Fenton Reaction-Ultrafiltration, for the Treatment of Landfill Leachate: Pilot Plant Operation and Analysis. *Industrial Engineering Chemical Research*, 47 (2008) 946-952.
- Real Decreto 1620/2007 del 7 de diciembre.
- Reglamento Europeo CE nº 793/93 del Consejo y del Parlamento Europeo del 23 de marzo de 1993.
- Reglamento Europeo CE nº 166/2006 del Consejo y del Parlamento Europeo del 18 de enero de 2006.
- Reglamento Europeo CE nº 1906/2007 del Consejo y del Parlamento Europeo del 1 de junio de 2007.
- Reglamento del Dominio Público Hidráulico. Real Decreto 849/1986.
- Rincón A.G. y Pulgarín C. Absence of *E. coli* regrowth after Fe^{3+} and TiO_2 solar photoassisted disinfection of water in CPC solar photoreactor. *Catalysis Today*, 124 (2007) 204-214.
- Rivas F.J., Beltrán F., Carvalho F., Acedo B., Gimeno O. Stabilized leachates: sequential coagulation–flocculation + chemical oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, B116 (2004) 95–102.
- Rice R.G. Applications of ozone for industrial wastewater treatment - A review. *Ozone: Science and Engineering*, 18 (6) (1997) 477-515.
- Rizzo L., Lofrano G., Grassi M., Belgiorno V. Pre-treatment of olive mill wastewater by chitosan coagulation and advanced oxidation processes. *Separation and Purification Technology*, 63 (2008) 648–653.

- Rodríguez J., Jorge C., Zúñiga P. Solar Water Disinfection Studies With Supported TiO₂ and Polymer-Supported Ru(II) Sensitizer in a Compound Parabolic Collector. *Journal of Solar Energy Engineering*, 132 (2010) 011001-011005.
- Romero M., Blanco J., Sánchez B., Vidal A., Malato S., Cardona A., García E. Solar photocatalytic degradation of water and air pollutants: challenges and perspectives. *Solar Energy*, 66 (1999) 169-182.
- Ruiz G., Jeison D., Chamy R. Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration. *Water Research*, 37 (2003) 1371–1377.
- Safe S.H. Endocrine disruptors and human health-is there a problem? *Environmental Health Perspectives*, 108 (2000) 487-493.
- Saien J. y Nejati H. Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 148 (2007) 491–495.
- San Sebastián N., Fíguls J., Font X., Sánchez A. Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials*, B101 (2003) 315–322.
- Sapieszko R.S., Patel R.C., Matijevic E. Ferric Hydroxide Sols. 2. Thermodynamics of Aqueous Hydroxo and Sulfato Ferric Complexes. *Journal of Physical Chemistry*, 81 (1977) 1061-1068.
- Sarria V., Parra S., Adler N., Peringer P., Benitez N., Pulgarín C. Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. *Catalysis Today*, 76 (2002) 301–315.
- Sarria V., Deront M., Péringer P., Pulgarín C. Degradation of a biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewaters by a new integrated iron(III) photoassisted–biological treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 40 (2003a) 231–246.
- Sarria V., Kenfack S., Guillod O., Pulgarín C. An innovative coupled solar-biological system at field pilot scale for the treatment of biorecalcitrant pollutants *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 159 (2003b) 89-99.
- Sattler C., Funken K.H., de Oliveira L., Tzschirner M., Machado A. Paper mill wastewater detoxification by solar photocatalysis. *Water Science and Technology*, 49 (4) (2004) 189–193.
- Sagawe G., Lehnard A., Lübber M., Bahnemann D. The Insulated Solar Fenton Hybrid Process: Fundamental Investigations. *Helvetica Chimica Acta*, 84 (2001) 3742-3759.
- Schrank S.G., José H.G, Moreira R.F., Schröder H. Fr. Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters. *Chemosphere* 60 (2005) 644–655.
- Scott J.P. y Ollis D.F. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. *Environmental Progress*, 14 (1995) 88-103.

- Scott J.P. y Ollis D.F. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment II: recent illustrations and experiences. *Journal of Advanced Oxidation Technology*, 2 (1997) 374–381.
- Segura C., Zaror C., Mansilla H. D., Mondaca M. A. Imidacloprid oxidation by photo-Fenton reaction. *Journal of Hazardous Materials*, 150 (2008) 679-686.
- Sharma B. y Alhert R.C. Nitrification and nitrogen removal. *Water Research*, 11 (10) (1977) 897-925.
- Sillén L.G. y Martell A.E. *Stability Constants of Metal-ion Complexes*. The Chemical Society, London, 1964.
- Sirtori C., Zapata A., Oller I., Gernjak W., Agüera A., Malato S. Decontamination of industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment. *Water Research*, 43 (2009a) 661-668.
- Sirtori C., Zapata A., Oller I., Gernjak W., Agüera A., Malato S. Solar photo-Fenton as finishing step for biological treatment of a pharmaceutical wastewater, *Environmental Science and Technology*, 43 (2009b) 1185-1191.
- Sirtori C., Malato S., Gernjak W., Agüera A. Effect of water-matrix composition on Trimethoprim solar photodegradation kinetics and pathways. *Water Research*, 44 (2010) 2735-2744.
- Sulzberger B. y Laubscher H. Reactivity of various types of iron(III) (hydr)oxides towards light-induced dissolution. *Marine Chemistry*, 50 (1995) 103-115.
- Sun Y. y Pignatello J.J. Activation of hydrogen peroxide by iron(III) chelates for abiotic degradation of herbicides and insecticides in water. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 41 (1993) 308-312.
- Suty H., De Traversay C., Cost M. Applications of Advanced Oxidation Processes: Present and Future. *Water Science and Technology*, 49 (2004) 227-233.
- Sychev A.Y. y Isaak V.G. Iron compounds and the mechanisms of the homogeneous catalysis of the activation of O₂ and H₂O₂ and of the oxidation of organic substrates. *Russian Chemical Reviews*, 64 (1995) 1105-1129.
- Tambosi J.L., Di Domenico M., Schirmer W.N., José H.J., Moreira R. Treatment of paper and pulp wastewater and removal of odorous compounds by a Fenton-like process at the pilot scale. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81 (2006) 1426–1432.
- Tekin H., Bilkay O., Ataberk S.S., Balta T.H., Ceribasi I.H., Sanin F.D., Dilek F.B., Yetis U. Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, B136 (2006) 258–265.
- Tišler T., Jemec A., Mozetič B., Trebše P. Hazard identification of imidacloprid to aquatic environment. *Chemosphere*, 76 (7) (2009) 907-914.

- Tizaoui C., Bouselmi L., Mansouri L., Ghrabi A. Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems. *Journal of Hazardous Materials*, 140 (2007) 316–324.
- Tokumura M., Ohta A., Znad H.T., Kawase Y. UV light assisted decolorization of dark brown colored coffee effluent by photo-Fenton reaction. *Water Research*, 40 (2006) 3775–3784.
- Torrades F., Pérez M., Mansilla H.D., Peral J. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. *Chemosphere*, 53 (2003) 1211–1220.
- Torres R.A., Nieto J.I., Combet E., Pétrier C., Pulgarín C. Influence of TiO₂ concentration on the synergistic effect between photocatalysis and high-frequency ultrasound for organic pollutant mineralization in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 80 (2008) 168–175.
- Umar M., Aziz H.A., Yusoff M.S. Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. *Waste Management* 30 (2010) 2113–2121.
- Urtiaga L., Rueda A., Anglada A., Ortizife I. Integrated treatment of landfill leachates including electrooxidation at pilot plant scale. *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2009) 1530–1534.
- Vidal G., Nieto J., Mansilla H.D., Bornhardt C. Combined oxidative and biological treatment of separated streams of tannery wastewater. *Water Science and Technology*, 49 (4) (2004) 287–292.
- Vilar V., Gomes A. I. E., Ramos V. M., Maldonado M. I., Boaventura R. A. R. Solar photocatalysis of a recalcitrant coloured effluent from a wastewater treatment plant. *Photochemical & Photobiological Sciences*, (8) (2009a) 691–698.
- Vilar V., Maldonado M.I., Oller I., Malato S., Boaventura R. Solar treatment of cork boiling and bleaching wastewaters in a pilot plant. *Water Research*, 43 (2009b) 4050–4062.
- Villén L., Manjon F., Garcia-Fresnadillo D., Orellana G. Solar water disinfection by photocatalytic singlet oxygen production in heterogeneous medium. *Applied Catalysis B: Environmental*, 69 (2006) 1–9.
- Vinod V.P. y Anirudhan T.S. Photocatalytic degradation for environmental applications - A review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77 (2002) 102–116.
- Vogelpohl A. Applications of AOPs in wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 55 (2007) 207–211.
- Von Gunten U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*, 37 (7) (2003) 1443–1467.
- Von Sonntag C., Dowideit P., Fang X., Mertens R., Pan X., Schuchmann M.N., Schuchmann, H.-P. The fate of peroxy radicals in aqueous solution. *Water Science and Technology*, 35 (4) (1997) 9–15.

- Walling C. Fenton reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*, 8 (1975) 125 – 131.
- Walling C. Intermediates in the reactions of Fenton type reagents. *Accounts of Chemical Research*, 31 (1998) 155-157.
- Wang X.J., Chen S.L., Gu X.Y., Wang K.Y., Qian Y.Z. Biological aerated filter treated textile washing wastewater for reuse after ozonation pre-treatment. *Water Science and Technology*, 58 (4) (2008) 919-923.
- Wang X.J., Chen S., Gu X., Wang K. Pilot study on the advanced treatment of landfill leachate using a combined coagulation, Fenton oxidation and biological aerated filter process. *Waste Management*, 29 (2009) 1354–1358.
- Wang C.T, Chou W.L., Chung M.H., Kuo W.M. COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fibre cathode. *Desalination*, 253 (2010) 129–134.
- Well M., Dillert R.H.G., Bahnemann D.W., Benz V.W., Mueller, M.A. A novel nonconcentrating reactor for solar water detoxification. *Journal of Solar Energy Engineering-Transactions of the ASME*, 119 (1997) 114-119.
- Wells C.F. y Salam M.A. The effect of pH on the kinetics of the reaction of iron(II) with hydrogen peroxide in perchlorate media. *Journal of the Chemical Society A*, (1968) 24–29.
- Wiszniewski J., Robert D., Surmacz-Gorska J., Miksch K., Weber J.V. Landfill leachate treatment methods: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 4 (2006) 51–61.
- Wojtenko I, Stinson M.K., Field R. Performance of ozone as a disinfectant for combined sewer overflow. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 31 (4) (2001) 295-309.
- Wyness P., Klausner J.F., Goswami D.Y. Performance of Nonconcentrating Solar Photocatalytic Oxidation Reactors, Part I: Flat-Plate Configuration. *Journal of Solar Energy.-Transactions of the ASME*, 116 (1994) 2-7.
- Xu M., Wang Q., Hao Y. Removal of organic carbon from wastepaper pulp effluent by lab-scale solar photo-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials* 148 (2007) 103–109.
- Yasui H., Nakamura K., Sakuma S., Iwasaki M., Sakai A. A full-scale operation of a novel activated sludge process without excess sludge production. *Water Science and Technology*, 34 (3-4) (1996) 395–404.
- Yonar T., Kaplar Yonar G., Kestioglu K., Azbar N. Decolourisation of textile effluent using homogeneous photochemical oxidation processes. *Coloration Technology*, 121 (2005) 258-264.
- Zapata A., Oller I., Gallay R., Pulgarín C., Maldonado M.I., Malato S., Gernjak W. Comparison of photo-Fenton treatment and coupled photo-Fenton and biological treatment for detoxification of pharmaceutical industry contaminants. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 11 (2008) 261–269.

Zehavi D. y Rabani J. The oxidation of aqueous bromide ions by hydroxyl radicals. A pulse radiolytic investigation. *Journal of Physical Chemistry*, 76 (1972) 312–319.

Zepp R.G., Faust B.C., Hoigné J. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction. *Environmental Science and Technology*, 26 (1992) 313- 319.

GLOSARIO

GLOSARIO

2,4-D	Ácido diclorofenoxiacético
$\tilde{\alpha}$ -MFG	$\tilde{\alpha}$ -fenilmetilglicina
AC	Carbón activo (<i>activated carbon</i>)
AMBI	5-amino-6-metil-2-benzimidazolón
ANX	Ácido nalidíxico
AOP	<i>Advanced Oxidation Process</i>
AOX	Halógenos orgánicos adsorbibles (<i>adsorbable organic halogens</i>)
ATU	Allil tiourea
BA	Biorreactor aerobio
BAn	Biorreactor anaerobio
BAOS	Bacterias aeróbicas oxidantes de azufre
BIO	Tratamiento biológico
BFA	Biofiltros aerobios
BLF	Biorreactor de lecho fijo
BPC	Bifenilos policlorados
C	Coagulación
CAC	Craqueo ácido
CI	Cromatografía iónica
CIT	Carbono inorgánico total
COD	Carbono orgánico disuelto
COP	Contaminantes orgánicos persistentes
COT	Carbono orgánico total
CPA	Cloruro de polialuminio

CPC	Captador parabólico compuesto
CT	Carbono total
CWAO	Oxidación húmeda catalítica
DBO o DBO ₅	Demanda biológica de oxígeno
DDT	Dicloro difenil tricloroetano
DOC	<i>Dissolved Organic Carbon</i>
DQO	Demanda química de oxígeno
DSSR	<i>Double skin sheet reactor</i>
E-PRTR	Registro Europeo de Emisiones y Transporte de Contaminantes
EDAR	Estación depuradora de aguas residuales
EC	Electro-coagulación
EF	Electro-Fenton
EFL	Electro-floculación
EIC	Cromatograma de iones extraídos
EO	Electro-oxidación
EODC	Electro-oxidación con diamante conductivo
EOM	Estado de oxidación medio
EPA	Agencia de Protección Ambiental (<i>Environmental Protection Agency</i>)
ESI	<i>Electrospray</i>
ETG	<i>European Technology Group</i>
F	Fenton
FA	Filtro de arena
FAD	Flotación por aire disuelto
FC	Factor de concentración
FEF	Foto-electro-Fenton
FF	Foto-Fenton
FFR	Fotorreactor de película en cascada (<i>falling film reactor</i>)
FL	Floculación
GAC	Carbón activo granular (<i>granulated activated carbon</i>)
HCB	Hexaclorobenceno
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
HPLC-UV/DAD	Cromatografía líquida de alta resolución con detector de red de diodos
IBR	Biorreactor de biomasa inmovilizada (<i>immobilized biomass reactor</i>)
II	Intercambio iónico
INE	Instituto Nacional de Estadística
ISO	Organización Internacional para la Estandarización
k	Constante cinética

K	Constante de equilibrio
LC ₅₀	Concentración letal que genera la mortalidad de 50% de los organismos testados
LC-MS	Cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas
LC-TOF-MS	Cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas con analizador de tiempo de vuelo
<i>m/z</i>	Relación masa / carga del ion
MBR	Biorreactor de membrana (<i>membrane biorreactor</i>)
MTBE	Éter metil terc-butílico
N	Neutralización
NCA	Normas de calidad ambiental
NF	Nanofiltración
NDIR	Detector infrarrojo no dispersivo
OCDE	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos
OMS	Organización Mundial de la Salud
ONU	Organización de Naciones Unidas
OUR	Tasa de respiración (<i>Oxygen Uptake Rate</i>)
P	Presión
PAO	Procesos avanzados de oxidación
PCB	bifenilos policlorados
PD	Productos de degradación
PEQ	Peroxidación electroquímica
PIB	Producto interior bruto
PNUMA	Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente
PLC	Controlador lógico programable
PSA	Plataforma Solar de Almería
PT	Polifenoles totales
PTFE	Politetrafluoroetileno
PTC	Captadores cilíndrico-parabólico
REACH	Registro, evaluación, autorización y restricción de sustancias químicas (<i>Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical Substances</i>)
RD	Real Decreto
SBNR	Biorreactor con eliminación directa de nitrógeno
SBR	Biorreactor discontinuo secuencial (<i>sequential batch reactor</i>)
SBBGR	Biorreactor granular de biopelícula discontinuo secuencial (<i>sequencing batch biofilter granular reactor</i>)

SCADA	Control supervisorio y adquisición de datos (<i>supervisory control and data acquisition</i>)
SPE	Extracción en fase sólida (<i>solid phase extraction</i>)
STS	Sólidos totales en suspensión
SWAO	Oxidación húmeda supercrítica
T	Temperatura
TCM	Tetraclorometano
TIC	Cromatograma de iones totales
UAL	Universidad de Almería
UE	Unión Europea
UF	Ultrafiltración
UNESCO	Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura
US	Ultrasonidos
UV	Ultravioleta
UV/VIS	Ultravioleta visible
VSS	Concentración de sólidos volátiles
WAO	Oxidación húmeda
WFD	Directiva Marco del Agua (<i>Water Framework Directive</i>)
ZW	Zahn-Wellens

ANEXO

ANEXO

Los resultados de la presente investigación han dado lugar a cinco artículos publicados en revistas científicas internacionales:

- Zapata A., Velegraki T., Sánchez-Pérez J.A., Mantzavinos D., Maldonado M.I., Malato S. Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88 (2009) 448–454.
- Zapata A., Oller I., Bizani E., Sánchez-Pérez J.A., Maldonado M.I., Malato S. Evaluation of operational parameters involved in solar photo-Fenton degradation of a commercial pesticide mixture. *Catalysis Today*, 144 (2009) 94–99.
- Zapata A., Oller I., Rizzo L., Hilgert S., Maldonado M.I., Sánchez-Pérez J.A., Malato S. Evaluation of operating parameters involved in solar photo-Fenton treatment of wastewater: Interdependence of initial pollutant concentration, temperature and iron concentration. *Applied Catalysis B: Environmental*, 97 (2010) 292–298.
- Zapata A., Malato S., Sánchez-Pérez J.A., Oller I., Maldonado M.I. Scale-up strategy for a combined solar photo-Fenton/biological system for remediation of pesticide-contaminated water. *Catalysis Today*, 151 (2010) 100–106.
- Zapata A., Oller I., Sirtori C., Rodríguez A., Sánchez-Pérez J.A., Lopez A., Mezcua M., Malato S. Decontamination of industrial wastewater containing pesticides by combining large-scale homogeneous solar photocatalysis and biological treatment. *Chemical Engineering Journal*, 160 (2010) 447–456.