

Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia
Facultad de Química

Combinación de foto-Fenton
con tratamiento biológico
en reactores tipo SBR
para la eliminación de
2,4-Diclorofenol

Trabajo Fin de Carrera presentado por:

Óscar González Álvarez

y dirigido por:

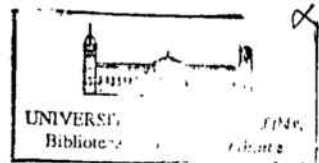
Dra. Carme Sans Mazón

BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA



0700560257

Barcelona, Junio 2003



Deseo expresar mi agradecimiento a la Dra. Carme Sans Mazón, directora de este Trabajo de Fin de Carrera por su ayuda en la realización del desarrollo experimental y dedicación en la elaboración de esta Memoria. Gracias también a Santi.

Mis agradecimientos también para mis amigos de siempre (Sergio, Kiko, Michel, Roberto y Víctor), mis compañeros de Facultad (Los Marcs, Wen, Eva, Gemma, Marta, Albert, Jaume, Guillermo, Ali, Dani...), mis compañeros de laboratorio (Fares, Vero, Sandra, Miguel, Marta (por los 25000 "gaiteiros"), Fina y Amaiuki (por toda la información y su "palike")) y la gente de la planta 4ª por su cooperación (Nacho, Biram...). Gracias a Anastasis por todos los buenos momentos, a Nuria, a Mireia por su apoyo, por sus fotos y porque "las cinéticas" no se hacen solo, y en especial, a mis padres y a mi hermano por estar siempre ahí.

Dedico esta memoria a mis abuelos, a los que no están, porque estuvieron, y a los que están, por soñar y creer como nosotros todavía no sabemos (gracias abuela por todas esas velitas).

ÍNDICE

0. <u>RESUMEN</u>	1
1. <u>INTRODUCCIÓN</u>	5
1.1. <u>Definición de la contaminación de un curso de agua; tipos de contaminantes</u>	7
1.1.1. Contaminantes físicos.....	8
1.1.2. Contaminantes químicos.....	8
1.1.3. Contaminantes biológicos.....	10
1.2. <u>Clorofenoles</u>	10
1.2.1. Usos y origen.....	10
1.2.2. Resistencia en el medio ambiente, problemática, toxicidad y consideraciones medioambientales de los clorofenoles.....	11
1.2.3. Propiedades químicas.....	13
1.3. <u>2,4-diclorofenol</u>	14
1.3.1. Usos, origen y problemática.....	14
1.3.2. Propiedades físicas (FISQ).....	15
1.3.3. Consideraciones medioambientales del 2,4-diclorofenol.....	15
1.4 <u>Tratamientos de las aguas residuales contaminadas con productos orgánicos</u>	16
1.4.1. Tecnologías de separación.....	18
1.4.2. Tecnologías transformadoras.....	18
1.4.2.1. <i>Incineración</i>	18
1.4.2.2. <i>Tratamientos biológicos</i>	19
1.4.2.2.1. <i>Objetivos de los tratamientos biológicos</i>	19
1.4.2.2.2. <i>Papel de los microorganismos en el tratamiento</i> ..	19
1.4.2.2.3. <i>Introducción al metabolismo microbiano</i>	20
1.4.2.2.4. <i>Crecimiento de los microorganismos. Ecuaciones cinéticas</i>	22

1.4.2.2.5. <u>Concepto de biodegradabilidad y parámetros utilizados</u>	24
1.4.2.2.6. <u>Diferentes tipos de reactores biológicos</u>	26
1.4.2.2.7 <u>Reactores de tratamiento por carga secuencial (SBR, "Sequencing Batch Reactors")</u>	28
1.4.2.3. Procesos de oxidación química	33
1.4.2.4. Procesos de oxidación avanzada (POA's)	34
1.4.2.4.1. <u>Reacción de Fenton</u>	39
1.4.2.4.2. <u>Reacción de foto-Fenton</u>	43
1.5.2.5. Proceso de oxidación química y POA's combinados con tratamiento biológico	45
2. <u>OBJETIVOS</u>	49
3. <u>DISPOSITIVO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</u>	53
3.1. <u>Dispositivo de la reacción foto-Fenton</u>	55
3.2. <u>Procedimiento experimental en la reacción foto-Fenton</u>	56
3.3. <u>Dispositivo para el Sequencing Batch Reactor (SBR) aerobio</u>	59
3.4. <u>Procedimiento experimental en el SBR</u>	62
3.5. <u>Productos químicos utilizados</u>	64
3.6. <u>Métodos analíticos</u>	65
3.6.1. Actinometría.....	65
3.6.2. Medidas de Ph.....	65
3.6.3. Cromatografía líquida de alta precisión (High Performance Liquid Chromatography, HPLC).....	66
3.6.4. Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO).....	66
3.6.5. Determinación del Carbono Orgánico Total (COT).....	68
3.6.6. Determinación de la Demanda Biológica de Oxígeno (DBO) y test de inhibición de los lodos activos.....	69
3.6.7. Determinación de los sólidos suspendidos totales (SST).....	73

3.6.8. Determinación de los sólidos suspendidos volátiles totales (SSVT).....	74
4. <u>RESULTADOS EXPERIMENTALES. DISCUSIÓN</u>	77
4.1. <u>Actinometría</u>	79
4.2. <u>Fotoreactor (reacción foto-Fenton)</u>	81
4.2.1. Estudio de la Mineralización durante la reacción foto-Fenton.....	82
4.2.2. Efecto del pretratamiento sobre la biodegradabilidad.....	84
4.3. <u>Combinación del proceso foto-Fenton con el tratamiento biológico</u>	90
4.3.1. Arranque (start-up) del reactor biológico.....	90
4.3.2. Estudio de la evolución del SBR.....	92
4.3.3. Estudio cinético del reactor biológico.....	101
4.3.4. Estimación económica comparativa de los costes de operación a nivel de laboratorio.....	104
4.4. <u>Comparación del tratamiento aerobio con un tratamiento anaerobio</u>	108
5. <u>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</u>	119
5.1. <u>Conclusiones</u>	121
5.2. <u>Recomendaciones</u>	123
6. <u>BIBLIOGRAFÍA</u>	125
7. <u>NOMENCLATURA</u>	133
8. <u>ANEXO</u>	137
8.1. <u>Fichas Internacionales de Seguridad Química</u>	139

Resumen

0. RESUMEN.

El uso doméstico y la actividad industrial, especialmente en los países desarrollados, generan cantidades importantes de aguas residuales, cuyo vertido directo a los cauces naturales provoca un impacto considerable en el Medio Ambiente. Este hecho, unido cada vez más frecuentemente a la necesidad de reciclar esta agua para nuevos usos, hace que sea prácticamente imprescindible la depuración de las aguas residuales hasta la recuperación del grado de calidad adecuado.

El grupo de Fotoquímica del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Barcelona trabaja desde hace años en la descontaminación de aguas residuales mediante métodos fotoquímicos y procesos de Oxidación Avanzada (POA's), basados en la generación de radicales hidroxilo altamente oxidantes y más recientemente, a través de la combinación de estos últimos con procesos biológicos.

En este estudio se ha pensado en realizar una serie de experimentos para continuar con este trabajo. Como producto a estudiar se ha escogido un clorofenol, ya que estos compuestos son importantes industrialmente debido a sus propiedades antimicrobianas, y a sus usos como funguicidas, herbicidas, insecticidas, ovicidas y alguicidas. Por otro lado, mezclas de tetraclorofenoles y pentaclorofenoles, así como sus sales o ésteres, se emplean para conservar la madera, pegamento, pinturas, fibras vegetales y piel. Además, los clorofenoles se utilizan como intermedios en las síntesis de compuestos químicos. Encontrar mejores maneras para mineralizar contaminantes de la familia de los halocarbonados es un tópico de interés debido a la creciente posibilidad de encontrar este tipo de componentes en las aguas y a sus conocidos efectos tóxicos y cancerígenos (Halmann, 1996).

Consideramos que el 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) es una sustancia muy interesante ya que se considera no biodegradable mediante tratamiento con fangos activos, así que puede pasar a través de estaciones de tratamiento de

aguas residuales sin ser eliminado. Se contempló la posibilidad de hacer un pretratamiento para un agua sintética contaminada con este clorofenol para eliminarlo de la solución y solventar así el problema de su elevada toxicidad y para degradarlo hasta otras moléculas aumentando así la biodegradabilidad de la solución y, poder tratar de reducir la concentración de carbono de la solución mediante procesos biológicos.

El trabajo experimental realizado nos ha permitido llegar a reducir la concentración de carbono orgánico de manera interesante mediante la combinación de un proceso de oxidación avanzada como pretratamiento y de un posterior tratamiento biológico en un reactor discontinuo de carga secuencial (SBR). Se ha conseguido, por tanto, aumentar la biodegradabilidad de la solución así como aclimatar la biomasa a unos determinados sustratos para que el reactor biológico trabaje eficazmente.

Introducción

1. INTRODUCCIÓN.

La ley de Aguas española señala que el agua es “un recurso natural escaso, indispensable para la vida y para el ejercicio de la inmensa mayoría de las actividades económicas; es irremplazable, no ampliable por la mera voluntad del hombre, irregular en su forma de presentarse en el tiempo y en el espacio, fácilmente vulnerable y susceptible de usos sucesivos”. El uso doméstico y la actividad industrial, de especial incidencia en los países desarrollados, generan cantidades ingentes de aguas residuales, cuyo vertido directo a los cauces naturales provoca un impacto considerable en el Medio Ambiente. Este hecho, unido cada vez más frecuentemente a la necesidad de reciclar esta agua para nuevos usos, hace que sea prácticamente imprescindible la depuración de las aguas residuales hasta la recuperación del grado de calidad adecuado.

La mayoría de los métodos de depuración de las aguas residuales se limitan a reproducir el proceso de autodepuración natural que durante siglos ha sufrido el agua tras su vertido al cauce, aunque lógicamente, dados los enormes volúmenes y agentes contaminantes a tratar, esta depuración debe ser acelerada por medios artificiales (González, 1996).

1.1. Definición de la contaminación de un curso de agua; tipos de contaminantes.

Un curso de agua se considera contaminado cuando la composición o el estado de sus aguas son directa o indirectamente modificadas por la actividad del hombre, en una medida tal que disminuye la facilidad de utilización para todos aquellos fines, o algunos de ellos, a los que podrían servir en estado natural. Puede apreciarse, pues, que el concepto de contaminación es muy relativo, según el uso futuro del agua e incluso va modificándose con el tiempo.

La Directiva 2000/60/EC define la contaminación como “la introducción directa o indirecta, como consecuencia de la actividad humana, de sustancias o calor en la atmósfera, el agua o el suelo, que puedan ser perjudiciales para la salud humana o para la calidad de los ecosistemas acuáticos, o de los ecosistemas terrestres que dependen directamente de ecosistemas acuáticos, y que causen daños a los bienes materiales o deterioren o dificulten el disfrute y otros usos legítimos del medio ambiente”.

Esta Directiva tiene la finalidad de contribuir a la reducción progresiva de las emisiones de sustancias peligrosas al agua. La lista de los 33 principales contaminantes se presentó en la Directiva 2455/2001/EC.

Se define como contaminante aquel producto que puede producir una alteración perjudicial de las propiedades físicas, químicas o biológicas del medio. Se pueden clasificar éstos, pues, en contaminantes físicos, químicos o biológicos.

1.1.1. Contaminantes físicos.

Los contaminantes físicos son aquellos que afectan al aspecto del agua. El color y el olor, por ejemplo, son síntomas de la existencia de contaminación, aunque ésta sea en ocasiones únicamente estética. Otras formas de contaminación física son variaciones de temperatura (por la disminución de la solubilidad del oxígeno, que pasa de 14.6 mg/L a 0°C a 7.6 mg/L a 30°C en agua pura; esta disminución afecta a la actividad biológica del agua y produce una disminución importante de ciertos organismos vivos) o la presencia de partículas sólidas

1.1.2. Contaminantes químicos.

Se clasifican en orgánicos e inorgánicos. Entre los contaminantes inorgánicos, los más comunes son las sales metálicas (cloruros, sulfatos,

carbonatos, nitratos...), sobre todo de Ca^{2+} y Mg^{2+} , responsables de la dureza del agua; los metales pesados (Cu, Cd, Cr, Hg, Pb, As...) y los gases disueltos (CO_2 , CH_4 , SO_2 , NH_3 , H_2S , Cl_2 ...), indicativos algunos de la presencia de contaminación orgánica. También se incluye entre los contaminantes inorgánicos las variaciones de pH (aunque a veces se considera físico). Los contaminantes orgánicos incluyen los desechos domésticos (aceites y grasas, agentes tensioactivos...), agrícolas (pesticidas, fertilizantes...) e industriales (disolventes, aceites, hidrocarburos...).

Algunos contaminantes son biodegradables por acción de los microorganismos presentes en el agua. Las condiciones ambientales, como la temperatura, influyen en la concentración de oxígeno disuelto, y por lo tanto, en la cantidad de microorganismos presentes y en la velocidad de degradación. Otros contaminantes son de muy baja biodegradabilidad; son los llamados contaminantes refractarios. Los primeros se transforman en productos finales inocuos, mientras que los segundos, por su parte, permanecen en el agua durante largos períodos de tiempo en los que su acción química y/o toxicidad constituye, en general, un mayor riesgo potencial.

La Unión Europea confeccionó una relación de compuestos peligrosos considerados como contaminantes, y a los que de forma continuada se suman nuevas sustancias (lista "negra" de la U.E., ver Tabla 1.1).

Tabla 1.1. Lista negra de las sustancias químicas seleccionadas por la U.E. (Harrison, 1992)

Grupo	Sustancias incluidas
Hidrocarburos clorados	Aldrín, dieldrín, clorobenceno, diclorobencenos, cloronaftaleno, cloropreno, cloropropeno, clorotoluenos, clorotoluideno, endosulfano, endrín, hexacloroetano, PCBs, tetraclorobencenos, triclorobencenos.
Clorofenoles	Monocloroanilinas, 2,4-diclorofenol, 2-amino-4-clorofenol, pentaclorofenol, 4-cloro-3-metilfenol, triclorofenol.
Cloroanilinas y nitrobencenos	Monocloroanilinas, 1-cloro-2,4-dinitrobenceno, dicloroanilinas, 4-cloro-2-nitrobenceno, cloronitrobenceno, cloronitrotoluenos, dicloronitrobencenos.
Hidrocarburos aromáticos policíclicos	Antraceno, bifenilo, naftaleno, PAHs.

Grupo	Sustancias incluidas
Sustancias inorgánicas	Arsénico y sus compuestos, cadmio y sus compuestos, mercurio y sus compuestos.
Disolventes	Benceno, tetracloruro de carbono, cloroformo, dicloroetano, dicloroetileno, diclorometano, dicloropropano, dicloropropanol, dicloropropeno, etilbenceno, tolueno, tetracloroetileno, tricloroetano, tricloroetileno.
Otros	Bencidina, cloruro de bencilo, cloruro de bencilideno, hidrato de cloral, ácido cloroacético, cloroetanol, dibromometano, diclorobencidina, dicloro-diisopropil-éter, dietilamina, dimetilamina, epiclorhidrina, isopropil-benceno, tributilfosfato, triclorotrifluoroetano, cloruro de vinilo, xilenos.
Pesticidas	Cloruro cianúrico, ácido 2,4-diclorofenoxiacético y derivados, ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético y derivados, DDT, demetona, dicloroprope, diclorvos, dimetoato, disulfoton, fenitroton, fention, linuron, malation, MCPA, mecoprope, monolinuron, ometoato, paration, foxin, propanil, pirazona, simacina, triazofos, triclorofon, trifularin y derivados.

1.1.3. Contaminantes biológicos.

La presencia de determinados microorganismos en el agua es necesaria para garantizar la complejidad de la cadena trófica: algunos son fotosintéticos, otros descomponen la materia orgánica, y la mayoría, constituyen la base alimentaria para muchos grupos de animales. Pero junto a estos grupos de microorganismos "beneficiosos", existen toda una serie de microorganismos patógenos, procedentes de aguas fecales (y también industriales) que pueden provocar problemas sanitarios: cólera, fiebre tifoidea, disentería, gastroenteritis...

1.2. Clorofenoles.

1.2.1. Usos y origen.

Los compuestos halocarbonados representan la familia más abundante de componentes tóxicos industriales como ha sido recientemente reconocido

desde diferentes fuentes de contaminación como las industrias productoras de herbicidas, pesticidas, productos químicos, pinturas... (Shabi y Kiwi, 2001).

Los clorofenoles constituyen un grupo de sustancias orgánicas que son introducidas en el medio ambiente como resultado de la actividad del hombre, como la incineración de residuos, el uso incontrolado de protectores de la madera, pesticidas, funguicidas y herbicidas (es el uso mayoritario en el sector de la agricultura)..., el blanqueado de la pasta de papel con cloro en la industria papelera, y, pequeñas cantidades, también se generan durante la cloración en la potabilización de aguas. (Ahlborg y Thunberg, 1980). Los usos en la agricultura suponen entre el 80-90% de la producción de clorofenoles.

Fármacos derivados de los clorofenoles se emplean en el tratamiento del colesterol, y también como antiinflamatorios y analgésicos. También se utilizan como biocidas y en la síntesis de tintes derivados de la antraquinona.

1.2.2. Resistencia en el medio ambiente, problemática, toxicidad y consideraciones medioambientales de los clorofenoles.

La presencia de estas sustancias ha sido detectada en aguas superficiales y en aguas subterráneas (Howard, 1989). En la Tabla 1.2, los datos muestran la presencia de estas sustancias en diferentes efluentes industriales y municipales. Pueden estar presentes en el medio acuático en formas variadas. Pueden estar disueltos o bien libres o bien formando complejos, adsorbidos en sólidos inertes o estar en tejidos biológicos. La permanencia de los clorofenoles en el suelo depende de sus propiedades o características de adsorción y desorción. Sólo la adsorción del pentaclorofenol se ha estudiado a fondo; este compuesto se adhiere fuertemente al suelo y no se arrastra fácilmente por el agua de lluvia. La presencia de los clorofenoles en la atmósfera se ha deducido a partir de la presencia de pequeñas cantidades de pentaclorofenoles en el agua de lluvia y en la nieve (Ullmann's, 1991).

Todos los clorofenoles poseen actividad bactericida que crece con el grado de cloración. Son altamente tóxicos para las algas. La mayoría de las plantas son muy sensibles a la fitotoxicidad de los clorofenoles. Los peces y otros organismos acuáticos absorben los clorofenoles a través de las branquias, del tracto gastrointestinal o de la piel. En todos estos casos, y también en el caso de los animales, la toxicidad aumenta con el grado de cloración.

Tabla 1.2. Concentración de clorofenoles en diferentes efluentes (Howard, 1989)

Industria	[2-clorofenol] ($\mu\text{g/L}$)	[2,4,6-triclorofenol] ($\mu\text{g/L}$)
Aguas residuales secundarias	1,7	-
Residuos de la producción de herbicidas	2,9	-
Teñido y acabado de cuero	-	2200 - 5900
Fundiciones	-	240 - 1400
Producción de aluminio	-	260 - 1800

Estos compuestos han obtenido notoriedad como sustancias peligrosas debido a que la mayoría de ellos son tóxicos y permanecen de forma duradera en el medio ambiente. Estudios de laboratorio llevados a cabo con animales han mostrado que los clorofenoles producen efectos negativos en el hígado y en el sistema inmunológico. Elevadas cantidades de clorofenoles suministradas en su agua a ratas en periodo de gestación, reducen el número de crías que tienen y son causa de nacimientos con peso reducido (ATSDR, 1999). Abortos, malformaciones en sus fetos y retardo en el crecimiento de sus hijos fueron observados en mujeres con ocupaciones en las que estaban expuestas a clorofenoles. Estudios epidemiológicos han revelado un significativo aumento en el riesgo de cáncer en trabajadores expuestos a clorofenoxi-herbicidas y a sus materias primas, los clorofenoles. Generalmente su toxicidad aguda decrece al disminuir la concentración total de cloro orgánico (Hügul et al, 2000).

La tabla 1.3 presenta las solubilidades de algunos de estos compuestos, los cuales determinarán su presencia en diferentes tipos de agua.

Tabla 1.3. Solubilidad de algunos clorofenoles en agua (adaptada de Ullmann's, 1991)

Compuesto	Solubilidad a 20°C (g/L)
2-clorofenol	28,5
3-clorofenol	26
4-clorofenol	27,1
2,4-diclorofenol	4,5
2,4,6-triclorofenol	0,8
Pentaclorofenol	0,014

Pueden estar presentes en el medio acuático de formas diferentes: disueltos o formando complejos, adsorbidos en sólidos inertes suspendidos o transportados en tejidos biológicos. La volatilización transfiere los clorofenoles del agua al aire, pero no afecta de ninguna otra manera. (Ullmann's, 1991).

La biodegradación es la principal manera de eliminarlos, pero tiene que ser controlada, ya que la actividad antimicrobiana y la toxicidad de estos compuestos requiere una previa aclimatación de las bacterias y un muchos casos un pretratamiento para aumentar la biodegradabilidad de las aguas contaminadas. Únicamente los clorofenoles más pequeños son biodegradables aeróbicamente.

1.2.3. Propiedades químicas (Ullmann's, 1991).

Los clorofenoles son versátiles intermedios en la síntesis química porque, tanto el grupo hidroxilo como el anillo aromático pueden reaccionar por sustitución nucleofílica y electrofílica. Son rápidamente oxidados.

La sustitución electrófila está favorecida por la presencia de átomos de cloro en los núcleos aromáticos. La sustitución nucleófila de uno o más átomos de cloro, aunque desfavorecida por la presencia de los otros átomos de Cloro, es muy utilizada, por ejemplo, para preparar varios difeniléteres sustituidos que se utilizan como eficientes herbicidas.

1.3. 2,4-diclorofenol.

1.3.1. Usos, origen y problemática.

El 2,4-DCP es un intermedio clave en la síntesis del herbicida 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) y del ácido 2,4-DP (ácido 2-(2,4-diclorofenoxi)propiónico) (Shabi y Kiwi, 2001). También se puede encontrar en los selectivos herbicidas para después de la germinación (aplicados entre la germinación de una planta de vivero y la madurez de una cosecha): *diclofop-metil* y como selectivos herbicidas para antes de la germinación (aplicado sobre la tierra antes de la germinación de la planta): *oxadiazon*.

Industrialmente, el 2,4-diclorofenol, puede ser obtenido a partir de fenol clorado, p-clorofenol, o-clorofenol o a partir de una mezcla de estos componentes.

En la producción de clorofenoles, se han observado síntomas de irritación de nariz, ojos, sistema respiratorio y piel. Los resultados de estudios epidemiológicos de los efectos a largo plazo de los clorofenoles son bastante contradictorios y no permiten a los expertos llegar a ninguna conclusión consistente (Mark et al, 1992).

Esta sustancia puede absorberse en el cuerpo por inhalación de su aerosol, a través de la piel y por ingestión (ver Fichas Internacionales de Seguridad Química). El valor umbral límite (TLV) no ha sido establecido. Se ha determinado que la dosis letal (LD₅₀) para ratas es 580 mg/kg (por vía oral) y 1730 mg/kg (por vía cutánea). No hay suficientes datos disponibles sobre el efecto de esta sustancia en la salud de los humanos, sin embargo, toda precaución debe ser tomada. Hoy en día, cada día se está dedicando más atención a los riesgos del 2,4-diclorofenol en relación a la absorción cutánea bajo los programas de testeo de la EPA para altos volúmenes de producción de productos químicos.

La EPA (Environment Protection Agency) recomienda que la concentración de 2,4-diclorofenol en las aguas superficiales no exceda de 2.02 mg/L. También recomienda que el agua potable no contenga más de 0.03 mg/L.

1.3.2. Propiedades físicas (FISQ).

El diclorofenol es sólido a temperatura ambiente (cristales incoloros) y presenta un fuerte olor. Es ligeramente soluble en agua, pero muy soluble en alcoholes.

En la siguiente tabla se muestran algunas de las propiedades de esta sustancia. Se pueden consultar en las Fichas Internacionales de Seguridad Química (FISQ).

Tabla 1.4. Propiedades físicas del 2,4-diclorofenol (FISQ).

Propiedad física	Valor
Punto de ebullición	210,0°C
Punto de fusión	45,0°C
Solubilidad en agua a 20°C	0,5 g/100ml
Presión de vapor a 53°C	133 kPa
Densidad relativa de vapor (aire = 1)	5,6
Punto de inflamación	114°C
Coefficiente de reparto octanol/agua como log Pow	3,06

1.3.3. Consideraciones medioambientales del 2,4-diclorofenol.

Se considera no biodegradable mediante tratamiento con fangos activos, así que puede pasar a través de estaciones de tratamiento de aguas residuales sin ser eliminado (Shabi y Kiwi, 2001).

1.4 Tratamientos de las aguas residuales contaminadas con productos orgánicos.

Para los productos orgánicos podemos considerar tres grandes opciones de tratamiento industrial:

- Tecnologías de aislamiento: son técnicas de estabilización y solidificación, que consisten en aumentar la estabilidad de los residuos con otras sustancias de manera que el resultado final sea un sólido de baja o nula peligrosidad.

- Tecnologías de separación: se utilizan operaciones unitarias de separación que no alteran la estructura química del contaminante. Pueden permitir la recuperación y reutilización de los subproductos. Entre otras, podemos nombrar como operaciones de este tipo la adsorción mediante carbono activo, la extracción por arrastre con aire o vapor de los contaminantes volátiles, las extracciones líquido-líquido o líquido-sólido, la ósmosis inversa, la filtración y la destilación.

- Tecnologías transformadoras: se caracterizan porque haciendo uso de reacciones biológicas, químicas y/o electroquímicas promovidas por diferentes sistemas, transforman la estructura química de los contaminantes. Se incluyen dentro de este grupo los procesos biológicos (aerobios y anaerobios), los procesos de oxidación química, los procesos de oxidación electroquímica directa e indirecta, los procesos de incineración...

Cabe considerar las ventajas y desventajas de las diferentes opciones de tratamiento:

La separación física de contaminantes orgánicos de una corriente acuosa mediante una transferencia de fase, extrae los compuestos no deseados de las aguas residuales, pero no eliminan el problema de la

contaminación, ya que sólo la trasladan a otro medio, creándose así un residuo muy concentrado que habrá que tratar posteriormente.

En general, cuando la materia orgánica contenida en las aguas residuales es biodegradable, los tratamientos biológicos son los más económicos y por este motivo los más extensos a nivel industrial (Gasso et al., 1996). Esta vía de tratamiento no es factible cuando los contaminantes cumplen una o más de las siguientes situaciones:

- no son biodegradables o son tóxicos para los microorganismos que tienen que intentar degradarlos,
- se encuentran en concentraciones muy elevadas,
- pueden producirse variaciones en su concentración o composición, la cual cosa puede provocar grandes variaciones en las eficiencias de la depuración,
- en suelos contaminados, acuíferos, lagos fangosos o hasta en grandes tanques, donde el oxígeno no se encuentra en suficiente cantidad como para permitir un tratamiento biológico aerobio eficaz.

En estos casos se hace necesario recorrer a otras alternativas de tratamiento. Las tendencias actuales de depuración de estos efluentes industriales se orienta hacia la aplicación de tecnologías de carácter destructivo, es decir, aquellas que consiguen una transformación de la materia orgánica inicial hacia otros compuestos más biodegradables o bien que consigan su mineralización total (oxidación hasta CO_2 , agua y otras sustancias inorgánicas no perjudiciales).

Dentro de estos procesos destructivos el más implantado y del que se tiene una mayor experiencia industrial, especialmente para pequeños volúmenes, es la incineración (también llamada oxidación térmica), pero que presenta el inconveniente de que en los casos de aguas poco concentradas (una DQO –Demanda Química de Oxígeno- inferior a 300.000 ppm) se requiere una elevada aportación energética, además del rechazo social actualmente

existente ante los productos altamente tóxicos que se generan y que son emitidos hacia la atmósfera.

1.4.1. Tecnologías de separación.

Los métodos convencionales empleados para eliminar pequeñas concentraciones de contaminantes orgánicos en aguas subterráneas o en efluentes industriales, como por ejemplo el "stripping" con aire o la adsorción con carbono activo no son buenas alternativas para contaminantes de baja volatilidad o con pobres propiedades para ser adsorbidos como la gran mayoría de los clorofenoles (cuanto más ligeros son los clorofenoles, se adsorben en menor proporción). Además, estos métodos, únicamente transfieren la contaminación de una fase a otra dejando el problema sólo parcialmente solucionado. Por otro lado, la producción de carbón activo tiene un coste relativamente alto. (Alfano et al., 2001)

1.4.2. Tecnologías transformadoras.

1.4.2.1. Incineración.

La incineración ha sido ampliamente utilizada para la eliminación de contaminantes orgánicos, pero el requisito de elevada eficiencia de eliminación (>99,9999%) es difícil de alcanzar con compuestos aromáticos halogenados. Uno de los mayores inconvenientes de los procesos de incineración es la emisión de contaminantes al aire. La degradación térmica de los clorofenoles puede producir sustancias perjudiciales para el medio ambiente, como por ejemplo ciertas policlorodibenzoparadioxinas, policlorodibenzofuranos y policlorofenoxifenoles (Ullmann's, 1991).

1.4.2.2. *Tratamientos biológicos.*

Con los adecuados análisis y control ambiental, casi todas las aguas residuales pueden ser tratadas biológicamente. Por lo tanto es imprescindible conocer las características de cada proceso biológico para asegurar unas adecuadas condiciones de vertido.

1.4.2.2.1. Objetivos de los tratamientos biológicos.

Los objetivos generales de los tratamientos biológicos de aguas residuales son coagular y eliminar los sólidos coloidales no sedimentables y estabilizar el contenido en materia orgánica. Para aguas residuales domésticas, el objetivo, es simplemente reducir el contenido orgánico y, en muchos casos, los nutrientes, como nitrógeno y fósforo. Sin embargo, a veces, la eliminación de pequeñas concentraciones de componentes orgánicos que pueden ser tóxicos, es también un importante objetivo de este tipo de tratamiento. En las aguas residuales procedentes del sector de la agricultura, el objetivo es eliminar los nutrientes, específicamente el nitrógeno y el fósforo, que son capaces de estimular el crecimiento de indeseables plantas acuáticas. Por otro lado, en aguas residuales industriales, lo que se busca principalmente es eliminar y reducir la concentración de componentes tanto orgánicos como inorgánicos.

Los tratamientos biológicos de aguas residuales biodegradables son, en el presente, los más compatibles con el medio ambiente y los más económicos (Pulgarin et al, 1999).

1.4.2.2.2. Papel de los microorganismos en el tratamiento.

La eliminación de la DBO (Demanda biológica de oxígeno), la coagulación de sólidos coloidales no sedimentables y la estabilización de la materia orgánica, son llevadas a cabo biológicamente usando

microorganismos, principalmente, bacterias. Los microorganismos se usan para convertir estos coloides y materia orgánica en agua, gases y material celular. Como este material celular tiene una densidad ligeramente superior a la del agua, se puede separar fácilmente mediante sedimentación por gravedad.

1.4.2.2.3. Introducción al metabolismo microbiano.

El entendimiento de la actividad bioquímica de los microorganismos es básico para diseñar los procesos de tratamiento. El término metabolismo se utiliza cuando nos referimos a todos los procesos químicos que tienen lugar dentro de un microorganismo. Los elementos químicos básicos que utilizan provienen del medio ambiente y estos elementos químicos son transformados por ellos en los constituyentes característicos que los componen (material celular), en agua y en gases. Estos compuestos químicos se llaman nutrientes y el proceso por el cual un microorganismo transforma estos nutrientes en sus componentes celulares se denomina anabolismo o biosíntesis. Las dos principales características a considerar son: los requerimientos nutricionales generales de los microorganismos y la naturaleza del metabolismo microbiano, basada en la necesidad de oxígeno o no para llevar a cabo su actividad microbiana. Respecto a esta última, decir que podemos hablar de dos tipos diferentes de procesos: los procesos aeróbicos, que son aquellos tratamientos biológicos que tienen lugar en presencia de oxígeno, y los procesos anaerobios, que ocurren en ausencia de éste.

Para reproducirse y mantener sus funciones adecuadamente, un microorganismos necesita:

- una fuente de energía,
- una fuente de carbono para la síntesis de nuevo material celular,
- y elementos inorgánicos o nutrientes. También pueden requerir la presencia de nutrientes orgánicos.

Se utiliza el término sustrato para denominar a la materia orgánica o los nutrientes que son transformados durante el tratamiento biológico o que pueden ser limitantes de éste, como por ejemplo, el carbono de la materia orgánica durante el tratamiento biológico de aguas residuales.

Fuentes de carbono y energía.

Las dos principales fuentes de carbono para los microorganismos son la materia orgánica y el dióxido de carbono (CO₂). Los que utilizan el carbono orgánico para la síntesis de material celular se conocen con el nombre de heterótrofos, mientras que, los que se sirven de CO₂ son llamados autótrofos.

La energía que necesitan para su actividad, puede ser suplida bien por luz o por la energía liberada gracias a reacciones de oxidación química. Según aprovechen una fuente de energía u otra, los microorganismos se denominan fotótrofos o quimiótrofos respectivamente.

Finalmente, se puede hacer una clasificación un poco más específica combinando las diferentes formas que tienen los microorganismos de obtener el carbono y la energía. Podemos hablar entonces de microorganismos fotoautótrofos, fotoheterótrofos, quimioautótrofos y quimioheterótrofos.

Tabla 1.5. Clasificación de los microorganismos en función de sus fuentes de energía y carbono.

	Fuente de energía	Fuente de carbono
Fotoautótrofos	Luz	CO ₂
Fotoheterótrofos	Luz	Materia orgánica
Quimioautótrofos	Química	CO ₂
Quimioheterótrofos	Química	Materia orgánica

Nutrientes requeridos.

Los principales nutrientes inorgánicos necesitados por los microorganismos son nitrógeno (N), azufre (S), potasio (P), magnesio (Mg),

calcio (Ca)... Además de estos nutrientes inorgánicos, como ya hemos citado antes, algunos de ellos, pueden requerir la presencia de nutrientes orgánicos.

1.4.2.2.4. Crecimiento de los microorganismos. Ecuaciones cinéticas. (Atkinson et al., 1974).

El modelo cinético de *Monod* (1949) ha sido el más ampliamente utilizado para describir procesos de degradación biológica de compuestos en aguas residuales.

Tanto en sistemas de cultivo continuos como discontinuos, la velocidad de crecimiento de las células puede ser definida por la siguiente ecuación:

$$r_g = \mu X = \frac{dX}{dt} \quad [1]$$

donde r_g es la velocidad de crecimiento ($\text{Kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$), μ es la velocidad de crecimiento específico ($1/\text{s}$) y X la concentración de microorganismos (Kg/m^3).

Monod propone la siguiente expresión para la velocidad de crecimiento específico en el caso de que la concentración de sustrato sea limitante para el crecimiento:

$$\mu = \mu_m \frac{S}{k_s + S} \quad [2]$$

donde μ_m es la velocidad de crecimiento específica máxima ($1/\text{s}$), S la concentración de sustrato limitante en la solución (Kg/m^3) y k_s la constante de velocidad media; concentración de sustrato a la velocidad máxima de crecimiento.

Si se substituye la μ_m , de la ecuación [2], en la ecuación [1], la expresión resultante es:

$$r_g = \frac{\mu_m XS}{k_s + S} \quad [3]$$

Una porción de sustrato se transforma en nuevas células y la otra se oxida a productos orgánicos e inorgánicos. La siguiente expresión relaciona la velocidad de crecimiento con la velocidad de utilización del sustrato:

$$r_g = -Yr_{su} \quad [4]$$

donde Y es el coeficiente de rendimiento máximo, definido como la masa de material celular formado por masa de sustrato consumido, y r_s la velocidad de utilización del sustrato.

Si se substituye r_g , de la ecuación [3], en la ecuación [4], resulta:

$$r_{su} = -\frac{\mu_m XS}{Y(k_s + S)} \quad [5]$$

En la ecuación [5], a menudo, se substituye el término μ_m/Y por k , definida como la velocidad máxima de utilización de sustrato por unidad de masa de microorganismos:

$$k = \frac{\mu_m}{Y} \quad [6]$$

llegamos a la expresión:

$$r_{su} = -\frac{kXS}{(k_s + S)} = \frac{dS}{dt} \quad [7]$$

Experimentalmente, se ha encontrado que bajo concentraciones de sustrato reducidas ($k_s \gg S$), la ecuación [7] del modelo de *Monod* puede ser definida adecuadamente usando la siguiente expresión cinética de primer orden (Beltran et al., 2000):

$$-\frac{1}{X} \frac{dS}{dt} = K_{ob} S \quad [8]$$

donde K_{ob} es la constante cinética específica de primer orden que expresaremos en $L/(gSSVT \cdot h)$. De la integración con condiciones iniciales $S=S_0$ para $t=0$, obtenemos la ecuación:

$$\ln\left(\frac{S_0}{S}\right) = K_{ob}' t \quad [9]$$

donde K_{ob}' es la constante cinética de primer orden.

1.4.2.2.5. Concepto de biodegradabilidad y parámetros utilizados.

El hecho de una molécula ser considerada *biodegradable* significa que estará sujeta a un proceso de quiebre por microorganismos que, en este proceso, consumirán oxígeno del agua. El lanzamiento de una carga contaminadora orgánica biodegradable a un cauce implicará una disminución del oxígeno disuelto en el agua y una proliferación de microorganismos que promoverán la degradación del contaminante. Como consecuencia del consumo de oxígeno, éste tendrá una menor disponibilidad para otros organismos como los peces. De esta manera, los contaminantes orgánicos biodegradables provocan estrés en las comunidades acuáticas.

Por otro lado, denominamos *refractarios o recalcitrantes* a aquellos que son resistentes a la degradación microbiológica en procesos biológicos de tratamiento convencionales y en el medio ambiente.

A partir de la característica de biodegradabilidad, se establece un primer modo de medir la materia orgánica presente en un agua a través de la llamada Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), definida como la cantidad de oxígeno, expresada en miligramos de oxígeno por litro, consumida en la oxidación bioquímica de la materia orgánica contenida en el agua durante un tiempo predeterminado, cinco días generalmente, y en condiciones de ensayo normalizadas: incubación en la oscuridad a 20°C. De este modo, aproximadamente a los 21 días, los microorganismos han realizado la biodegradación completa de la materia orgánica biodegradable, y la cantidad de O₂ consumido será proporcional a la cantidad de materia orgánica biodegradable presente en el agua que estudiamos. Sin embargo, la larga duración del ensayo, hace que en el orden práctico, estas medidas se realicen durante 5 días; y la medida de consumo de oxígeno obtenida recibe la denominación de DBO₅.

Con el fin de tener una medida más rápida de la cantidad de materia orgánica oxidable presente en el agua, se realizan medidas en las que se computa la cantidad de oxígeno necesaria para realizar una oxidación química de la materia orgánica. Es la llamada Demanda Química de Oxígeno (DQO). La duración de este tipos de ensayos es de algunas horas, por lo que se acorta de forma considerable el tiempo de medida. De cualquier modo es importante señalar que mediante estos ensayos estimamos toda la materia orgánica que es susceptible de ser oxidada por vía química, de modo que el valor de la DQO será:

- en el caso de compuestos totalmente biodegradables igual que la DBO a los 20 días y mayor que la DBO₅.
- En el caso de compuestos parcialmente biodegradables mayor que la DBO a los 20 días y que la DBO₅.

La DBO_n y la DQO son, junto con el Carbono Orgánico Total (COT), que es la medida del contenido total en carbono de los compuestos orgánicos presentes en las aguas, los tres índices más comunes a la hora de medir la

contaminación de origen orgánico de forma global (el procedimiento para llevar a cabo estas analíticas se puede consultar en el apartado 3.6).

La DBO_n junto con otras relaciones como DBO_n/COT y DBO_n/DQO , son parámetros indicativos de la biodegradabilidad de la materia orgánica presente en un agua residual. Muchos autores han elegido la relación DBO_5/DQO como un índice de la biodegradabilidad del agua (Gilbert et al., 1987). Un agua residual se considera susceptible de ser tratada biológicamente tanto si el valor de la relación DBO/DQO se encuentra entre 0.4 y 0.8 como si la relación DBO/COT está entre 1.1 y 1.6 mgO/mgC (Metcalf & Eddy, 1995).

Ciertos microorganismos tienen la capacidad de utilizar los clorofenoles como fuente de carbono y energía, este hecho hace que se plantee también el tratamiento biológico como posible vía para la eliminación de los clorofenoles. Sin embargo, el tratamiento convencional de fangos activados no es adecuado para el tratamiento de aguas que contienen únicamente clorofenoles debido su toxicidad e inhibición de los microorganismos. Además, la degradación de clorofenoles, mediante tratamientos biológicos, es normalmente baja ya que el crecimiento bacteriano es pequeño con clorofenoles como única fuente de carbono (Xiangchun et al., 2002).

El 2,4-diclorofenol se considera no biodegradable mediante tratamiento con fangos activos, así que puede pasar a través de estaciones de tratamiento de aguas residuales sin ser eliminado (Shabi y Kiwi, 2001).

1.4.2.2.6. Diferentes tipos de reactores biológicos.

Hay dos tipos básicos de reactores químicos y biológicos:

- Reactor continuo tanque agitado (RCTA).
- Reactor flujo en pistón (RFP).

Los reactores continuos tanque agitado se pueden definir como recipientes o tanques que están agitados para conseguir uniformidad en su interior. Una característica muy importante del RCTA es que la concentración de los reactantes en la salida es igual a su concentración en el interior independientemente de la concentración de los reactantes en la entrada.

Los reactores flujo en pistón pueden ser modelados como un tubo donde los reactantes se mueven como un bloque a lo largo del tubo. Las concentraciones de los reactantes varían a lo largo del tubo y no hay mezcla entre el principio y el final del sistema. Podemos encontrar varios ejemplos de bioreactores de este tipo: bioreactores de lecho fluidizado, de columna de relleno, rotatorios o *biorotators*...

Los bioreactores pueden operar de cuatro formas diferentes:

- Reactores por cargas: son los que operan de forma más sencilla. En este modo, el reactor se llena, se inocula y se deja que la reacción tenga lugar. Cuando la reacción ha terminado, se vacía el contenido del reactor. El reactor se limpia, se recarga y se vuelve a inocular para que el proceso empiece de nuevo.
- Reactores en continuo: se añade continuamente nuevo alimento a la vez que el contenido del reactor es eliminado simultáneamente. De este modo, las células reciben alimento fresco de manera continua y al mismo tiempo, productos, residuos y células son eliminados. El reactor puede entonces operar durante largos periodos de tiempo sin tener que ser apagado. Los reactores que trabajan en continuo pueden ser muchas veces más eficientes que los que trabajan por cargas. Esto es parcialmente debido al hecho de que la velocidad de crecimiento de las bacterias puede ser más fácilmente controlada y optimizada. Además, las células se pueden inmovilizar dentro del reactor, para evitar su eliminación y incrementar, de este modo, la productividad de estos reactores.

- Reactores de alimento por cargas: Es el tipo de reactor más comúnmente utilizado en la industria. En este reactor, se añade alimento fresco continuamente o periódicamente pero, a diferencia del reactor continuo, no hay una eliminación continuada. Los productos se vacían total o parcialmente cuando el reactor está lleno o cuando la fermentación ha terminado. Del mismo modo que en el reactor continuo, es posible conseguir elevadas productividades debido al hecho de que la velocidad de crecimiento de las células puede ser optimizada controlando el caudal de entrada del alimento.
- Reactores de tratamiento por carga secuencial: Debido al especial interés que tenemos en este tipo de reactores, sus características se desarrollan ampliamente en el apartado 1.5.2.2.6.

1.4.2.2.7. Reactores de tratamiento por carga secuencial (SBR, "Sequencing Batch Reactors").

Este proceso tiene una extendida aplicación actualmente en lugares donde es necesario tratar pequeños caudales de aguas residuales. Pero no hay que descartar la idea de poderlos utilizar para tratar grandes volúmenes de agua si se consigue minimizar la duración de cada uno de los ciclos de este proceso.

Los reactores estáticos, de carga secuencia pertenecen a las tecnologías de *lodos activos* porque se retiene (por sedimentación) una alta densidad de células en su interior. Los SBR son, simplemente, reactores de llenado-vaciado, en contraste de los más conocidos reactores continuos en los que el fluido a tratar entra y rebalsa simultáneamente. Sin embargo, los SBR son históricamente previos a los reactores continuos (Ver, por ejemplo, la cita de Eldrige, E.F.", 1942).

Según se puede observar en la Figura 1.1, en los SBR se dispone de volúmenes de reactor que cumplen operaciones secuenciales (Herrera et al., 2003):

- **CARGA:** el reactor recibe flujo durante un tiempo dado (hasta llenarse), con o sin mezclado y aireación del reactor (según si se desea o no regular el nitrógeno efluente). Para mantener una adecuada relación *alimento / microorganismos*, el reactor debe ser llenado de una forma rápida y controlada. Esto tiene una función selectora; favorece el crecimiento de ciertos microorganismos con mejores propiedades para sedimentar.
- **REACCIÓN:** se opera el reactor sin admitir flujo (operación *batch* o en lotes) durante el tiempo necesario para realizar las reacciones bioquímicas deseadas, recibiendo agitación y aireación. Esta etapa engloba la utilización de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y del nitrógeno del amoniacal, por los microorganismos. La longitud del período de la aireación y la cantidad de lodo determina el grado del tratamiento. La longitud del período de la aireación depende de la carga de las aguas residuales y del grado de nitrificación que se quiera conseguir (conversión del amoníaco a una forma menos tóxica de nitrato o nitrito).
- **SEDIMENTACIÓN:** después de tratado el volumen del reactor lleno, los contenidos se dejan sedimentar con el reactor completamente quieto (no hay agitación ni aireación) durante el tiempo necesario para la clarificación del sobrenadante (que es requisito de diseño para el efluente tratado). La duración de esta etapa oscila entre 45 y 60 minutos dependiendo de el número de ciclos por día que se lleven a cabo.
- **DESCARGA DE EFLUENTE:** el líquido clareado (sobrenadante) se descarga hasta un cierto nivel del reactor (que según el diseño que se adopte variará en porcentaje del volumen total del reactor), dejando en su

interior el material sedimentado, (que suele recibir el nombre de *lodos activos* o simplemente *de lodos* y que corresponde al material celular que realiza las reacciones bioquímicas) que debe ser retenido para tratar la siguiente alimentación del reactor.

◆ **DESCARGA DE LODOS:** durante los últimos momentos de descarga de efluente tratado, se descarga la cantidad de lodos que se generaron durante el último ciclo, a fin de retener la actividad microbiológica precisamente necesaria y garantizar que el efluente tratado será clarificado en sucesivas sedimentaciones. Como en cualquier tratamiento de lodos activos, la purga de lodos es la principal manera de controlar la calidad del efluente y el tamaño de la población de microorganismos. De este modo es como el operario ejerce control sobre la calidad del efluente ajustando la concentración de sólidos suspendidos volátiles totales (SSVT).

◆ **EVENTUAL ESPERA:** el reactor, ya descargado en algún grado (es decir, reteniendo lodos en la cuantía necesaria) puede tener un tiempo un tiempo de inactividad si es que no hay flujo disponible (por ejemplo, si un segundo reactor esta en carga).

Si bien es posible representar la secuencia de operaciones mediante diagramas como el de la figura 1.1, estos no permiten definir los intervalos de carga, descarga, aireación, mezclado, etc. sino que sólo resulta adecuado para ilustrar la secuencia de etapas en cada ciclo de la tecnología SBR.

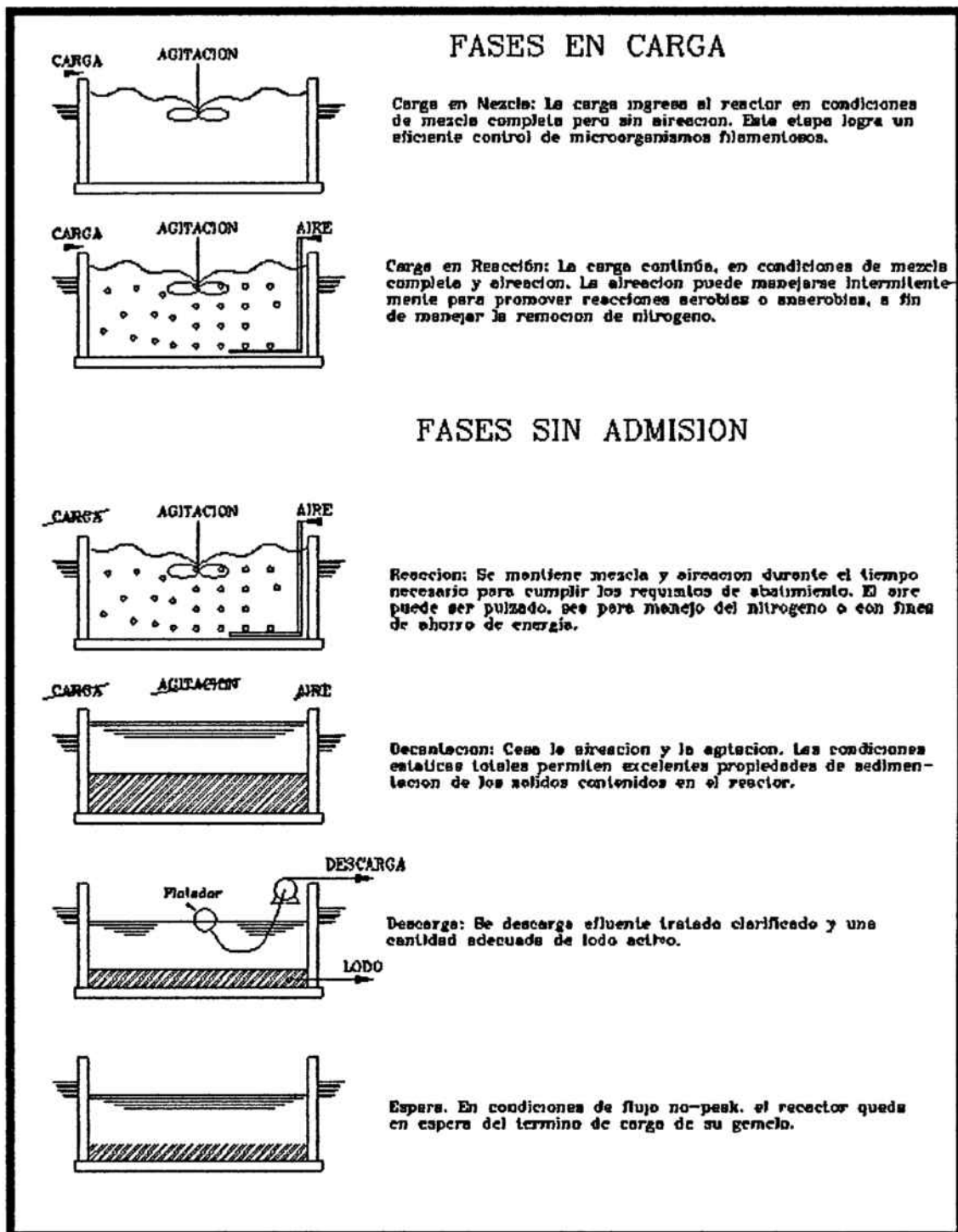


Figura 1.1. Secuencia de operaciones de un sistema de tratamiento de aguas servidas mediante reactores *batch*, de carga secuencial. Una planta de tratamiento, para tratar todo el caudal entrante, tendrá dos o más reactores, de modo que durante las fases de reacción, sedimentación y descarga de un reactor, el segundo estará en carga.

Es posible, naturalmente, utilizar modelos dinámicos convencionales para las etapas en reacción. Pueden ser modeladas mediante cinéticas del tipo Monod, igual a las utilizadas para lodos activos.

En este proceso, el tanque del SBR actúa de forma equivalente a varios componentes en las plantas de tratamiento con fangos activos convencionales:

- Tanque de aireación: el SBR actúa como un tanque de aireación durante el paso de reacción donde los lodos activos se mezclan con el afluente bajo condiciones de aireación.
- Clarificador secundario: el SBR actúa como un clarificador secundario durante el paso de decantado y descarga, donde se permite que los lodos decanten en condiciones de reposo.
- Sistema de recirculación de lodos: el lodo activo, después de sedimentar, se mezcla con el nuevo afluente de forma similar a como ocurre en un sistema convencional de recirculación de fangos, exceptuando que en este caso, es el alimento el que es transferido hacia los lodos y no los lodos los que son recirculados al principio del proceso.

Las ventajas que presentan este tipo de reactor son las que siguen a continuación:

- como proporciona un tratamiento por cargas, es adecuado para grandes variaciones en los caudales a tratar,
- el modo de operación previene la pérdida de sólidos por arrastre, que a menudo ocurre con los sistemas de aireación.
- requiere menos atención por parte del operario consiguiendo un efluente de elevada calidad, (Arora et al., 1985)
- el ciclo puede ser ampliado si se necesita más tiempo,
- existe la posibilidad de utilizar reactores múltiples de volumen reducido,

- una mala decantación de los lodos puede ser reconocida y corregida.

1.4.2.3. *Procesos de oxidación química.*

La oxidación química se utiliza habitualmente en aquellas aplicaciones donde el tratamiento biológico no daría los resultados adecuados. El tratamiento químico de aguas residuales cargadas de materia orgánica se basa típicamente en el cloro (Cl_2), el ozono (O_3), el permanganato de potasio (KMnO_4) o en peróxidos, como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), como agentes oxidantes. La oxidación química también se utiliza frecuentemente como pretratamiento de efluentes de aguas residuales concentradas antes de un sistema de depuración biológico.

Entre los tratamientos químicos nombrados en el párrafo anterior, cabe destacar sus ventajas e inconvenientes:

- El Cl_2 es un oxidante fuerte y económico. No obstante, su aplicación no es selectiva y a menudo requiere dosis relativamente importantes. Además, el Cl_2 puede reaccionar con los compuestos orgánicos dando lugar a otros productos clorados no deseados y altamente tóxicos.
- El KMnO_4 es un oxidante fuerte pero económicamente costoso, a pesar de que permite trabajar adecuadamente dentro de un amplio rango de pH. Su utilización aporta manganeso a los sistemas, precipitando finalmente como MnO_2 .
- El O_2 es un agente oxidante bastante débil y que requiere una gran inversión inicial. A pesar de esto, los bajos costos posteriores lo convierten en una opción atractiva en algunas aplicaciones.

- El H_2O_2 está considerado como un agente oxidante general para muchos tipos de sistemas, ya sea aplicado directamente o en conjunción con catalizadores. Hay que tener presente que sin catalizar puede no atacar muchos contaminantes orgánicos, mientras que con catalizadores de hierro puede dar lugar a una gran cantidad de sedimentos fangosos.
- El O_3 es otro agente oxidante fuerte. Tiene dos grandes inconvenientes. Primero, que es un gas tóxico e inestable, con una gran tendencia a degenerar hacia O_2 . Segundo, y como consecuencia de lo anterior, es necesario producirlo *in situ* continuamente, mediante un proceso altamente energético.

Mediante los **procesos de oxidación química** se puede eliminar tanto la materia orgánica biodegradable como la no biodegradable, y pueden aplicarse de varias maneras:

- Como etapa de pretratamiento a cualquier proceso biológico.
- Como etapa de postratamiento, para una oxidación final de un vertido antes de ser evacuado
- Como etapa principal de tratamiento de aguas residuales, produciendo un vertido que cumpla las normas legislativas y degradando la materia orgánica a CO_2 , H_2O y otros compuestos inorgánicos.

1.4.2.4. Procesos de oxidación avanzada (POA's).

Las operaciones de tratamiento biológico y de oxidación química, actualmente implantadas en las depuradoras parecen, en ocasiones, no ser suficientemente eficaces para conseguir aguas con un mínimo contenido en contaminantes orgánicos (por ejemplo, cuando los contaminantes están presentes en bajas concentraciones o si se trata de contaminantes refractarios a los oxidantes), por lo que resultan necesarias otras etapas de tratamiento que

logren este objetivo. Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA's) son capaces de degradar estos contaminantes a sustancias que son inocuas para el medio ambiente por lo que constituyen uno de los futuros recursos tecnológicos para el tratamiento de efluentes líquidos y gaseosos.

Los Procesos de Oxidación Avanzada se definen como aquellas técnicas que implican la generación y uso de radicales, principalmente de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), de elevado potencial de oxidación (2,8 voltios). De hecho este potencial es algo menor que el del flúor, pero mayor que el del resto de oxidantes empleados en tratamientos químicos convencionales (ver Tabla 1.6). La gran actividad del radical hidroxilo hace que esta especie sea extremadamente inestable y reactiva. En estas técnicas, la velocidad de reacción es lo suficientemente rápida como para que con instalaciones no excesivamente grandes se puedan obtener buenos rendimientos de oxidación. Esta especie posee propiedades adecuadas para reaccionar 10^6 – 10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el O_3 (ver tabla 1.7). Los productos involucrados poseen una mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación muy incrementada por la participación de radicales.

Tabla 1.6. Comparación de diferentes potenciales estándares de oxidación de agentes químicos utilizados en el tratamiento de aguas residuales (y potencial relativo respecto del cloro) (Adaptado de Beltrán et al., 1997).

Especie	Potencial (V)	Potencial relativo
F_2	3,03	2,23
$\text{OH}\cdot$	2,80	2,06
O_3	2,07	1,52
H_2O_2	1,77	1,30
KMnO_4	1,67	1,23
HBrO	1,59	1,17
HClO	1,49	1,10
HIO	1,45	1,07

Especie	Potencial (V)	Potencial relativo
Cl ₂	1,36	1,00
O ₂	1,23	0,90
Br ₂	1,09	0,80
I ₂	0,54	0,40

Tabla 1.7. Constantes de velocidad (k en Lmol⁻¹s⁻¹) del radical hidroxilo en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánicos (The AOT Handbook, 1996).

Compuesto	OH·	O ₃
Alquenos clorados	10 ⁹ -10 ¹¹	10 ⁻¹ -10 ³
Fenoles	10 ⁹ -10 ¹⁰	10 ³
Aromáticos	10 ⁸ -10 ¹⁰	1-10 ²
Cetonas	10 ⁹ -10 ¹⁰	1
Alcoholes	10 ⁸ -10 ⁹	10 ⁻² -1
Alcanos	10 ⁶ -10 ⁹	10 ⁻²

Las características que hacen atractivos a este tipo de procesos son:

- El contaminante se destruye, no se concentra ni se cambia de medio.
- Usualmente no generan barros que a su vez requieren de un proceso de tratamiento.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb).
- Se consigue la mineralización total o casi total de contaminantes orgánicos.

- Tienen aplicación en la destrucción de la inmensa mayoría de compuestos orgánicos (ver tabla 1.8), en especial en compuestos no biodegradables.
- Es una tecnología limpia y segura.
- Los reactivos utilizados como oxidantes se descomponen en el proceso en productos inocuos.

Tabla 1.8. Compuestos oxidables por radicales hidroxilo (Adaptado de Bigda, 1995).

Compuestos	
Ácidos	Fórmico, glucónico, láctico, málico, propiónico, tartárico
Alcoholes	Bencílico, tert-butílico, etanol, etilenglicol, glicerol, isopropanol, metanol, propendiol
Aldehidos	Acetaldehido, benzaldehido, formaldehido, isobutiraldehido, tricloroacetaldehido
Aromáticos	Benceno, clorobenceno, clorofenol, diclorofenol, hidroquinona, p-nitrofenol, fenol, tolueno, triclorofenol, xileno, trinitrotolueno
Aminas	Anilina, aminas cíclicas, dietilamina, dimetilformamida, EDTA, propanodiamina, n-propilamina
Colorantes	Antraquinona, diazo, monoazo
Éteres	Tetrahidrofurano
Cetonas	Dihidroxiacetona, metiletilcetona

De igual modo que los procesos de oxidación química, estos procesos pueden aplicarse de diferentes maneras (ver apartado 1.5.2.5):

- Como etapa de pretratamiento a cualquier proceso biológico.
- Como etapa de postratamiento, para una oxidación final de un vertido antes de ser evacuado.
- Como etapa principal de tratamiento de aguas residuales, produciendo un vertido que cumpla las normas legislativas y degradando la materia orgánica a CO₂, H₂O y otros compuestos inorgánicos.

La diferencia entre los distintos POA's, radica en la etapa de generación de radicales, mientras que el ataque del radical (esencialmente ·OH) sobre el sustrato ocurre de forma similar. Estos radicales OH· pueden ser generados

por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía. La tabla 1.9 muestra un listado de los diferentes POA's clasificados en *procesos no fotoquímicos* y *procesos fotoquímicos*. Los POA's no fotoquímicos originan especies reactivas potentes, principalmente el radical hidroxilo, a través de la transformación de especies químicas o mediante la utilización de distintas formas de energía, con excepción de la irradiación luminosa. Por otro lado, los fotoquímicos, generan estos radicales haciendo uso de la luz. El uso de la luz proporciona ciertas ventajas en el tratamiento de aguas y efluentes, que no se limitan al aprovechamiento de $\text{OH}\cdot$ como oxidante. A continuación se citan algunas de estas ventajas:

- Evita el uso de O_3 o reduce su proporción, con la consiguiente reducción de costos, riesgos para la salud y preocupaciones ambientales.
- Aumenta la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz. Esto evita el uso de tanques grandes y hace más compactos a los sistemas de tratamiento.
- Evita cambios de pH drásticos (por ejemplo, el O_3 necesita pH altos).
- Aumenta la flexibilidad del sistema ya que permite el uso de una variedad de oxidantes y condiciones de operabilidad.

Por otro lado, tenemos la desventaja de que los POA's mediados por la luz no son adecuados para procesar mezclas de sustancias de elevada absorción, o con altos tenores de sólidos en suspensión, pues la eficiencia cuántica disminuye por pérdida de luz, por dispersión y/o absorción competitiva.

Tabla 1.9. Listado de tecnologías avanzadas de oxidación.

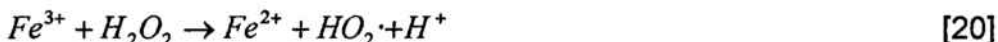
<i>Las Tecnologías avanzadas de oxidación.</i>	
<i>Procesos no fotoquímicos</i>	<i>Procesos fotoquímicos</i>
<ul style="list-style-type: none"> • Ozonización en medio alcalino (O₃/OH⁻) • Ozonización con peróxido de hidrógeno (O₃/H₂O₂) • Procesos Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) y relacionados • Oxidación electroquímica • Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones • Plasma no térmico • Descarga electrohidráulica - Ultrasonido 	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación en agua suby supercrítica • Procesos fotoquímicos • Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV) • UV/peróxido de hidrógeno • UV/O₃ • Foto-Fenton y relacionadas • Fotocatálisis heterogénea

Los oxidantes más utilizados son : oxígeno, peróxido de hidrógeno, hipoclorito sódico, permanganato potásico, cloro, ácido hipocloroso, peróxido de hidrógeno con catalizadores (Cu²⁺, Fe²⁺), dióxido de cloro y ozono. El ozono no es un gas estable y tiene que ser generado in situ. Además, para una buena transferencia de masa entre el gas y la fase líquida, es necesario el uso de dispositivos de contacto eficientes. El H₂O₂ es más fácil de transportar y sus propiedades oxidativas son equivalentes a las del ozono. Considerando que: (i) el H₂O₂ tiene casi infinita solubilidad en agua; (ii) no contiene halógenos ni metales; (iii) el coste de las instalaciones es más bajo; y (iv) los costes de operación son más reducidos, este reactivo parece ser una mejor alternativa.

1.4.2.4.1. Reacción de Fenton.

Uno de los caminos más sencillos para generar radicales OH· es mediante la reacción de Fenton (Fenton, H.J.H, 1884). Los radicales OH· se forman por descomposición de H₂O₂ con Fe²⁺. El proceso comienza cuando el H₂O₂ y los iones Fe²⁺ se ponen en contacto. El mecanismo aceptado es el que se muestra a continuación (Haber y Weiss, 1934):





La velocidad de oxidación del ión ferroso por parte del peróxido de hidrógeno es:

$$-\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = k [Fe^{2+}][H_2O_2] \quad [21]$$

donde la constante de velocidad de segundo orden, k, viene expresada en L/(mol·s).

Mientras existe un exceso de iones Fe^{2+} las reacciones [10] y [11] predominan, pero si hay exceso de H_2O_2 , en medio ácido, las reacciones [10], [12] y [20] son las dominantes. El proceso global es entonces de pseudo-primer orden:

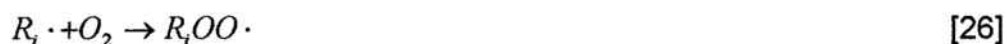
$$-\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = k' [Fe^{2+}] \quad [22]$$

donde k' expresada en (1/s) se define como:

$$k' \equiv k [H_2O_2] \quad [23]$$

El ataque del radical $OH \cdot$ sobre la materia orgánica es normalmente muy rápido, y por tanto, la reacción de Fenton viene limitada por la formación de este radical por la reacción [10]. El radical hidroxilo ataca los anillos aromáticos

o heteroaromáticos, así como los hidrocarburos con anillos insaturados. También pueden eliminar átomos de hidrógeno, iniciando una cadena de oxidación radicalaria:



Los radicales orgánicos también pueden oxidarse o reducirse con los iones Fe^{3+} o Fe^{2+} , respectivamente, o bien polimerizar:



El ataque del radical $OH\cdot$ sobre los anillos aromáticos da lugar a la formación de radicales ciclohexadienilos, los cuales, dependiendo de las condiciones de reacción, pueden dimerizar, ser oxidados a fenoles, o experimentar un proceso catalítico reversible hacia cationes radicales.

El mecanismo de ataque del $OH\cdot$ es similar a una sustitución electrofílica aromática. Estas reacciones son retardadas por los sustituyentes electro-aceptores y aceleradas por los electro-donadores. Así mismo, la oxidación de los compuestos orgánicos mediante la reacción de Fenton tiene su máxima eficiencia a valores de pH bajos, entre 2 y 4. A pH's superiores, cercanos a la neutralidad tal y como es el caso en la mayoría de aguas naturales, el ión Fe^{3+} existe en forma de hidrox-complejos ($Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_4^-$...) y sobre todo formando fases de oxo-hidróxidos sólidos ($FeOOH$, Fe_2O_3 , $Fe(OH)_2$...).

Además de la acidez, también influyen la temperatura, la salinidad y la presencia o no de O_2 . Un incremento de la salinidad (especialmente F^- , Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} y PO_4^{3-}) provoca habitualmente un retardo de la oxidación del ión ferroso, porque los radicales $OH\cdot$ son eliminados por los aniones. La presencia de oxígeno molecular, especialmente a medida que aumenta el pH, provoca la oxidación del Fe^{2+} más rápidamente que lo hace el H_2O_2 .

De acuerdo con lo explicado anteriormente, se observa que la reacción de Fenton genera radicales $OH\cdot$ pero consumiendo 1 equivalente de ión Fe^{2+} . La reducción del ión Fe^{3+} según las reacciones [18], [19] y [20], es mucho más lenta que la oxidación del Fe^{2+} (reacción [10]), y es retardada por algunas sustancias orgánicas e inorgánicas. Por lo tanto, un aumento de la velocidad de degradación requiere más concentración de Fe^{2+} , todo y que una elevada cantidad de este ión precisará un tratamiento posterior para eliminar las especies de hierro remanentes en el efluente. Existe la posibilidad de recuperar el hierro aumentando el pH (por encima de 5) y separando el precipitado, hace el proceso más factible. Un exceso de Fe^{2+} también puede causar condiciones para el atrapamiento de $OH\cdot$.

Hoy en día, se pueden utilizar tanto el sulfato como el cloruro de hierro para aportar la cantidad de Fe^{2+} necesaria para llevar a cabo el proceso.

El diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencillo. (Bigda, 1995).

Efecto de la temperatura.

La velocidad de la reacción de Fenton aumenta al aumentar la temperatura. Donde se nota más este efecto es entre 5 y 20°C. Si la temperatura aumenta hasta 40-50°C, la eficiencia de la utilización del H_2O_2 disminuye debido a que se acelera la descomposición de éste en oxígeno y agua. El proceso puede requerir la adición secuencial de pequeñas cantidades de H_2O_2 si el agua residual a tratar tiene elevado nivel de contaminación para

controlar el incremento de temperatura debido a la exotermicidad de la reacción.

Efecto del pH.

Es importante un pH bajo para mantener el ión férrico en solución. A pH menor que 3, el Fe^{3+} está solubilizado; a pH entre 3 y 5, el Fe^{3+} se encuentra fuera de la solución en forma coloidal; y a pH por encima de 5, el Fe^{3+} precipita como $Fe_2O_3 \cdot H_2O$.

1.4.2.4.2. Reacción de foto-Fenton.

Los procesos Fenton no conducen generalmente a la mineralización y debe utilizarse la irradiación luminosa para promover una degradación más importante del contaminante.

Se entiende por foto-Fenton la combinación de luz de longitudes de onda entre 350 y 480 nm con la reacción de Fenton (Faust et al., 1990; Pignatello, 1992). El máximo rendimiento cuántico tiene lugar a los 360 nm. En este sistema y en las condiciones más favorables de pH (alrededor de 3), el ión Fe^{3+} se encuentra en forma del monohidroxi-complejo $Fe(OH)^{2+}$. Este complejo es fotolábil, dando lugar a radicales $OH\cdot$, según la reacción:



La fotólisis tiene lugar por una disociación de transferencia de carga del enlace ligando-metal (Pignatello, 1992). El Fe^{2+} fotogenerado de esta manera, genera $OH\cdot$ adicionales a través de la ecuación [1] y continúa el ciclo. Este tipo de fotólisis también disocia algunos complejos de Fe^{3+} que se forman durante la oxidación. Estos intermedios contienen ligandos polidentados con grupos carboxilo e hidroxilo. Es el caso del oxalato, el citrato y el fosfato, que se degradan de acuerdo con los procesos siguientes:

Hay también otros factores que hacen interesante el uso de este proceso:

- Permite el uso de longitudes de onda desde 300 nm hasta el visible.
- Las concentraciones de Fe^{2+} a emplearse pueden ser órdenes de magnitud menores que en la reacción de Fenton convencional.
- Si se usan radiaciones menores que 360 nm, se puede aprovechar la producción de $OH\cdot$ por fotólisis del H_2O_2 según la ecuación:



El método es eficiente pero tiene la desventaja de que debe agregarse H_2O_2 continuamente y mantener condiciones ácidas. Cumplir esta último requisito, resulta generalmente fácil, ya que conforme la reacción avanza, el pH decrece, en parte, debido a la fragmentación de la materia orgánica en ácidos orgánicos.

1.5.2.5. Proceso de oxidación química y POA's combinados con tratamiento biológico.

La posibilidad que tiene un compuesto de someterse a un tratamiento biológico con éxito depende de varios factores, como la concentración del compuesto, el grado de biodegradabilidad que presenta, la posibilidad de que presente una acción inhibitoria o tóxica frente a los microorganismos involucrados en el proceso...

El tipo de proceso de tratamiento a seguir depende, entonces, de las características del agua. Podemos clasificar las aguas residuales en tres

categorías diferentes en función de cómo responderían a un tratamiento biológico:

- Biodegradables.
- Parcialmente biodegradables.
- No biodegradables.

Se puede seguir la explicación de las estrategias que “a priori” resultan más viables económicamente en los párrafos que vienen a continuación utilizando de guía la Figura 1.3.

Las aguas residuales biodegradables son las que pueden seguir un tratamiento más sencillo (color azul en la Figura). Pueden ser sometidas directamente a tratamiento biológico, y esto es muy importante desde cualquier punto de vista ya que, actualmente, estos tratamientos son los más baratos y los más compatibles con el medio ambiente. Los costes de inversión para los procesos biológicos son entre 5 y 20 veces más económicos que los procesos químicos que utilizan O_3 o H_2O_2 , mientras que los costes de tratamiento se sitúan entre 3 y 10 veces más baratos (Scout y Ollas, 1996).

Para aguas parcialmente biodegradables (color naranja en la Figura) se nos plantean diferentes alternativas que dependen exclusivamente de las características del agua residual. Sin entrar muy profundamente en éstas, podríamos decir que existe la posibilidad de someterlas a dos tratamientos diferentes en función de la carga total orgánica presente en ellas. Si tienen una carga orgánica muy elevada, se deberá proceder a reducir inicialmente esa carga orgánica por el proceso más económico, que es el tratamiento biológico con fangos activos (siempre y cuando la toxicidad de las aguas lo permita; ver siguiente párrafo). Una vez se haya reducido el contenido orgánico por la digestión de la parte orgánica biodegradable, pasaremos a una segunda etapa donde se someterá a procesos de oxidación química o a POA's (los estudios actuales trabajan únicamente alrededor de los POA's, ya que tienen unos costes inferiores y mayor eficiencia que los procesos químicos) para eliminar la parte orgánica bio-recalcitrante o para oxidarla hacia intermedios más

biodegradables que serán sometidos en una tercera etapa, de nuevo, a tratamiento biológico. Si la carga orgánica, al contrario, es reducida, podremos dirigirla directamente a los procesos químicos de oxidación o a los POA's sin necesidad de acudir al paso intermedio de tratamiento biológico. Posteriormente continuarán su camino hacia el digestor biológico. En éste la parte biodegradable será digerida y el resto puede ser, de nuevo sometido a procesos de oxidación química o a POA's seguidos o no de biológico hasta que se logren los valores para una adecuada calidad de las aguas.

Últimamente, se está trabajando mucho en el estudio de lo que hemos denominado aguas no biodegradables (color gris en la Figura). La única salida que tenemos es someterlas inicialmente a procesos de oxidación química o a POA's (preferiblemente estos últimos, como ya hemos apuntado en el párrafo anterior) para degradar esos compuestos bio-recalcitrantes hasta niveles donde el agua adquiera un nivel de toxicidad aceptable para un tratamiento biológico posterior y donde la biodegradabilidad haya ascendido hasta unos valores adecuados. El paso posterior será conducir esta agua hacia un reactor biológico donde se lleve a cabo la digestión de la materia orgánica. La parte biodegradable será digerida, mientras que la parte no biodegradable podrá ser sometida de nuevo a la 1ª etapa de pre-tratamiento, como ya habíamos citado en el párrafo anterior.

Hay que operar siguiendo estas estrategias ya que un punto en contra de los procesos de oxidación química y de los POA's es que sus costes de operación son relativamente elevados comparados con los de los tratamientos biológicos (Parra et al., 2000). Una combinación adecuada de estos procesos con los procesos biológicos con la finalidad de explotar al máximo sus cualidades individuales, nos permitirá alcanzar la calidad de agua deseada dentro de unos límites económicos razonables (Sarria et al., 2002).

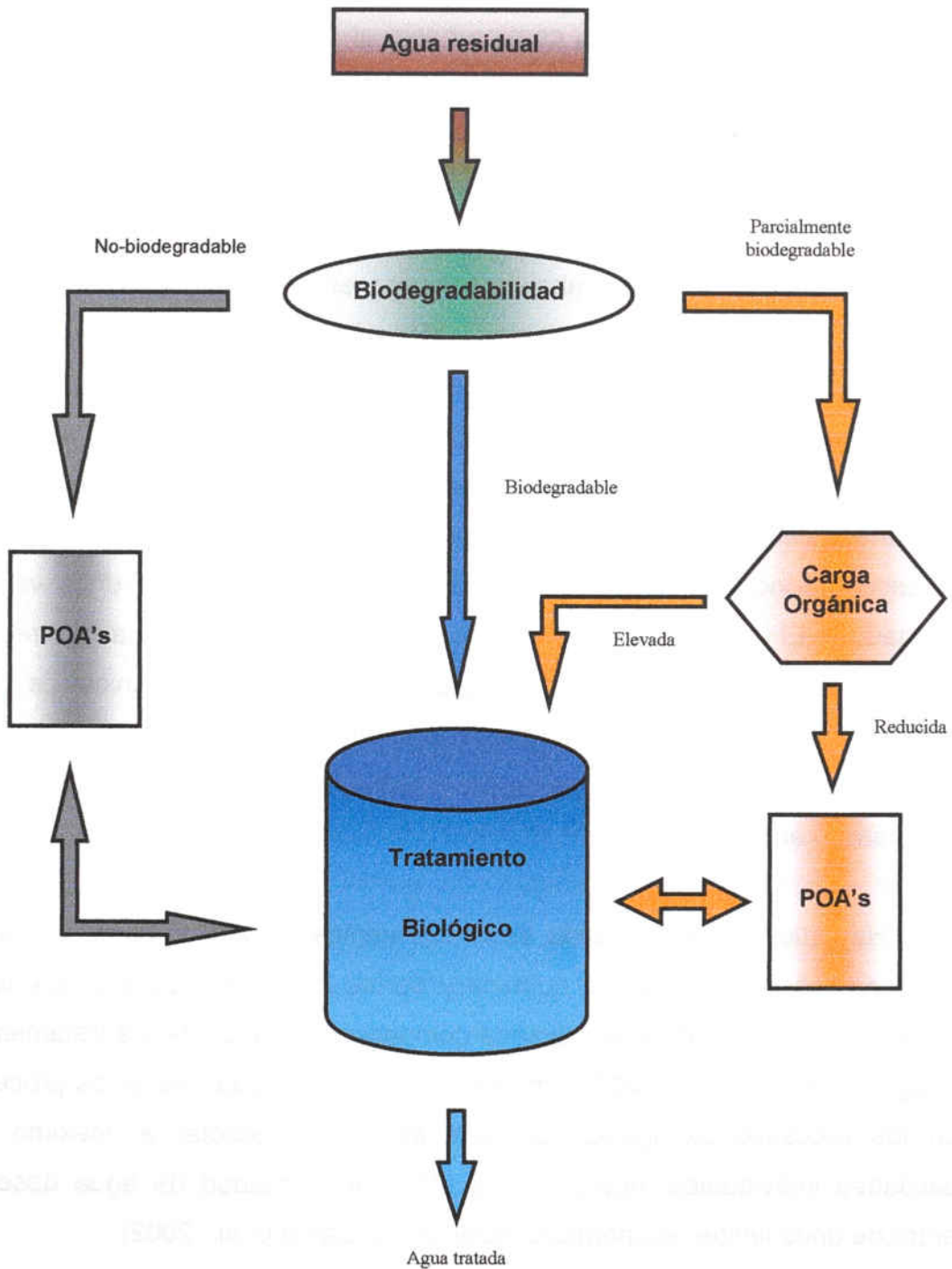


Figura 1.3. Estrategias de tratamiento en función de las diferentes características de las aguas residuales.

2. OBJETIVOS.

Como ya se ha mencionado en la introducción, los clorofenoles constituyen un riesgo para la salud humana. El 2,4-DCP ha sido elegido como sustancia modelo para este estudio debido a su carácter biorecalcitrante y a su elevada toxicidad para la población bacteriana en los procesos de tratamiento biológico. Los altos costos derivados del uso de POA's para llevar a cabo una mineralización completa, hacen atractiva la posibilidad de combinar estos POA's con un tratamiento biológico posterior.

Así pues, el objetivo principal de este trabajo consiste en estudiar la viabilidad de dicha combinación. En el caso de sustancias biorecalcitrantes como el 2,4-DCP, un POA como el foto-Fenton, provoca la oxidación de la molécula dando lugar a productos orgánicos oxigenados y a ácidos de bajo peso molecular que son susceptibles de ser tratados biológicamente. Este pretratamiento permite la desaparición del 2,4-DCP de las aguas a tratar terminando, de este modo, con el problema de la inhibición y/o muerte de los microorganismos debido a su toxicidad.

Dentro del marco del trabajo, los objetivos concretos planteados son los que siguen:

- Estudiar el porcentaje de mineralización de una solución de 100 ppm de 2,4-DCP producido en un fotorreactor multilámpara donde se lleva a cabo una reacción de oxidación avanzada foto-Fenton, para diferentes concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno.
- Estudiar el aumento de la biodegradabilidad de dicha solución someténdola a diferentes condiciones de reacción en el pretratamiento llevado a cabo en el fotorreactor.
- Puesta en marcha de un reactor biológico aerobio tipo SBR que será alimentado con el producto resultante de la reacción foto-

Fenton. Se busca la familiarización con el manejo de este tipo de reactores para posibles estudios futuros.

- Lograr la aclimatación de los microorganismos a las sustancias presentes en la solución después de la etapa de pretratamiento en el fotorreactor.

- Aumentar el porcentaje de eliminación de COT así como reducir la duración de los ciclos en el reactor biológico, en busca de la estrategia de combinación (foto-Fenton – reactor biológico) más económica en función de nuestras necesidades.

- Llevar a cabo algunos estudios cinéticos de la biodegradación del carbono orgánico en el biorreactor.

- Comparar el rendimiento de un reactor SBR anaerobio, alimentado con las mismas soluciones que el aerobio, para estudiar la posibilidad de una mayor viabilidad económica en el caso de que los microorganismos anaerobios se comporten mejor que los aerobios.

Dispositivo y procedimiento experimental

3. DISPOSITIVO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

3.1. Dispositivo experimental de la reacción foto-Fenton.

El dispositivo experimental donde se lleva a cabo el pretratamiento de la solución de 2,4-diclorofenol está constituido por los siguientes elementos (ver Figura 3.1):

1. Tanque de homogeneización de 2,5 L provisto de agitación magnética (HEIDOLPH MR3000) donde se prepara la solución de 2,4-diclorofenol que será alimentada al fotorreactor.
2. Dos bombas peristálticas MULTIFIX. Una se utiliza para cargar el fotorreactor y otra para vaciarlo después de la reacción.
3. Reactor de vidrio encamisado de 2 L de capacidad provisto de una tapa superior que permite albergar 3 lámparas ultravioletas de luz negra dispuestas en configuración triangular con potencia nominal de 8W cada una que emiten radiación de longitud de onda 360 nm. Dicho reactor también está provisto de agitación magnética (HEIDOLPH MR3000).
4. Tanque de neutralización con una capacidad de 2,5 L con agitación magnética (HEIDOLPH MR3000) donde se neutralizará el pH de la solución (hasta un valor adecuado para los microorganismos del posterior tratamiento biológico).

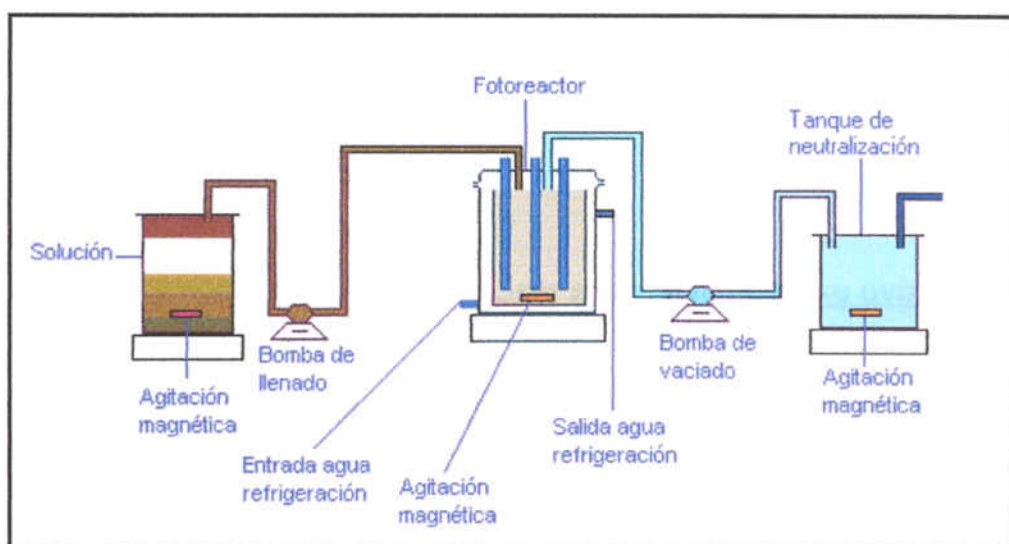


Figura 3.1. Esquema del dispositivo donde se lleva a cabo la reacción foto-Fenton.

3.2. Procedimiento experimental en la reacción foto-Fenton.

La reacción tiene lugar por cargas. Para llevarla a cabo partimos de una solución de 2,4-DCP de 1000 ppm preparada por disolución de un 1gr. de 2,4-DCP en 1 L de agua MilliPore-MilliQ. Para preparar esta solución es conveniente calentar ligeramente.

El procedimiento experimental es el que sigue:

a) Lo primero que se debe hacer es cargar el tanque de homogeneización con 1800 mL de Agua MilliPore y añadir 200 mL de solución de 2,4-DCP de 1000 ppm. De esta forma conseguimos una disolución de 2,4-DCP de 100 ppm. La concentración deseada de Fe^{2+} en la solución es de 10 ppm se consigue introduciendo en el tanque de homogeneización 0,09965 gr de sulfato de hierro (II) heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Una vez introducidos todos los componentes, se mantiene en agitación durante unos minutos para asegurar la homogeneización y una perfecta solubilización del sulfato de hierro (II).

- b) Una vez que la solución está lista, se extrae una pequeña muestra de unos 10 ml (muestra a tiempo 0) y, a continuación, se alimenta al fotorreactor a través de la primera bomba peristáltica.
- c) Se pesa la cantidad de H_2O_2 al 30% necesaria para empezar la reacción con la concentración inicial deseada.
- d) La camisa de refrigeración del fotorreactor no va a ser utilizada; comenzamos la reacción a temperatura ambiente y, durante el proceso, la temperatura aumenta aproximadamente unos 15°C debido a la exotermicidad de la reacción.
- e) Una vez conectada la agitación del reactor, se introduce el H_2O_2 y se encienden las 3 lámparas de luz negra.
- f) El pH de la solución se deja evolucionar libremente. Las condiciones más adecuadas para trabajar con este POA son las de pH ácido. Nuestra solución inicial presenta un pH de 5.5, y evoluciona bajando hasta 2.8-3.0 en los primeros minutos de reacción debido a la generación de protones (ver mecanismos de la reacción Fenton en el apartado 1.4.2.4.1) y de ácidos carboxílicos diversos resultantes de la degradación del 2,4-DCP.
- g) Se toman muestras a tiempos diferentes para seguir la evolución del 2,4-DCP a lo largo de la reacción. En cada muestra de 10 ml se debe añadir una gota de hidrogeno sulfito de sodio (NaHSO_3) al 40% p/v para bloquear reacciones posteriores.
- h) La reacción dura 35 minutos. Durante este tiempo, se consume todo el H_2O_2 y el 2,4-DCP desaparece por completo de la solución (por experimentos realizados anteriormente en el laboratorio de Fotoquímica con este mismo reactor, se ha comprobado que con 10 ppm de Fe^{2+} y con 65ppm de H_2O_2 , el 2,4-DCP desaparece por completo a los 35 minutos de reacción). Es necesario que el H_2O_2 desaparezca de la

solución ya que es tóxico para los microorganismos. Para cerciorarnos de que el H_2O_2 ha desaparecido, utilizamos unas tiras indicativas QUENTOFIX capaces de detectar hasta 1 ppm de H_2O_2 . Para seguir la evolución del 2,4-DCP se inyectan las muestras en un cromatógrafo líquido de alta precisión (HPLC; High Performance Liquid Chromatography). También se hacen analíticas de COT, DQO y DBO_n para las muestras tomadas a diferentes tiempos para poder llevar a cabo un estudio de la evolución de la biodegradabilidad asociada a este proceso de pretratamiento.

i) Pasados los 35 min. de reacción, se descarga el fotorreactor hacia el tanque de neutralización haciendo uso de la segunda bomba peristáltica.

Dentro del pretratamiento, hemos incluido también la neutralización y la adición de micronutrientes a la solución con el fin de adecuarla para el reactor biológico:

j) En el tanque de neutralización, con agitación, se añade NaOH hasta llegar a un valor de $pH \approx 7$.

k) Hay que añadir los micronutrientes que las bacterias necesitan para llevar a cabo su actividad. Las soluciones que contienen estos micronutrientes son: $MgSO_4$ 0.41N, $FeCl_3$ 0.018N, $CaCl_2$ 0.25N, NH_4Cl 0.71N (estos mismos micronutrientes se utilizan en el método de la DBO. Consultar el modo de preparación en el apartado 3.6.6). Se deben añadir 2 mL de cada una de las soluciones por cada litro de solución pretratada que se quiera introducir en el reactor biológico para alcanzar las concentraciones adecuadas de nutrientes que se señalan en el *Standard Methods*.

l) El pH en el reactor biológico no debe ser inferior de 6.5 ni superior a 7.5 para que no se produzca inhibición de los microorganismos, por lo tanto, es necesario el uso de una solución tamponadora de NaH_2PO_4 1.5N (consultar su preparación en el apartado de la DBO, 3.6.6). Se

deben añadir 6 mL por cada litro de solución pretratada. Una vez la solución llegue a temperatura ambiente, está lista para seguir su camino en la instalación.

3.3 Dispositivo para el *Sequencing Batch Reactor* (SBR) aerobio.

La segunda parte del dispositivo experimental corresponde al tratamiento biológico. La secuencia de componentes utilizados se puede seguir observando la mitad derecha de la Figura 3.2. Esta figura corresponde a un esquema del dispositivo experimental al completo e incluye la reacción foto-Fenton como pretratamiento y el reactor biológico. Los elementos que constituyen esta segunda parte son:

1. 2 bombas peristálticas de marca MULTILUX e ISMATEC REGLO para ejecutar los pasos de llenado y vaciado del reactor de tratamiento por carga carga secuencial (SBR) respectivamente.
2. Tanque de vidrio encamisado de 1600 mL de capacidad con una buena agitación magnética. Dicho tanque está provisto de una conducción metálica que va desde su tapa hasta la parte inferior, por la cual entra el aire húmedo que será distribuido a través de la solución gracias a un difusor cerámico. Se garantizan así las condiciones de homogeneidad y aireación dentro del reactor.
3. Humidificador de aire. Simplemente consiste en una pequeña botella de vidrio que se llena de agua y, a través de la cual, se hace borbotear el aire antes de su entrada al reactor biológico. De esta forma subimos la humedad del aire comprimido y evitamos que se pierda agua de la solución a tratar.
4. Electroválvula de gases, para permitir o no el paso del aire por el conducto de aireación.

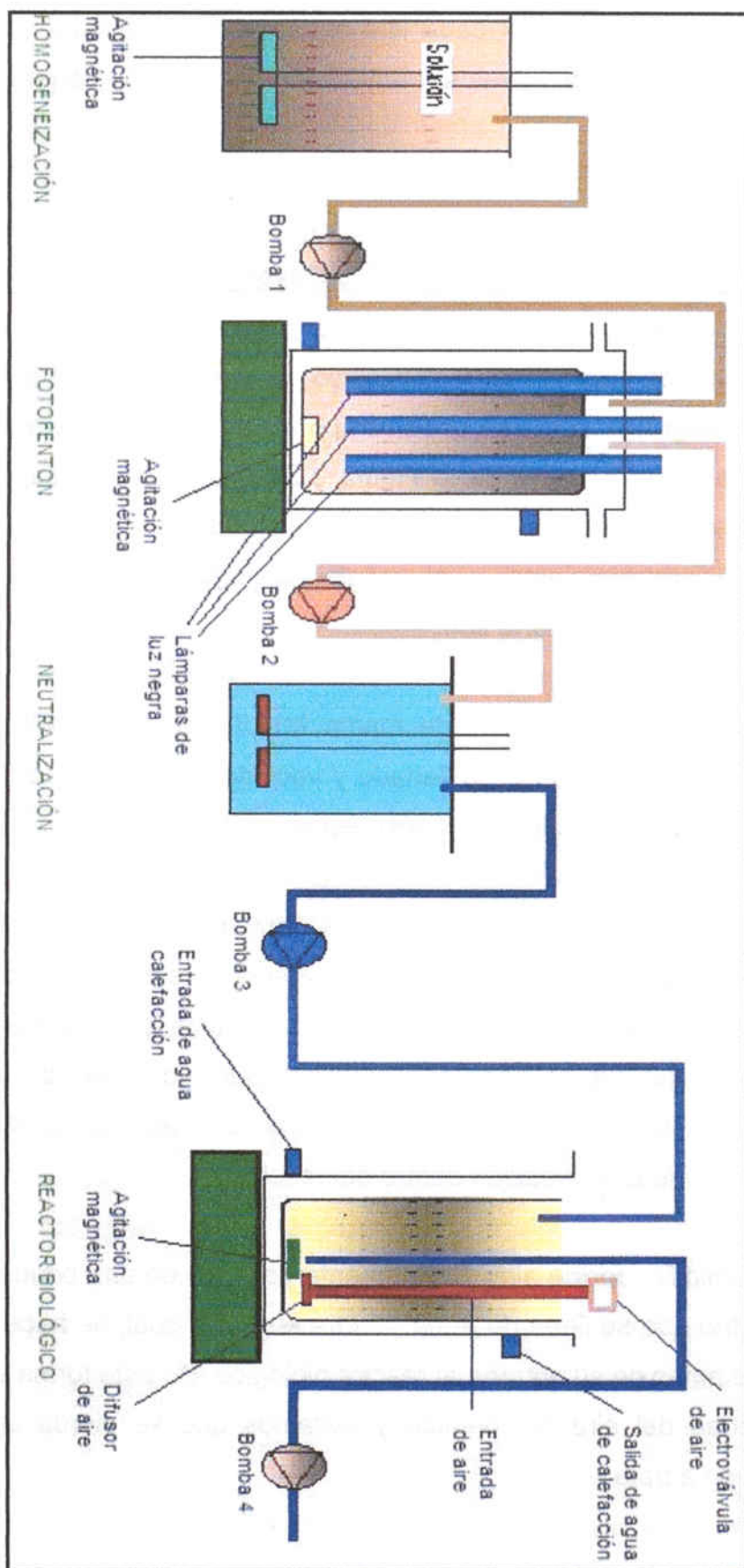


Figura 3.2. Esquema del dispositivo experimental completo. Dispositivo del fotorreactor + dispositivo de tratamiento biológico.

5. Baño termostático HAAKE C-40 para mantener una temperatura de 25°C en el interior del reactor.

En las Figura 3.3 y 3.4 se pueden observar con detalle diferentes partes del dispositivo.



Figura 3.3. Detalle de las bombas peristálticas de llenado (abajo) y vaciado (izquierda) junto al reactor biológico.

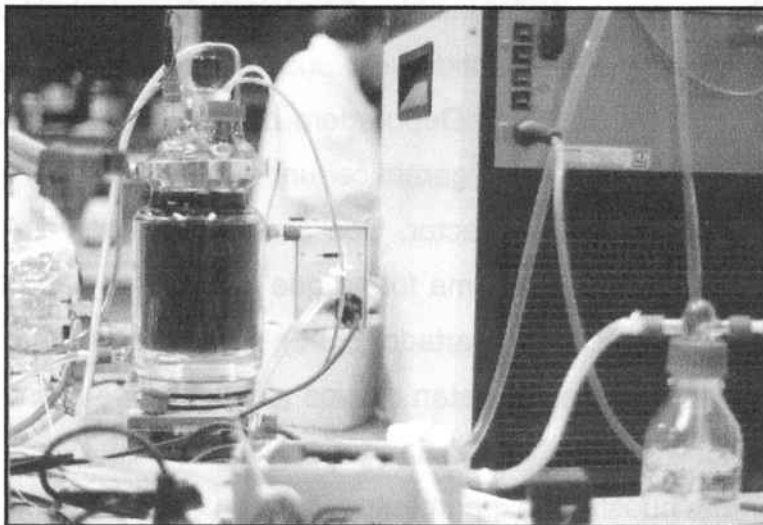


Figura 3.4. Detalle del baño termostático (derecha), del humidificador de aire y del bioreactor.

3.4. Procedimiento experimental en el SBR.

Tenemos la solución pretratada, neutralizada hasta un pH alrededor de 7 y con los micronutrientes necesarios para que las bacterias trabajen correctamente. Para llevar a cabo la última parte del proceso de tratamiento hay que obrar de la siguiente forma:

- a) Se conecta el baño termostático.

- b) Debemos asegurarnos de que la botella de humidificación del aire está llena de agua.

- c) Procedemos a conectar la agitación y la electroválvula que controla la aireación para empezar con el llenado del reactor (conectamos la aireación y la agitación desde el principio ya que no tenemos interés en efectuar ningún tipo de control sobre el nitrógeno efluente). El caudal de aire debe estar entorno a 100 L/h. El reactor representa que está parado desde el vaciado del ciclo anterior, donde permaneció durante 1 hora en reposo para que sedimentaran las bacterias. Por lo tanto, se ha retirado el sobrenadante y únicamente permanecen los lodos activos en el fondo del tanque. La primera vez que el reactor se pone en marcha (Start-up), se introducen en su interior la solución pretratada con el pH ajustado, los micronutrientes y una cantidad de lodos activos (en nuestro caso, procedentes de la Estación Depuradora de Aguas Residuales de Gava (Barcelona, España)) que garantice un exceso de concentración de fangos en el interior del reactor. Con anterioridad, hemos realizado un test de inhibición (de la misma forma que se llevan a cabo en cualquier determinación de DBO; apartado 3.6.6) de los microorganismos para cerciorarnos de que estos están activos y no inhibidos. Como se verá en la gráfica de "Start-up" en el apartado 4.3 de discusión de resultados, empezamos nuestros experimentos con una concentración de 1200 mg/L.

- d) Mediante la bomba 3 se llena el reactor biológico.

e) Se toma una muestra a la que se le asigna el valor $t=0$ min. A lo largo del ciclo, se toman diferentes muestras en función de su duración. En los ciclos en los que se realice un estudio cinético de la reacción biológica será necesario tomar muestras en intervalos de tiempo muy cortos, sobretodo durante las primeras horas.

El volumen de muestra debe ser conocido (10 mL en nuestro caso), ya que es necesario para calcular la concentración de sólidos en el interior del reactor (Ver determinación de sólidos suspendidos totales (SST) y de sólidos suspendidos volátiles totales (SSVT) en los apartados 3.6.7 y 3.6.8 respectivamente). Este volumen debe ser filtrado mediante un kitasato MilliPore utilizando filtros estándar de fibra de vidrio de diámetro de poro 45 μm . A continuación, las muestras deben ser acidificadas con una gota de HCl 3.2% p/p para inhibir los posibles microorganismos que hayan podido atravesar el filtro y para garantizar un valor correcto en la lectura del COT, ya que en el analizador de COT se deben inyectar muestras acidificadas (se comprobó con anterioridad que una gota de este ácido era capaz de hacer bajar el pH de la muestra hasta un valor de 3).

Durante todo el ciclo, pese a tener el medio tamponado, es imprescindible controlar el pH. En cada toma de muestra, se mide el pH y se ajusta alrededor de 7 tanto si ha subido como si ha bajado, usando H_3PO_4 o NaOH diluidos respectivamente.

Las muestras que se toman se aprovechan para medir los SST, los SSVT y el COT mediante los métodos especificados en el apartado de métodos analíticos.

f) Una vez concluido el tiempo de reacción, hay que realizar la parada de la agitación y la aireación para que comience la etapa de sedimentado de los lodos. En los primeros ciclos se permite que la etapa de sedimentado tenga una duración de 2 horas. Conforme avanza el tiempo, los lodos se van aclimatando poco a poco y se comienzan a observar mejorías en dicho proceso. En el último ciclo de 7 días (transcurridas unos 76 días de funcionamiento del reactor), el tiempo de

reposo para el sedimentado se reduce a una hora y se acortará a 30 minutos cuando se reduzca la duración de los ciclos a 3 horas en la última parte del periodo experimental.

g) Una vez que sólidos suspendidos se han separado de la solución, se procede a retirar el sobrenadante haciendo uso de la bomba peristáltica número 4. De esta forma concluye la última de las etapas del tratamiento por carga secuencial, ya que una vez vaciado se iniciará un nuevo ciclo volviendo al paso b) de esta secuencia.

3.5. Productos químicos utilizados.

- 2,4-diclorofenol, $C_6H_4Cl_2O$ (99%, ALDRICH)
- Sulfato de hierro (II) 7-hidrato, $Fe SO_4 \cdot 7H_2O$ (98%, MERCK)
- Peróxido de hidrógeno (30%, MERCK)
- Solución de hidrogeno sulfito de sodio, $NaHSO_3$ (40% p/v, PANREAC)
- Ácido sulfúrico, H_2SO_4 (95-98%, PANREAC)
- Dihidrogenofosfato de sodio 1-hidrato, $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ (purísimo-CODEX, PANREAC)
- Hidrogenoftalato de potasio, $C_8H_5O_4K$ (>99.5%, PROBUS)
- Nitrato de sodio, $NaNO_3$ (99%, PROBUS)
- Dicromato de potasio, $K_2Cr_2O_7$ (>99%, PROBUS)
- Sulfato de mercurio, $HgSO_4$ (98%, PROBUS)
- Sulfato de plata, Ag_2SO_4 (98%, PROBUS)
- Hidróxido de sodio, $NaOH$ (97.5%, PROBUS)
- Ácido fosfórico, H_3PO_4 (85%, PROBUS)
- Nitrato de uranilo 6-hidrato, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (>98%, PANREAC)
- Ácido oxálico 2-hidrato, $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ (99.5%, PANREAC)
- Ácido L-Glutámico, $C_5H_9NO_4$ (>99%, PANREAC)
- D(+)-Glucosa 1-hidrato, $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ (purísimo-CODEX, PANREAC)

- Agua MilliPore (Sistema Milli-Q MilliPore, con una resistividad de 18 MΩ/cm).

3.6. Métodos analíticos.

3.6.1. Actinometría.

El método más utilizado para la determinación del potencial de radiación de cualquier fuente de radiación es la actinometría. Está basado en la descomposición fotoquímica del ácido oxálico en presencia de ión uranilo (Heidt et al., 1979; Esplugas et al., 1983). En la descomposición del ácido oxálico en un rango de pH entre 3-7 y con una conversión inferior al 20%, la reacción que tiene lugar es:



Si conocemos las características del actinómetro y de las lámparas, podemos calcular la intensidad de radiación. En el apartado 4.1 de resultados experimentales aparece un análisis completo de la actinometría realizada para el fotorreactor.

3.6.2. Medidas de pH.

Las lecturas de pH se llevan a cabo con un medidor de pH CRISON GLP-22, la calibración del cual se lleva a cabo más o menos cada dos días con dos soluciones tampón de pH's 4 y 7. Las lecturas se hacen por estabilidad o en continuo según convenga, introduciendo la temperatura de la solución donde se realiza la medida y el % de agitación.

3.6.3. Cromatografía líquida de alta precisión (High Performance Liquid Chromatography, HPLC).

La degradación del 2,4-diclorofenol en las reacciones foto-Fenton se determina mediante inyección de las muestras en un cromatógrafo líquido de alta precisión (HPLC).

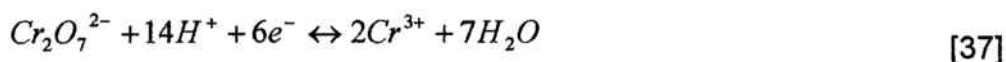
El HPLC utilizado estaba constituido por: un desgasificador WATERS, un controlador WATERS 600, un *autosampler* WATERS 717, un horno tubular, un controlador de temperatura, un detector de fotiodo y un ordenador que trabaja con el *software* MILLENIUM.

La columna utilizada tiene las siguientes características: relleno SPHERISORB ODS2 con tamaño de partícula de $5\mu\text{m}$, longitud de 25 cm y 0.46 cm de diámetro interno. La fase móvil utilizada es una mezcla agua/acetonitrilo (60:40) ajustada a $\text{pH}=3$ con H_3PO_4 suministrada a un caudal de 1 mL/min. La longitud de onda del detector de ultravioletas se fija en 280 nm porque se ha determinado que la máxima absorción del 2,4-DCP corresponde a esta longitud de onda. Se inyectan $10\mu\text{L}$ de cada muestra a una temperatura de 25°C . Bajo estas condiciones, el pico de 2,4-DCP aparece a 15 minutos (tiempo de retención). El calibrado del aparato se realizó a partir de soluciones de 2,4-DCP de 15, 25, 50, 75 y 125 ppm.

3.6.4. Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO).

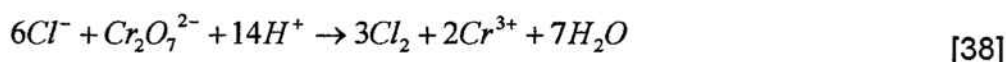
La DQO computa la cantidad de oxígeno necesaria para realizar una oxidación química de la materia orgánica presente en una solución. La DQO se determina según el procedimiento estipulado en el *Standard Methods* 5220 D: reflujo cerrado, método colorimétrico (Standard Methods, 1985). El método consiste en calentar a temperatura elevada (150°C) un volumen conocido de muestra con exceso de dicromato de potasio en presencia de ácido H_2SO_4) durante un periodo de tiempo de 2 horas en un tubo de vidrio sellado

herméticamente. Durante este tiempo, la materia orgánica presente en la solución, se oxida y se puede observar un cambio en el color del tubo. Pasa del color del dicromato (amarillo-anaranjado) hacia el color del ión crómico (verdoso). La reacción implicada es:



Para facilitar la oxidación de ciertos tipos de materia orgánica, en el método, se añade Ag_2SO_4 como catalizador. El método se completa con una determinación colorimétrica de la cantidad de ión crómico producido. Se lleva a cabo rápida y fácilmente con un espectrofotómetro HACH ODYSSEY.

Como estamos utilizando un agente oxidante fuerte tenemos eliminar los cloruros de la solución, ya que estos serían oxidados por el dicromato e interferirían en el método según la reacción:



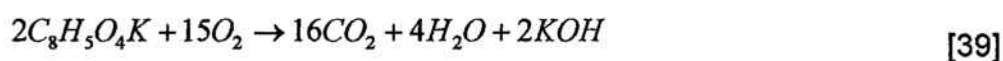
Para eliminar esta interferencia, se añade una solución de HgSO_4 a la mezcla, de esta forma, el mercurio reacciona con los cloruros y precipita en forma de HgCl_2 .

Las soluciones que necesitamos preparar para realizar este test son:

- Solución digestora 0.2N de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ preparada añadiendo los siguientes compuestos a 500 mL de agua MilliPore: 10.216 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ de primera calidad previamente secado a 103°C durante 2 horas, 167 mL de sulfúrico concentrado y 33.3 g de HgSO_4 . Hay que disolver subiendo ligeramente la temperatura y después dejar enfriar hasta temperatura ambiente antes de diluir hasta 1000 mL.
- Solución catalizadora preparada añadiendo Ag_2SO_4 a una solución de ácido sulfúrico de forma que obtengamos una relación

5.5 g $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Kg H}_2\text{SO}_4$. Hay que agitar hasta obtener una perfecta disolución.

El test se realiza en tubos de vidrio estándar de 10 mL provistos de rosca y tapa para garantizar un cierre hermético. En cada tubo se añaden 1.5 mL de solución digestora, 3.5 mL de solución catalizadora y 2.5 mL de muestra. Se cierran y se invierten unas cuantas veces para mezclar los componentes. Después se introducen en un horno a 150°C durante 2 horas. Deben dejarse enfriar hasta temperatura ambiente y finalmente se mide la absorbancia en el espectrofotómetro a 635 nm de longitud de onda. Se elige este valor porque se realizaron 3 calibrados a diferentes longitudes de onda: 565, 585 y 635 nm; y se obtuvo el mejor ajuste lineal para la representación que se hizo de DQO vs. Absorbancia con los valores obtenidos con la longitud de onda de 635 nm. Para realizar el calibrado se utilizaron soluciones de DQO igual a 10, 20, 30, 50, 100, 150 y 200 mgO_2/L preparadas con hidrogenofalato de potasio, teniendo en cuenta que el oxígeno consumido sigue la estequiometría de la siguiente reacción:



3.6.5. Determinación del Carbono Orgánico Total (COT).

La medida del carbono orgánico total COT presente en una muestra se lleva a término mediante un método instrumental *ad hoc*. Se realiza mediante un analizador SHIMADZU TOC-5050. El proceso se basa en medir la cantidad total de carbono y restarle la cantidad correspondiente de carbono inorgánico. El sistema consiste en un inyector automático que toma una pequeña cantidad determinada, 26 μL , de la muestra. Esta alícuota se quema en un horno con un catalizador de platino y a una temperatura de 680°C, donde toda la materia orgánica pasa a CO_2 y H_2O . El agua se elimina mediante un deshumidificador de manera que sea solamente el CO_2 el que pase hacia el detector de luz

infrarroja. También se eliminan los cloruros mediante un *scrubber* para evitar que lleguen al detector. Para determinar la cantidad de carbono inorgánico se introduce una pequeña cantidad de muestra en un reactor con agua acidulada que transforma todos los carbonatos a CO_2 . Un pequeño procesador determina el COT gracias a una recta patrón hecha con anterioridad a partir de disoluciones de 12.5, 25 y 50 mgC/L preparadas con hidrogenoftalato de potasio previamente secado en una estufa a 103°C .

3.6.6. Determinación de la Demanda Biológica de Oxígeno (DBO) y test de inhibición de los lodos activos.

La DBO está relacionada con la cantidad de materia orgánica biodegradable que hay en una muestra de agua. Durante la degradación oxidativa de la materia orgánica, los microorganismos aerobios que la llevan a cabo, consumen el oxígeno que hay disuelto en el agua. La DBO se suele expresar en masa de oxígeno consumido por unidad de volumen durante un periodo de tiempo definido a una temperatura determinada; por ejemplo, en mgO_2/L durante 5 días a 20°C correspondería a la llamada DBO_5 ; y se el experimento se lleva a cabo durante 21 días, pues DBO_{21} . Son las dos medidas de DBO más utilizadas en la bibliografía.

Hemos llevado a cabo las determinaciones en botellas de 500 mL suministradas con sistema OXYTOP (es un tapón especial capaz de detectar la depresión que se crea en el interior de la botella cuando se genera CO_2 que se captura en unas perlas de NaOH colocadas en un soporte en la parte superior de la botella) que muestra en un marcador electrónico los mgO_2/L que se van consumiendo en el interior de la solución.

El procedimiento general para el test de la DBO es el que sigue:

a) Preparación de la solución tampón, de la solución necesaria para realizar el test de inhibición de los microorganismos y de los micronutrientes suplementarios (de acuerdo con los procesos explicados en el Standard Methods (1985)):

- Solución tampón ("Buffer solution"), 1.5 N: se disuelven 207 g de dihidrógenofosfato de sodio 1-hidrato, $\text{NaH}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, en 1 L de agua MilliPore. Se neutraliza la solución hasta $\text{pH}=7.2$ con NaOH 6N.
- Solución de glucosa-ácido glutámico: se seca durante 1 hora en un horno a 103°C glucosa de primera calidad así como ácido glutámico de primera calidad. Se disuelven 15 g de glucosa y 15 g de ácido glutámico hasta 1 L con agua MilliPore. Se neutraliza la solución hasta $\text{pH}=7$ con NaOH 6N.
- Solución de sulfato de magnesio, 0.41N: Se disuelven 101 g de sulfato de magnesio 7-hidrato, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, en agua MilliPore y se diluye hasta 1 L.
- Solución de cloruro férrico 0.018N: Se disuelven 4.84 g de cloruro férrico 6-hidrato, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, en 1 L de agua MilliPore.
- Solución de cloruro de calcio, 0.25N: Se disuelven 27.7 g de cloruro de calcio, CaCl_2 , en 1 L de agua MilliPore.
- Solución de cloruro de amonio, 0.71N: Se disuelven 38.2 g de cloruro de amonio, NH_4Cl en 1 L de agua MilliPore. Se neutraliza la solución hasta $\text{pH}=7.0$ con NaOH 6N.

b) Preparación de la siembra de microorganismos.

Los microorganismos que utilizamos para este test de DBO son lodos activos de la estación depuradora de aguas residuales de Gava (Barcelona). El método exige que el blanco (en este mismo apartado, se explicará como se debe proceder para preparar el blanco) realizado de DBO_5 no supere los $2 \text{ mgO}_2/\text{L}$ (mejor si está entre 0 y 1). Los lodos activos van acompañados de materia orgánica, y por lo tanto, se debe realizar un barrido inoculando

diferentes volúmenes de microorganismos para comprobar en qué momento se cumple este requisito. Llegamos a la conclusión de que, para conseguirlo, debemos centrifugar los lodos provenientes de la depuradora durante 5 minutos a 1000 r.p.m., separar el sobrenadante e introducir, en cada uno de nuestros recipientes, únicamente el volumen de sobrenadante necesario para llegar a una relación de 1.5 mL de sobrenadante por cada L de muestra.

c) Preparación del agua a analizar.

La muestra de agua que se vaya a utilizar se debe oxigenar haciendo borbotear aire a través de ella durante unos 30 min. para asegurar que hay suficiente oxígeno disuelto.

d) Preparación de las botellas para llevar a cabo la determinación.

La DBO puede adquirir valores muy diferentes en función de la concentración de materia orgánica biodegradable presente en la muestra. En función de los valores de DBO_5 que tengamos, vamos a tener que realizar las determinaciones de DBO con un volumen total u otro. En la tabla 3.1 se muestran los diferentes volúmenes de muestra con los que se debe trabajar así como el factor multiplicador que se debe aplicar sobre la lectura del tapón Oxitop en función del valor de DBO_5 obtenido en la primera prueba. Por un lado sabemos que nuestro compuesto no es biodegradable, y por otro, sabemos que la DBO mayor que vamos a obtener será la de la solución tratada con la concentración inicial de H_2O_2 mayor (140 ppm). Como la DBO siempre es inferior o igual a la DQO, realizamos una determinación de DQO para dicha solución. El resultado es $DQO = 60 \text{ mgO}_2/\text{L}$. Suponiendo que el valor mayor de DBO_5 que vamos a obtener en nuestros experimentos nunca va a ser mayor que 60, nos disponemos a realizar el primer experimento (con la solución de 140 ppm iniciales de H_2O_2) con el volumen que indica la Tabla 3.1 (365 mL). El valor de DBO_5 obtenido es inferior a $40 \text{ mgO}_2/\text{L}$ y, por lo tanto, en nuestras determinaciones, vamos a trabajar, siempre, a partir de ahora, utilizando el volumen marcado en la tabla para el primer rango de DBO_5 , 432 mL.

Tabla 3.1. Rangos de BOD₅, volúmenes de muestra correspondiente y factor multiplicador.

Rango de BOD ₅ (ppm)	Volumen total de muestra (mL)	Factor multiplicador
0-40	432	1
0-80	365	2
0-200	250	5
0-400	164	10
0-800	97	20
0-2000	43,5	50
0-4000	22,7	100

Para cada determinación de DBO, se deben preparar 3 botellas. En las 3 botellas deben ser introducidos 0.650 mL de sobrenadante de los lodos activos (1.5 mL/L), 0.865 mL de cada una de las soluciones de micronutrientes: MgSO₄, FeCl₃, CaCl₂ y NH₄Cl (2 mL/L) y 2.595 mL de solución tampón (6 mL/L). Además de todo esto, en la primera botella, a la que llamamos *blanco*, debemos introducir 425 mL de agua MilliPore, en la segunda, 425 mL de la muestra a determinar (en nuestro caso, el agua sintética una vez pretratada mediante el método foto-Fenton), y en la tercera, llamada *test de inhibición*, 415 mL de solución de glucosa-ácido glutámico y 10 mL de agua pretratada.

Los resultados obtenidos son todos inferiores a los 40 mgO₂/L, por lo tanto, podemos seguir trabajando con 432 mL como volumen total de muestra para todas nuestras determinaciones de DBO.

Una vez que los botes están listos, se introduce un imán de agitación en el interior, se colocan en el soporte de plástico 2 pastillas de NaOH y a continuación se cierran con los tapones Oxitop. Se ponen los medidores a cero y los botes ya están listos para ser introducidos en un incubador con temperatura controlada a 20°C y con agitación magnética durante 5 o 21 días en función de la DBO_n a determinar.

e) Calculos a realizar.

El valor de la DBO_n (a n días) se cálcula mediante la fórmula:

$$BOD_n = (D_{ns} - D_b) \cdot N \quad [40]$$

donde D_n es la DBO medida tras n días en el bote que contiene la muestra, D_b es la DBO medida tras n días para el blanco y N , el factor multiplicador que hemos visto en la Tabla 3.1 (en nuestro caso 1).

3.6.7. Determinación de los sólidos suspendidos totales (SST).

Los sólidos suspendidos o los sólidos no filtrables se refieren a la materia suspendida en el agua o en el agua residual que puede permitir el desarrollo de depósitos de fango y condiciones anaerobias perjudiciales. Los análisis de sólidos suspendidos son importantes para el control de los tratamientos de aguas residuales tanto físicos como biológicos y es uno de los parámetros a los que las agencias reguladoras de efluentes residuales dan una gran importancia.

Para llevar a cabo la determinación, un volumen conocido de muestra es filtrado a través de unos filtros estándar de fibra de vidrio de 45 μm de diámetro de poro previamente preparados y pesados. Una vez realizado el filtrado, el filtro junto con el residuo que ha retenido, se seca hasta obtener un peso constante a una temperatura entre 103 y 105°C.

a) Preparado de los filtros de fibra de vidrio:

- Limpiar el filtro tres veces con agua MilliPore utilizando 200 mL cada vez (se debe utilizar el sistema de filtrado MilliPore para acelerar el paso del agua a través del filtro).
- Secar el filtro en un horno entre 103 y 105°C durante 1 hora. Si el filtro va a ser usado para medir sólidos suspendidos volátiles totales

(SSVT), se debe introducir en una mufla a $550\pm 50^{\circ}\text{C}$ durante 15 min. después del lavado.

- Dejar enfriar el filtro en un secador (con gel de sílice por ejemplo) durante 10 minutos.
- Pesar el filtro.

b) Análisis de la muestra:

- Montar el sistema de filtrado MilliPore y conectarlo a una bomba de vacío.
- Filtrar 10 mL de muestra (en nuestro caso, la muestra sacada del reactor biológico) y dejar que continúe la succión durante 5 minutos.
- Retirar el filtro del aparato de filtrado con precaución para no perder nada del residuo que ha quedado retenido.
- Secar en un horno entre 103 y 105°C durante 1 hora.
- Dejar que alcance la temperatura ambiente (aproximadamente 20 min.).
- Pesar el filtro.

c) Cálculos a realizar:

$$\text{mg SST} / \text{L} = \frac{(A - B) \cdot 1000}{\text{volumen muestra (mL)}} \quad [41]$$

donde **B** es el peso del filtro más el residuo en mg y **A** es el peso inicial del filtro también en mg.

3.6.8. Determinación de los sólidos suspendidos volátiles totales (SSVT).

Esta determinación, en nuestro caso, corresponde con la concentración de microorganismos que tenemos en el birreactor, puesto que los filtros han

sido pretratados para eliminar cualquier sólido volátil que contuviera el filtro inicialmente.

Una vez se ha pesado el filtro para calcular la concentración de SST que se ha explicado en el apartado anterior, se procede a incinerarlo en una mufla a $550\pm 50^{\circ}\text{C}$ durante 15 minutos. A continuación se deja que alcance la temperatura ambiente dentro de un secador igual que en el tratamiento que se le hace a los filtros. El peso perdido corresponde a los SSVT.

Cálculos:

$$\frac{\text{mg SSVT}}{L} = \frac{(B - C) \cdot 1000}{\text{volumen muestra (mL)}} \quad [42]$$

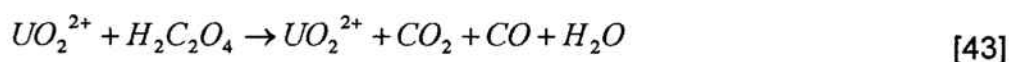
donde B es el peso de el filtro incluyendo el residuo volátil en mg y C es el peso del filtro después de la calcinación también en mg.

Resultados experimentales y discusión

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES. DISCUSIÓN.

4.1. Actinometría.

Antes de llevar a cabo los experimentos con luz ultravioleta en el fotorreactor, se realizó un experimento basado en la descomposición fotoquímica del ácido oxálico en presencia de ión uranilo (Esplugas y Vicente, 1983) para determinar la cantidad de radiación emitida por las lámparas y transferida al reactor. El mecanismo de esta reacción es muy complejo, siendo los productos de reacción: CO, CO₂, HCOOH, U⁴⁺ y H₂O. Sin embargo, para un rango de pH entre 3 y 7, y para conversiones del ácido oxálico inferiores al 20%, la reacción que tiene lugar es, como ya dijimos en el apartado de métodos analíticos:



Teniendo en cuenta un adecuado modelo de emisión para las lámparas, los parámetros geométricos del fotorreactor y sabiendo que las lámparas emiten principalmente en una única longitud de onda, se llega a la siguiente expresión:

$$n_{ox}^0 - n_{ox} = -\Phi_{\lambda} \cdot W_{abs,\lambda} \cdot t \quad [44]$$

donde **n** es el número de moles de ácido oxálico, Φ_{λ} es el rendimiento cuántico (que para la longitud de onda de 360 nm toma el valor de 0.51 mol/Einstein (resultado obtenido en estudios anteriores realizados en el departamento)) y $W_{abs,\lambda}$ es el flujo de fotones absorbidos a una determinada longitud de onda.

Se carga el reactor con solución 0.05M en ácido oxálico y 0.01M en nitrato de uranilo. Se toman muestras a diferentes tiempos y se valoran el ácido

oxálico con una solución de KMnO_4 0.1N. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Valores obtenidos de ácido oxálico a diferentes tiempos en la actinometría realizada.

Tiempo (min.)	$n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ (mol)	$n^0_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} - n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ (mol)
0	0,0791	0
5	0,0778	0,0013
10	0,0752	0,0038
15	0,0740	0,0051
20	0,0727	0,0064
30	0,0689	0,0102
40	0,0683	0,0107
60	0,0625	0,0166

Se ha representado la variación de moles de ácido oxálico frente al tiempo, como se puede ver en la Figura 4.1. Y a continuación se ha agregado la correspondiente línea de tendencia para poder proceder al cálculo de la pendiente.

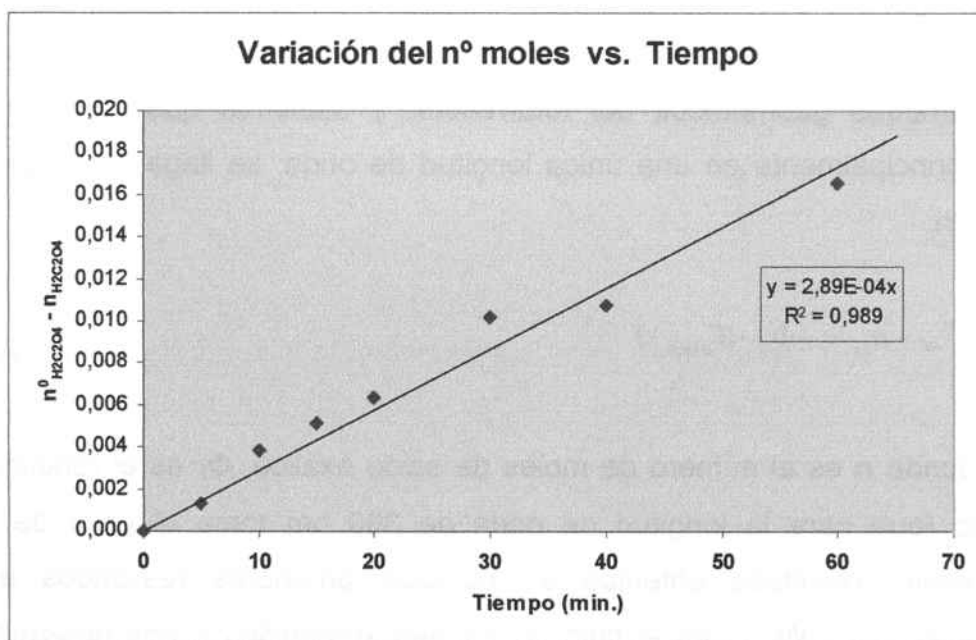


Figura 4.1. Variación del número de moles de ácido oxálico frente al tiempo de reacción.

La pendiente de la gráfica es igual a :

$$pendiente = \Phi_{\lambda} \cdot W_{abs,\lambda} \quad [45]$$

con $\Phi_{\lambda}=0.51\text{mol/Einstein}$ y $pendiente=2.89\text{E-}0.4$, tenemos que, el flujo de fotones absorbidos en el reactor a 360 nm de longitud de onda es:

$$W_{abs,\lambda} = 9.44 \mu\text{Einstein/s}$$

4.2. Fotorreactor (reacción foto-Fenton).

El primer objetivo del trabajo experimental era estudiar el grado de mineralización de la solución de 100 ppm de 2,4-DCP alcanzado, en función de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno.

En anteriores experimentos realizados en el laboratorio de Fotoquímica se comprobó que 10 ppm de Fe^{2+} es la concentración óptima para reducir los costes de postratamiento del efluente antes de la entrada al proceso biológico, ya que no es necesaria la eliminación del Fe^{2+} antes de la entrada de la solución al biorreactor. Si tuviésemos concentraciones más elevadas, en la neutralización necesaria antes de la entrada al proceso biológico, se formarían muchos precipitados de Fe^{2+} y Fe^{3+} con materia orgánica, que provocarían interferencias con la biomasa. Por otro lado, no nos interesa retirar estos compuestos de la solución ya que nuestro objetivo es introducir toda la materia orgánica en el reactor biológico para que sea biodegradada; no buscamos cambiar nuestros contaminantes de fase. Por este motivo, únicamente vamos aumentando la cantidad de H_2O_2 . La concentración de Fe^{2+} y el tiempo de reacción se mantienen en 10 ppm y en 35 minutos respectivamente.

4.2.1. Estudio de la Mineralización durante la reacción foto-Fenton.

Se llevaron a cabo reacciones con concentraciones iniciales de 65, 70, 100, 110, 120 y 140 ppm de H_2O_2 . Es importante señalar que una concentración inicial de 100 ppm de 2,4-diclorofenol corresponde a 44.4 ppm de COT. El seguimiento del COT se realiza mediante inyección en un analizador SHIMADZU TOC-5050. En la Tabla 4.2, se muestran los valores iniciales y finales de COT así como los valores medios de mineralización junto con su correspondiente varianza y desviación típica.

Tabla 4.2. Porcentajes medios de mineralización en la reacción foto-Fenton para diferentes concentraciones iniciales de H_2O_2 .

Exp.	$[H_2O_2]_i$ (ppm)	COT_i (ppm)	$COT_{35\text{ min.}}$ (ppm)	%mineralizado	%medio	var. (σ_x^2)	desv.típ. (σ_x)
1	65	44,60	37,90	15,02%	14,80%	0,058	0,242
2		44,13	37,72	14,53%			
3		43,22	36,75	14,97%			
4		43,79	37,42	14,55%			
5		43,35	36,88	14,93%			
6	70	43,70	37,14	15,01%	15,01%	0,464	0,681
7		43,30	36,57	15,54%			
8		43,50	37,19	14,51%			
9		43,21	37,08	14,19%			
10		44,21	37,22	15,81%			
11	100	43,30	35,18	18,75%	18,74%	0,027	0,165
12		44,50	36,20	18,65%			
13		43,20	34,99	19,00%			
14		44,00	35,75	18,75%			
15		44,00	35,86	18,50%			
16		43,50	35,34	18,76%			

Exp.	[H ₂ O ₂] _i (ppm)	COT _i (ppm)	COT _{35 min.} (ppm)	%mineralizado	%medio	var.(σ _x ²)	desv.típ.(σ _x)
17	110	43,80	35,13	19,79%	19,76%	0,896	0,946
18		46,04	37,08	19,46%			
19		47,06	37,22	20,91%			
20		46,35	37,79	18,47%			
21		45,64	35,80	21,56%			
22		46,38	37,03	20,16%			
23		44,23	35,27	20,26%			
24		44,33	35,57	19,76%			
25		46,47	36,60	21,24%			
26		46,11	36,80	20,19%			
27		46,00	36,65	20,33%			
28		46,38	37,12	19,97%			
29		45,71	37,19	18,64%			
30		43,34	35,18	18,83%			
31		44,80	35,90	19,87%			
32		45,68	36,49	20,12%			
33		44,43	35,89	19,22%			
34		43,81	35,83	18,22%			
35	44,39	36,20	18,45%				
36	120	43,09	33,62	21,98%	21,41%	1,370	1,171
37		43,44	33,49	22,91%			
38		43,88	34,49	21,40%			
39		44,12	34,84	21,03%			
40		44,17	35,45	19,74%			
41	140	45,93	33,83	26,34%	27,24%	0,811	0,900
42		44,91	32,27	28,15%			
43		44,75	32,56	27,24%			

El porcentaje de mineralización aumenta conforme aumenta la concentración inicial de peróxido de hidrógeno. Dicho valor es del 14.8% para las primeras condiciones de reacción y alcanza un valor máximo del 27.24% para una concentración inicial de H₂O₂ de 140 ppm. Para observar esta tendencia, se presentan los valores en forma gráfica en la Figura 4.2.

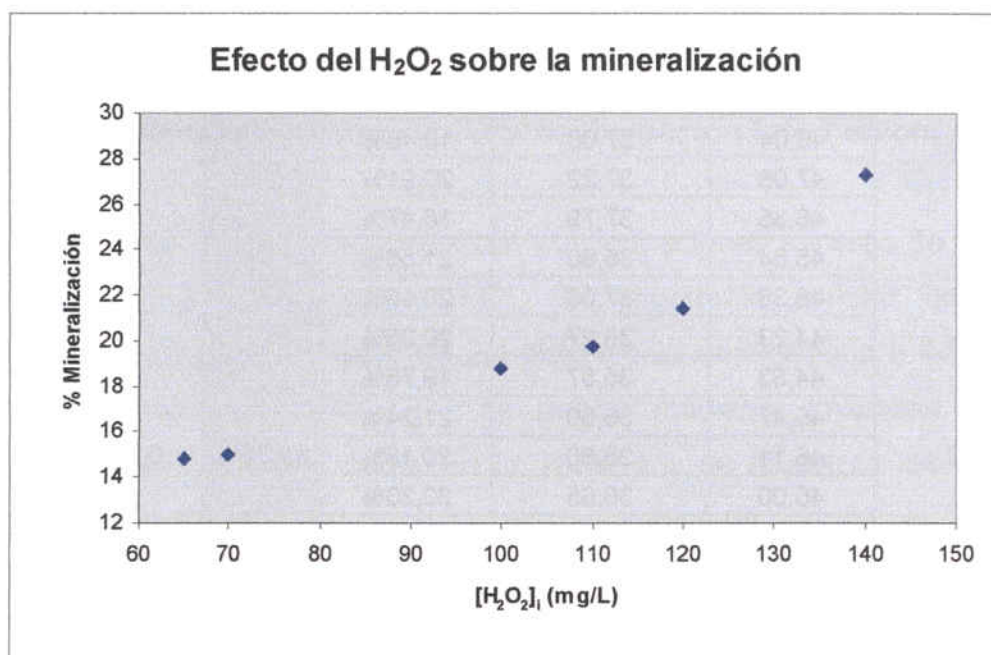


Figura 4.2. Evolución del porcentaje de mineralización frente a la concentración inicial de H₂O₂ en el fotorreactor.

Como se puede observar en la Tabla 4.2, los experimentos realizados con el fotorreactor son bastante reproducibles ya que las varianzas y desviaciones típicas de los grupos de valores son muy reducidas.

4.2.2. Efecto del pretratamiento sobre la biodegradabilidad.

En este trabajo, la reacción foto-Fenton se usa como pretratamiento para la eliminación del 2,4-DCP (tóxico para los microorganismos) y para incrementar la biodegradabilidad de la solución inicial convirtiendo esta sustancia en productos intermedios más biodegradables, mejorando así la biodegradación aeróbica posterior.

Las relaciones utilizadas para seguir la evolución de la biodegradabilidad son: DBO/DQO y DBO/COT. Son parámetros comúnmente utilizados por muchos autores (Contreras et al., 2003).

En la Tabla 4.3 se muestran los diferentes valores obtenidos para estas relaciones de biodegradabilidad. En la Figura 4.3 se representan cómo evolucionan la DBO_{21} y la DQO frente a la concentración inicial de H_2O_2 y en la Figura 4.4 y 4.5, cómo lo hacen las relaciones DBO_n/COT y DBO_n/DQO respectivamente.

Tabla 4.3. Evolución de diferentes parámetros de biodegradabilidad en función de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno. Las unidades de la concentración de H_2O_2 , la DBO, la DQO y el COT son todas mg/L (o ppm).

H_2O_2	DBO_5	DBO_{21}	DQO	COT	DBO_5/COT	DBO_{21}/COT	DBO_5/DQO	DBO_{21}/DQO
65	11	12	73	37,43	0,29	0,32	0,15	0,16
70	15	15	70	37,12	0,40	0,40	0,21	0,21
100	20	21	67	35,62	0,56	0,59	0,30	0,31
110	21	22	66	36,68	0,57	0,60	0,32	0,33
120	23	24	65	34,08	0,67	0,70	0,35	0,37
140	29	30	60	32,89	0,88	0,91	0,48	0,50

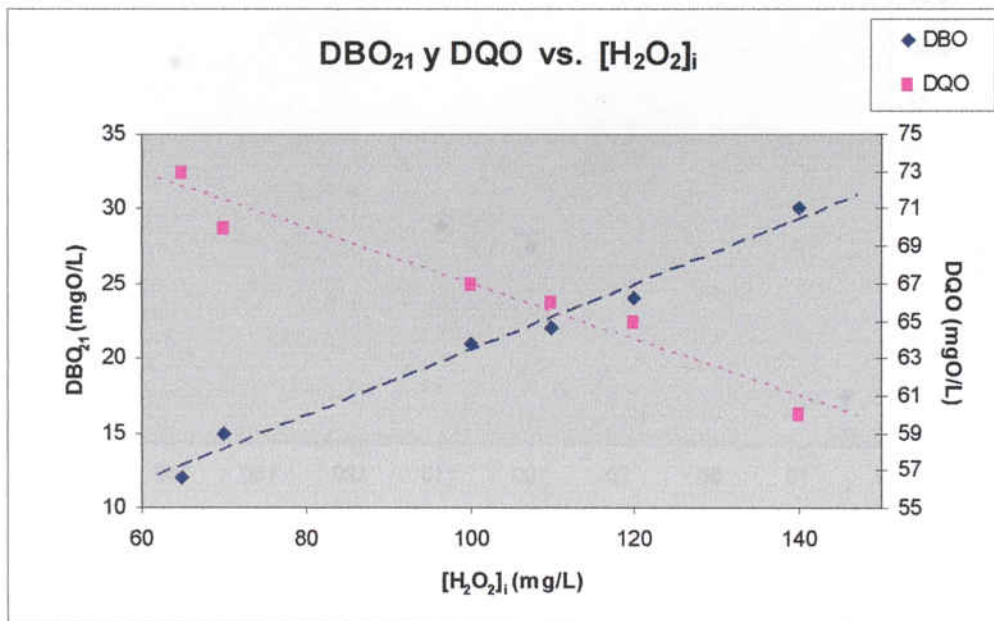


Figura 4.3. Evolución de la DBO_{21} y de la DQO frente a las diferentes concentraciones iniciales de peróxido en el pretratamiento.

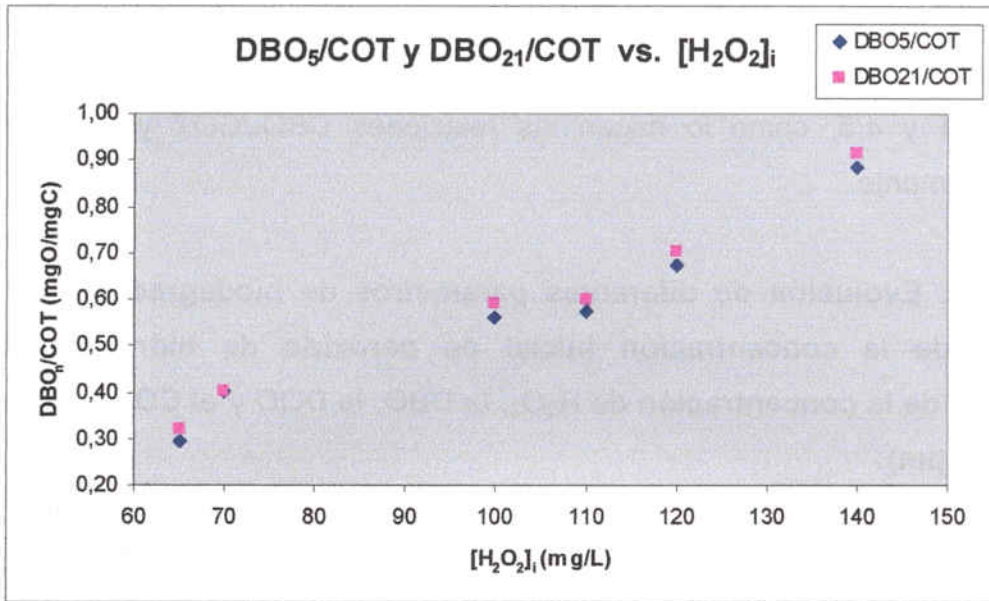


Figura 4.4. Evolución de las relaciones DBO₅/COT y DBO₂₁/COT al aumentar la concentración inicial de peróxido en el pretratamiento.

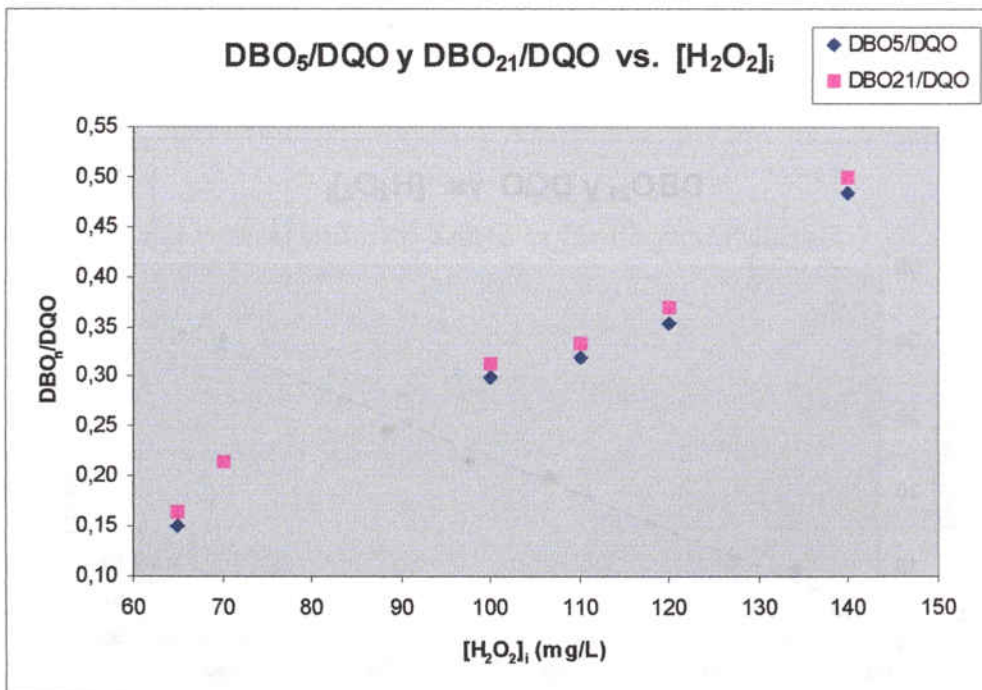


Figura 4.5. Evolución de las relaciones DBO₅/DQO y DBO₂₁/DQO al aumentar la concentración inicial de peróxido de hidrógeno.

Como se puede ver en la Tabla 4.3, la relación DBO_5/DQO aumenta desde 0.15 hasta 0.48 y la relación DBO_5/COT lo hace desde 0.29 hasta 0.88 cuando la concentración inicial de peróxido aumenta desde 65 hasta 140 ppm. Vale la pena destacar que para una concentración inicial de 140 ppm, obtenemos un valor de DBO_5/DQO superior a 0.4, cosa que sitúa a nuestra solución dentro de las aguas residuales fácilmente biodegradables (ver apartado 1.4.2.2.5)

Como cabía esperar, al incrementar la concentración inicial de peróxido de hidrógeno, se produce una mayor oxidación del contaminante (en este caso 2,4-DCP), una mayor oxidación de los intermedios generados, y por lo tanto, una mejora sustancial de la biodegradabilidad.

También se observa la prácticamente inexistente diferencia entre los valores a 5 y a 21 días para las relaciones representadas en las Figuras 4.4 y 4.5. Este hecho indica que los intermedios biodegradables presentes en nuestras soluciones, se degradan fácilmente. Este hecho estaría de acuerdo con las publicaciones acerca del proceso foto-Fenton, que apuntan hacia la presencia de ácidos carboxílicos antes de la mineralización después del tratamiento.

La evolución de la concentración de 2,4-diclorofenol a lo largo de una fotorreacción realizada con una concentración inicial de peróxido de hidrógeno de 65 ppm, así como el progreso del COT han sido seguidos durante los 35 min. de reacción y se representan en la Figura 4.6.

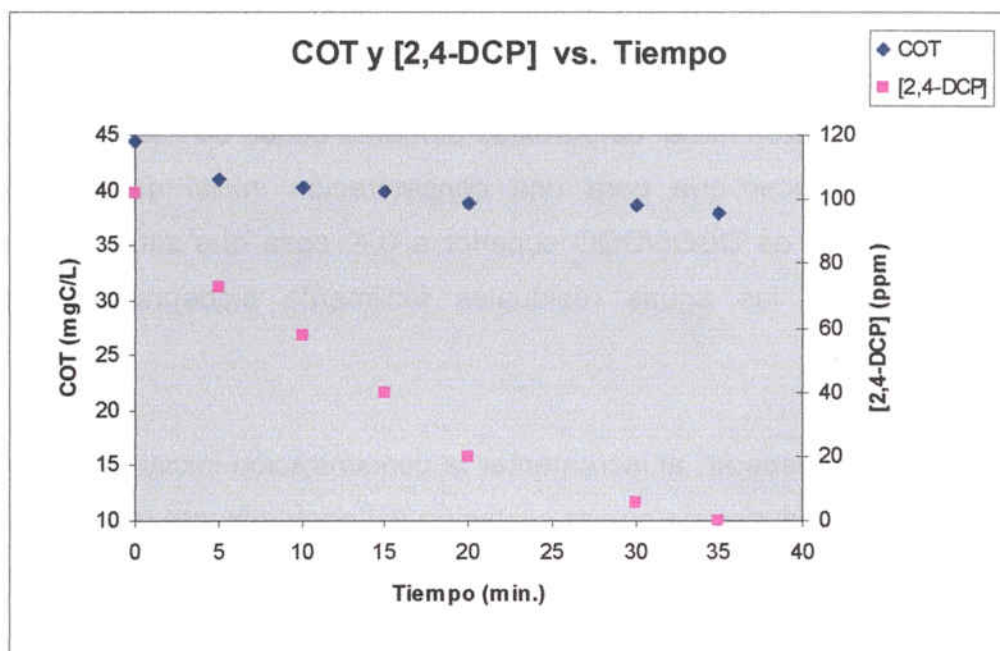


Figura 4.6. Evolución de la concentración de 2,4-diclorofenol y del COT frente al tiempo en una fotorreacción llevada a cabo con una concentración inicial de $\text{H}_2\text{O}_2 = 65$ ppm.

Como se puede observar en la gráfica, conforme avanza la reacción, la concentración de 2,4-DCP va disminuyendo hasta hacerse nula para un tiempo de 35 minutos. Sin embargo, se puede observar como el COT en la solución se reduce escasamente. Este suceso es interesante ya que justifica el hecho de utilizar un posterior tratamiento biológico con el fin de mineralizar este carbono orgánico remanente.

También se ha estudiado el valor de los parámetros de biodegradabilidad en función del % de 2,4-DCP eliminado para una reacción foto-Fenton con una concentración inicial de H_2O_2 de 65 ppm. El seguimiento de la concentración de 2,4-DCP se realiza mediante HPLC (ver apartado 3.6.3). Podemos ver los resultados en la Figura 4.7.

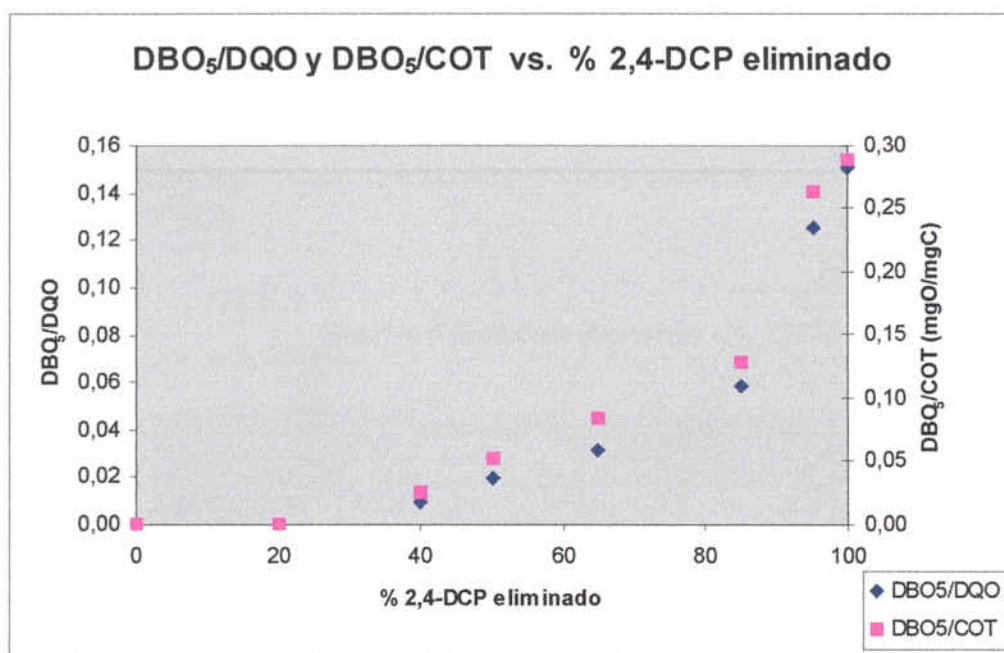


Figura 4.7. Evolución de los parámetros BOD₅/DQO y BOD₅/COT frente al porcentaje de 2,4-DCP eliminado en una fotorreacción realizada con 65 ppm iniciales de H₂O₂.

En los resultados obtenidos, se observa claramente que la biodegradabilidad aumenta conforme avanza la reacción. Influyen aquí dos factores: por un lado la eliminación del DCP de la solución que es nocivo para los microorganismos y, por otro, conforme la reacción avanza, los intermedios orgánicos que se forman son moléculas más oxidadas. Cabe destacar que la biodegradabilidad aumenta significativamente cuando la concentración de 2,4-DCP se sitúa por debajo del 10%, la cual cosa refuerza la afirmación de los efectos inhibitorios que el 2,4-DCP tiene sobre los microorganismos.

El 2,4-DCP aparece en el cromatógrafo utilizado (HPLC) a un tiempo de retención de 15 minutos aproximadamente. Conforme la reacción foto-Fenton avanza, el área del pico del DCP se va reduciendo y aparecen otros compuestos más oxidados, más biodegradables, que aparecen, por tanto, a tiempos de retención más pequeños. A continuación, en la Figura 4.8, se puede ver como prácticamente el pico de 2,4-DCP ha desaparecido en el minuto 30 de reacción, y se han generado especies diversas a tiempos de retención entre

2 y 4 minutos, el nombre de las cuales no se ha podido determinar, pero de las cuales se sabe que son mayoritariamente ácidos carboxílicos.

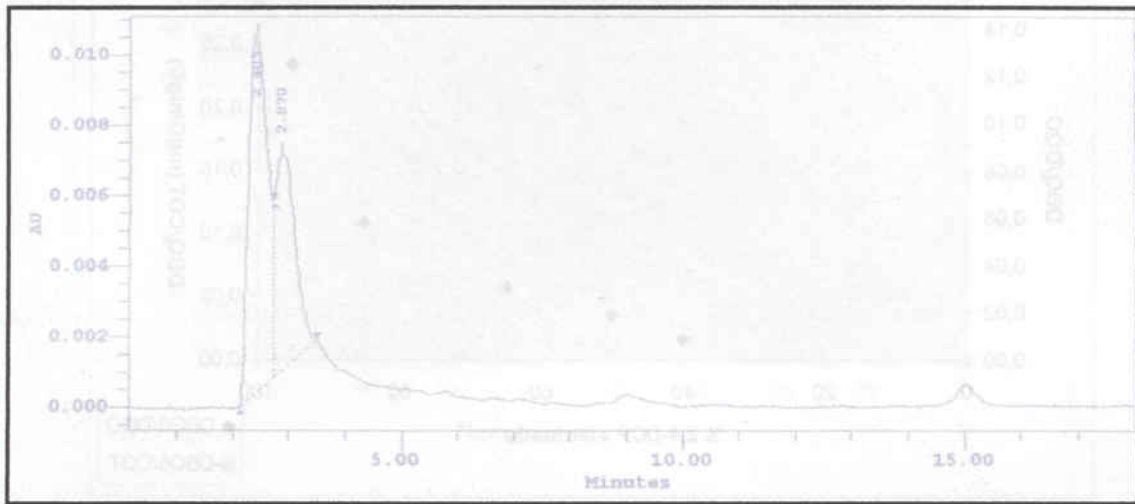


Figura 4.8. Diagrama de los picos monitoreados por el HPLC para el minuto 30 de una fotorreacción con 65 ppm de concentración inicial de 2,4-DCP.

4.3. Combinación del proceso foto-Fenton con el tratamiento biológico.

A continuación se van a alimentar en diferentes ciclos las soluciones pretratadas en el fotorreactor para observar la evolución del carbono orgánico. Se denomina al primero de los ciclos como *arranque del reactor* o *start-up*.

4.3.1. Arranque (start-up) del reactor biológico.

En este primer ciclo, se llena el reactor con una solución pretratada en el fotorreactor con 65 ppm de peróxido de hidrógeno y 10 ppm de Fe^{2+} durante 35 minutos. Dicha solución presenta un valor para la relación DBO_5/DQO de 0.15 y un valor de COT de 37.9 ppm. Los lodos aerobios introducidos provienen de la estación depuradora de Gavá (Barcelona).

Se deja trabajar el reactor durante 40 días con agitación y aireación y durante este periodo se hace un seguimiento de los SSVT y del COT. En la Figura 4.9 se muestra la evolución de los SSVT y del COT para este primer ciclo.

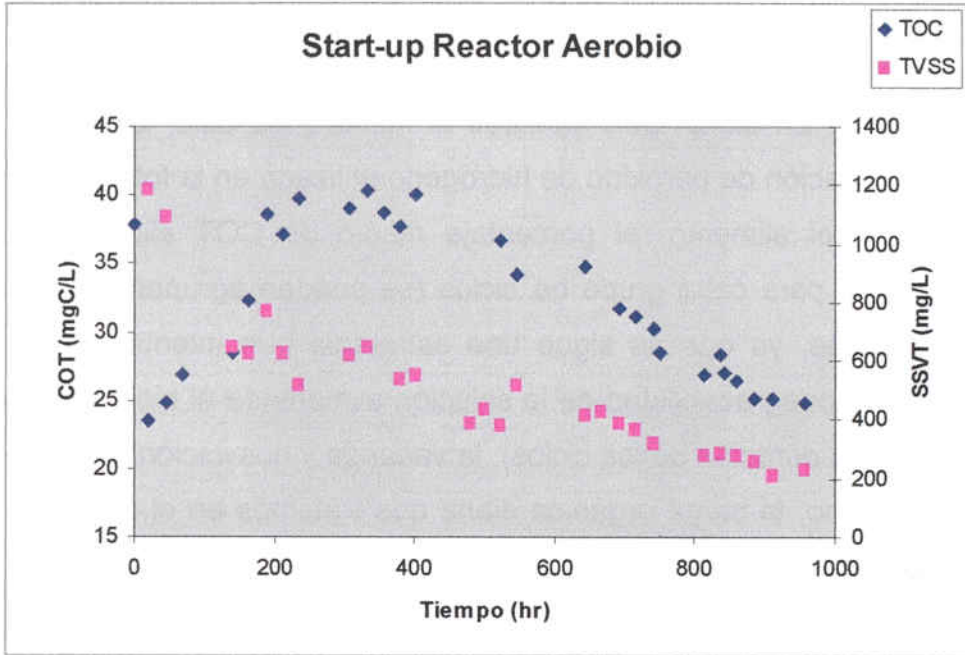


Figura 4.9. Muestra la evolución de los SSVT y del COT durante el primer ciclo (*start-up*).

Como se puede observar en esta representación, la concentración inicial de SSVT es de 1200 mg/L y disminuye desde el primer día. En las primeras horas de funcionamiento, los microorganismos digieren parte del carbono orgánico presente, pero a continuación, se produce un incremento de éste hasta superar incluso el valor inicial de 38 ppm. Se puede achacar este aumento a la lisis celular de los microorganismos.

A partir de las 400 horas de funcionamiento del reactor, se observa una estabilización de la biomasa, y es, en este momento, cuando el COT de la solución comienza a disminuir para alcanzar un valor final de 25 ppm. La concentración de SSVT durante este ciclo se ha reducido hasta un valor de 200 mg/L.

4.3.2. Estudio de la evolución del SBR.

A partir de este momento, el reactor operará por ciclos de diferente duración y alimentados con soluciones pretratadas con diferentes concentraciones iniciales de reactivos en el fotorreactor.

En la Tabla 4.4 se muestran los diferentes ciclos llevados a cabo en el reactor biológico. En dicha tabla aparece el número de ciclo, la duración de éste, la concentración de peróxido de hidrógeno utilizada en la fotorreacción de pretratamiento del alimento, el porcentaje medio de COT eliminado en el reactor biológico para cada grupo de ciclos (se pueden agrupar los ciclos en diferentes bloques, ya que se sigue una estrategia que intenta combinar el aumento de la biodegradabilidad de la solución alimentada al bioreactor con la disminución de la duración de los ciclos), la varianza y desviación típica de esta media y por último, la carga orgánica diaria que tratamos en el bioreactor (en este caso expresada en mg. de carbono por litro y por día).

Así mismo, un gráfico con la evolución del % de COT eliminado en el reactor a lo largo de todo el proceso experimental se presenta a continuación de la Tabla 4.4, en la Figura 4.10.

Tabla 4.4. Duración, condiciones de tratamiento, % COT eliminado y Carga orgánica diaria para cada uno de los ciclos realizados en el reactor biológico.

Nº ciclo	Duración ciclo	H ₂ O ₂ (ppm)	Duración ciclo y [H ₂ O ₂] _i	COT _{entrada biol.} (mg/L)	%COT _{eliminado biológico}	% medio eliminado	varianza (σ_x^2)	desv. Típica (σ_x)	Carga orgánica (mgC/(L·día))
1	40 días	65	40d/65ppm	37,9	34,7	34,7	-	-	0,9
2	7 días	65	7 días 65ppm	37,6	41,7	54,8	1,292	1,137	5,4
3	7 días	65		37,2	48,6				5,3
4	7 días	65		37,2	54,0				5,3
5	7 días	65		37,2	54,2				5,3
6	7 días	65		37,1	56,1				5,3

Nº ciclo	Duración ciclo	H ₂ O ₂ (ppm)	Duración ciclo y [H ₂ O ₂] _i	COT _{entrada biol.} (mg/L)	%COT _{eliminado biológico}	% medio eliminado	varianza (σ_x^2)	desv. Típica (σ_x)	Carga orgánica (mgC/(L·día))
7	2 días	70	2 días 70ppm	37,1	47,9	48,2	10,417	3,228	18,5
8	2 días	70		37,1	46,0				18,5
9	2 días	70		37,1	48,5				18,5
10	2 días	70		37,1	43,2				18,5
11	2 días	70		37,1	48,7				18,5
12	2 días	70		37,3	53,8				18,7
13	2 días	70		37,2	49,2				18,6
14	4 días	100	4 días 100ppm	35,2	60,2	60,7	0,430	0,656	8,8
15	4 días	100		35,9	60,4				9,0
16	4 días	100		35,5	61,4				8,9
17	3 días	110	3 días 110ppm	35,7	67,0	67,4	1,742	1,320	11,9
18	3 días	110		36,8	67,2				12,3
19	3 días	110		36,0	66,3				12,0
20	3 días	110		37,2	69,7				12,4
21	3 días	110		37,6	66,9				12,5
22	2 días	110	2 días 110ppm	37,1	66,9	65,3	4,312	2,077	18,5
23	2 días	110		36,7	66,0				18,3
24	2 días	110		36,7	62,3				18,3
25	2 días	110		36,7	63,1				18,3
26	2 días	110		36,7	67,3				18,3
27	2 días	110		36,7	66,0				18,3
28	1 día	110	1 día 110ppm	36,7	62,8	64,6	3,269	1,808	36,7
29	1 día	110		36,7	64,6				36,7
30	1 día	110		36,7	64,4				36,7
31	1 día	110		36,7	67,1				36,7
32	1 día	110		36,7	66,6				36,7
33	1 día	110		36,7	62,2				36,7
34	1 día	110		36,7	64,3				36,7
35	12 horas	110	12 horas 110ppm	36,7	63,1	63,5	6,041	2,458	73,4
36	12 horas	110		36,7	59,8				73,4
37	12 horas	110		36,7	62,1				73,4
38	12 horas	110		36,7	67,0				73,4
39	12 horas	110		36,7	64,4				73,4
40	12 horas	110		36,7	64,6				73,4

Resultados experimentales y discusión

Nº ciclo	Duración ciclo	H ₂ O ₂ (ppm)	Duración ciclo y [H ₂ O ₂] _i	COT _{entrada biol.} (mg/L)	%COT _{eliminado biológico}	% medio eliminado	varianza (σ_x^2)	desv. Típica (σ_x)	Carga orgánica (mgC/(L·día))
41	8 horas	110	8 horas 110ppm	36,7	57,7	58,9	6,389	2,528	110,0
42	8 horas	110		36,7	58,5				110,0
43	8 horas	110		36,7	62,7				110,0
44	8 horas	110		36,7	51,0				110,0
45	8 horas	110		36,7	51,1				110,0
46	8 horas	110		36,7	51,2				110,0
47	8 horas	110		36,7	57,2				110,0
48	8 horas	110		36,7	53,5				110,0
49	8 horas	110		36,7	54,3				110,0
50	8 horas	110		36,7	50,7				110,0
51	8 horas	110		36,7	53,4				110,0
52	8 horas	110		36,7	46,6				110,0
53	8 horas	110		36,7	48,6				110,0
54	8 horas	110		36,7	47,5				110,0
55	8 horas	110		36,7	48,1				110,0
56	8 horas	110		36,7	50,4				110,0
57	8 horas	110		36,7	60,5				110,0
58	8 horas	110		36,7	58,8				110,0
59	8 horas	110		36,7	55,3				110,0
60	8 horas	120		8 horas 120ppm	34,1				56,9
61	8 horas	120	34,1		62,1	102,2			
62	8 horas	120	34,1		62,4	102,2			
63	8 horas	120	34,1		66,4	102,2			
64	8 horas	120	34,1		66,3	102,2			
65	8 horas	120	34,1		66,1	102,2			
66	8 horas	120	34,1		66,5	102,2			
67	8 horas	120	34,1		64,1	102,2			
68	8 horas	120	34,1		65,6	102,2			
69	8 horas	120	34,1		66,5	102,2			
70	8 horas	140	8 horas 140ppm	32,9	70,4	79,0	1,813	1,347	98,7
71	8 horas	140		32,9	73,5				98,7
72	8 horas	140		32,9	77,3				98,7
73	8 horas	140		32,9	78,7				98,7
74	8 horas	140		32,9	77,9				98,7
75	8 horas	140		32,9	77,8				98,7
76	8 horas	140		32,9	79,9				98,7
77	8 horas	140		32,9	80,7				98,7
78	8 horas	140		32,9	80,2				98,7
79	6 horas	140	6 horas	32,9	78,7	78,5	0,104	0,322	131,6
80	6 horas	140	140ppm	32,9	78,3				131,6

Nº ciclo	Duración ciclo	H ₂ O ₂ (ppm)	Duración ciclo y [H ₂ O ₂] _{li}	COT _{entrada biol.} (mg/L)	%COT _{eliminado biológico}	% medio eliminado	varianza (σ_x^2)	desv. Típica (σ_x)	Carga orgánica (mgC/(L·día))
81	3horas	140	3 horas 140ppm	32,9	71,5	69,8	1,541	1,241	263,1
82	3horas	140		32,9	69,6				263,1
83	3horas	140		32,9	69,4				263,1
84	3horas	140		32,9	68,7				263,1

Se continúa con ciclos de 1 semana de duración donde se alimenta el reactor con solución pretratada de igual forma que la del ciclo inicial, con 65 ppm de H₂O₂. Se realizan 5 ciclos con esta nueva duración y se observa que en los tres últimos, los microorganismos ya están digiriendo la materia orgánica hasta dejar un valor de COT constante en la solución. El valor medio del porcentaje de COT eliminado en el reactor se ha calculado con los valores de estos tres últimos ciclos, como es lógico, una vez que el reactor se ha estabilizado. En la Tabla 4.4, en la columna de % COT eliminado en el biológico, se pueden observar coloreados los valores que se han escogido para calcular la media, la varianza y la desviación típica (si en alguno de los grupos de ciclos, las casillas de dicha columna no presentan ninguna coloración, significa que todos los valores han sido utilizados para proceder al cálculo). Se logra en estas condiciones llegar a un valor medio de 54.8% de COT eliminado de la solución alimentada.

Una vez terminado este grupo de ciclos, se piensa en estudiar el efecto del grado de oxidación en el pretratamiento sobre la oxidación biológica final. Por este motivo se decide alimentar con una solución pretratada con una cantidad levemente superior de H₂O₂: 70 ppm; y reducir la duración de los ciclos a 2 días. Con estos cambios, el porcentaje de COT eliminado baja hasta un valor de 48.2. Se piensa que sucederá como en el periodo anterior y se continúa con las mismas condiciones durante 7 ciclos esperando una reacción positiva de los microorganismos.

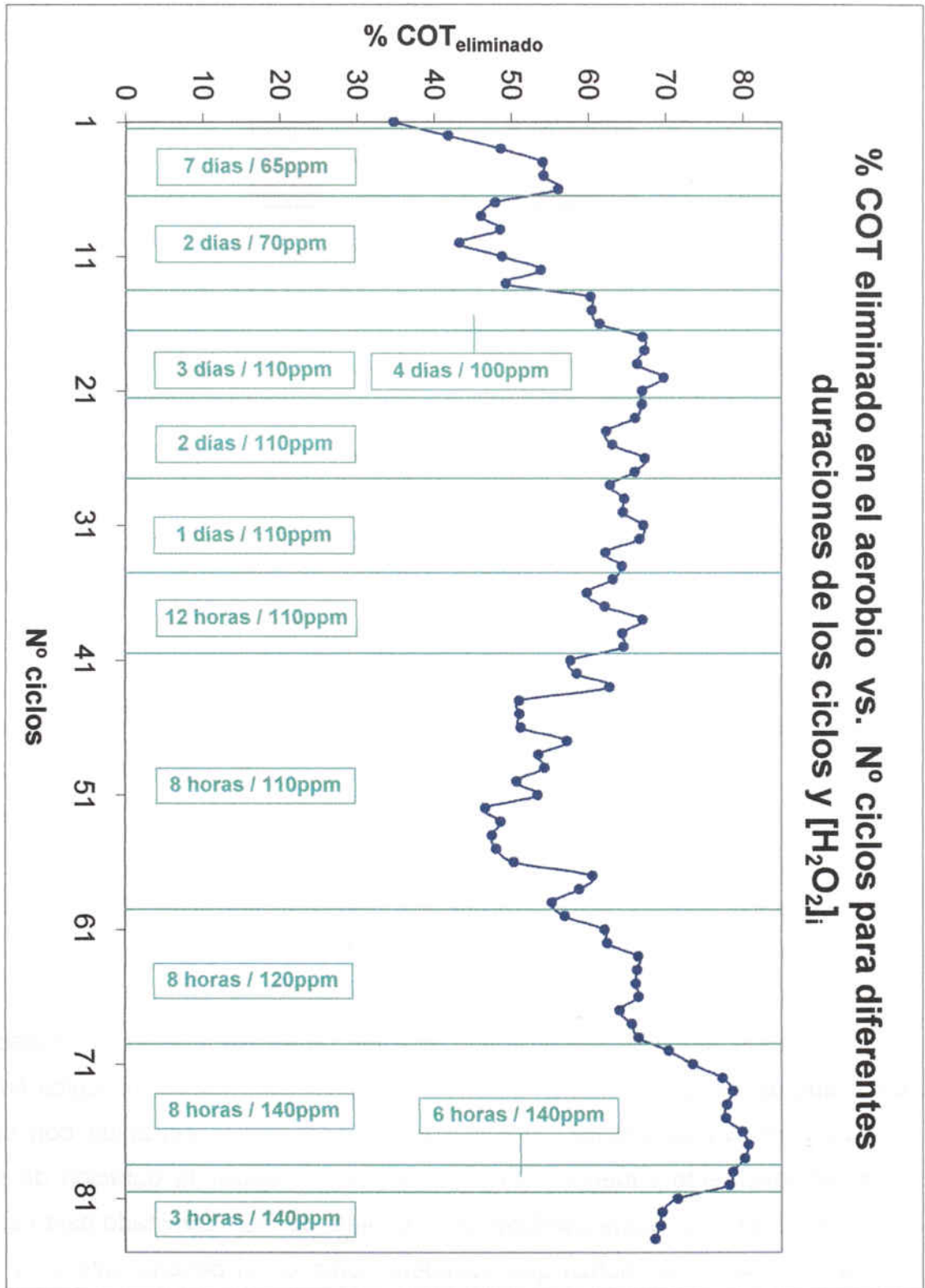


Figura 4.10. Seguimiento de la evolución del % de COT eliminado en el reactor a lo largo del experimental.

Al ver que no se recuperan los valores obtenidos con anterioridad, se decide aumentar la biodegradabilidad de la solución alimentada, aumentando la concentración de peróxido de hidrógeno en el pretratamiento hasta 100 ppm para facilitar el trabajo de degradación que los microorganismos realizan. Además también se aumenta la duración de los ciclos hasta 4 días. Se llevan a cabo 3 ciclos en estas condiciones, observando que el % de COT eliminado sube ya desde el primer ciclo para tomar un valor medio del 60.7% para este grupo de experimentos.

Se preoxida con un poco más de peróxido en el pretratamiento y se vuelve a reducir el tiempo de ciclo. Se sube la concentración de H_2O_2 en el foto-Fenton hasta 110 ppm y se acorta 1 día la duración de los ciclos. El reactor responde bien y se incrementa todavía más el % de COT eliminado, obteniéndose un valor medio del 67.4%.

Se considera que con el pretratamiento de 110 ppm de concentración inicial se ha conseguido ya una biodegradabilidad aceptable, y vamos a mantener las mismas condiciones de pretratamiento durante un largo periodo, intentando reducir ahora la duración de los ciclos poco a poco. Pasamos pues al siguiente paquete de ciclos acortando la duración de cada uno de ellos hasta 2 días. Se llevan a cabo 6 ciclos y se ve que los microorganismos son capaces de eliminar el mismo porcentaje de COT pese a haber acortado el tiempo de tratamiento (65.3%). Se procede de la misma forma, reduciendo el tiempo de los ciclos a 1 día. Durante 7 días se observa que el reactor sigue manteniendo su rendimiento de eliminación de COT, así que se decide acortar de nuevo el tiempo de duración y comenzar una etapa de 6 ciclos más con una duración de 12 horas cada uno. Los microorganismos siguen respondiendo bien y son capaces de eliminar prácticamente el mismo porcentaje de COT que en los ciclos anteriores (63.5%). Se continúa reduciendo el tiempo por ciclo. Se fija esta vez en 8 horas. En los primeros 3 ciclos se puede observar que se ha reducido sólo ligeramente el porcentaje de COT eliminado y se ha conseguido llegar a un tiempo de ciclo realmente interesante: 8 horas, que es el tiempo de retención hidráulico con el que operan la mayoría de plantas de depuración de aguas residuales.

Efecto del tiempo muerto sobre los reactores SBR.

En los tratamientos de aguas llevados a cabo en SBR's, se suelen montar 4 reactores, trabajando cada uno de ellos en diferentes puntos del proceso descrito con anterioridad: llenado, reacción, decantación y vaciado. Es muy común tener que alterar la duración de alguna de estas etapas por variaciones en las características del agua a tratar (lo más común es tener que aumentar el tiempo de reacción). Cuando esto sucede en alguno de los reactores, se produce un desajuste y puede ser necesario corregir esta desviación del tiempo de ciclo normal en el resto de los reactores; la solución es sencilla: existe la posibilidad de que un SBR permanezca parado después del vaciado durante un periodo de tiempo que se conoce con el nombre de *tiempo muerto*. Para comprobar la flexibilidad de este proceso, se decide realizar un prueba en nuestro reactor en el laboratorio. Al final del tercer ciclo realizado con 8 horas de duración, se realiza el vaciado y se dejan los lodos durante dos horas y media sin agitación y sin aireación antes de recibir el siguiente alimento, para ver como reaccionan los microorganismos al aplicarles este tiempo muerto sin actividad. Los resultados, como se puede ver en la Figura 4.10 no son satisfactorios. Es un tiempo demasiado largo sin actividad y se produce un retroceso en la actividad de los microorganismos, que van a tardar 13 ciclos en recuperarse y volver reducir el COT en el mismo porcentaje en el que lo venían haciendo en los tres primeros ciclos de este bloque. Se concluye que el porcentaje de COT eliminado medio bajo estas condiciones es del 58.9% (para calcular la media se utilizan, como se ve en la Tabla 4.4, únicamente los valores de los tres primeros ciclos y los tres últimos, una vez que los microorganismos están recuperados de la prueba a los que los sometimos.

Se llega aquí a un punto donde hemos conseguido valores finales de COT alrededor de las 12-14 ppm pretratando con $[H_2O_2]_i = 110$ ppm y con 12 horas de tratamiento biológico. Nos planteamos en este momento el ir aumentando la biodegradabilidad de nuestra solución hasta que nos permita llegar a valores de COT finales más bajos e incluso reducir todavía más el tiempo en el tratamiento biológico, aunque sea a costa de elevar los gastos por

un mayor uso de peróxido de hidrógeno en el pretratamiento. Decidimos entonces realizar más bloques de experimentos preoxidando más en el fotorreactor.

Seguimos pues con un bloque de 10 ciclos más de 8 horas alimentado con solución que ha sido pretratada con 120 ppm de H_2O_2 . Conseguimos un valor medio de eliminación de COT del 65.9%. Realizamos 9 ciclos más de 8 horas de duración donde el pretratamiento fue llevado a cabo con 140 ppm de H_2O_2 . Llegamos a eliminar un 79% del COT de entrada al biológico. Decidimos, ya para concluir, continuar sin aumentar más la concentración de H_2O_2 , empezando por realizar 2 ciclos más de 6 horas de duración donde alcanzamos un 78.5% de COT eliminado y finalizando con 4 ciclos más de 3 horas de duración cada uno donde obtuvimos una eliminación del 69.8%. Es importante destacar que en los ciclos de 6 horas con pretratamiento de 140 ppm, se consigue llegar a valor de COT a la salida del biológico de 7 ppm. Son valores muy interesantes teniendo en cuenta que para llevar a cabo esta reducción de carbono orgánico exclusivamente mediante la reacción foto-Fenton en el fotorreactor necesitamos una concentración inicial de peróxido de hidrógeno de 380 ppm y 60 minutos de reacción (resultados obtenidos en experimentos anteriores del grupo de investigación).

Siguiendo la evolución del COT a lo largo de todo el funcionamiento del reactor, se observa que en todos los bloques de experimentos el porcentaje de eliminación de COT prácticamente siempre se sitúa por encima de un 50% (exceptuando el ciclo de arranque del reactor), alcanzando el valor máximo del 79% para los experimentos que combinan un pretratamiento con 140 ppm de H_2O_2 con ciclos de 8 horas en el reactor biológico.

Evolución de la carga orgánica en el SBR.

En la Figura 4.11 se representa la evolución de la carga orgánica diaria introducida en el reactor biológico junto a la evolución del porcentaje de COT eliminado.

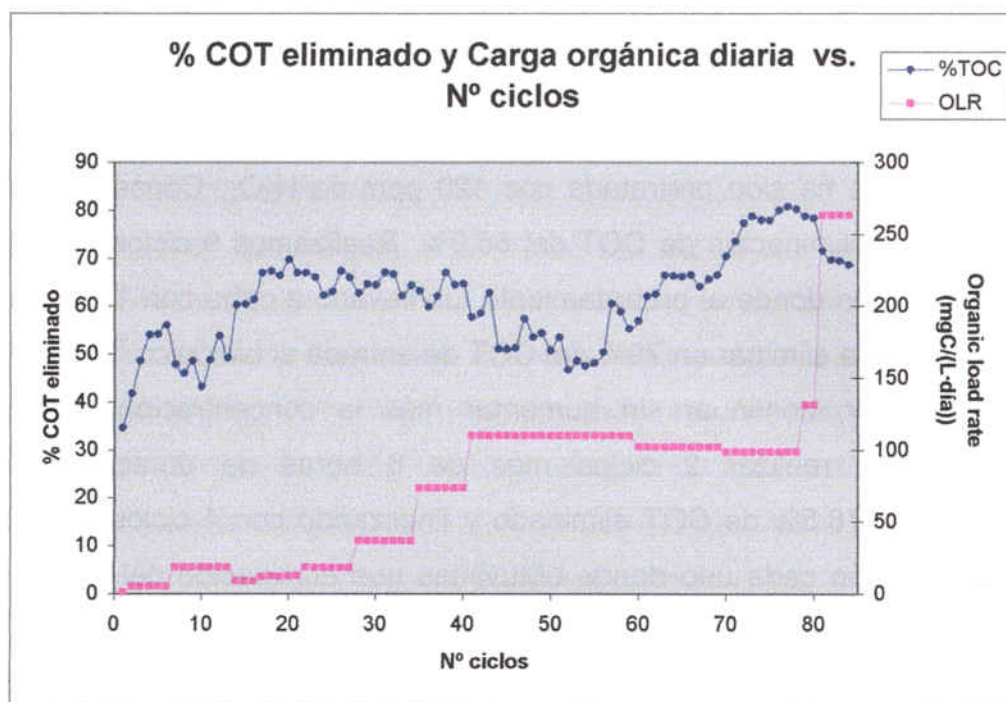


Figura 4.11. Evolución del % de COT eliminado y de la Carga orgánica diaria frente al nº de ciclos realizados en el reactor biológico aerobio.

Conforme vamos acortando la duración de los ciclos a lo largo del funcionamiento del reactor, la carga orgánica que vamos introduciendo va aumentando como podemos observar en la figura superior. Empezamos con valores de 5 mgC/(L·día) para llegar a alcanzar valores superiores a los 250 mgC/(L·día) cuando, al final del trabajo experimental, se reduce el tiempo de ciclo hasta 3 horas. Pese a este aumento en la carga orgánica, podemos observar que el porcentaje de COT eliminado en el SBR se mantiene, la cual cosa es indicativa de que los microorganismos muestran un buen comportamiento a lo largo de la estrategia seguida.

Evolución de los SSVT en el SBR.

La evolución de los microorganismos se muestra en la Figura 4.12.

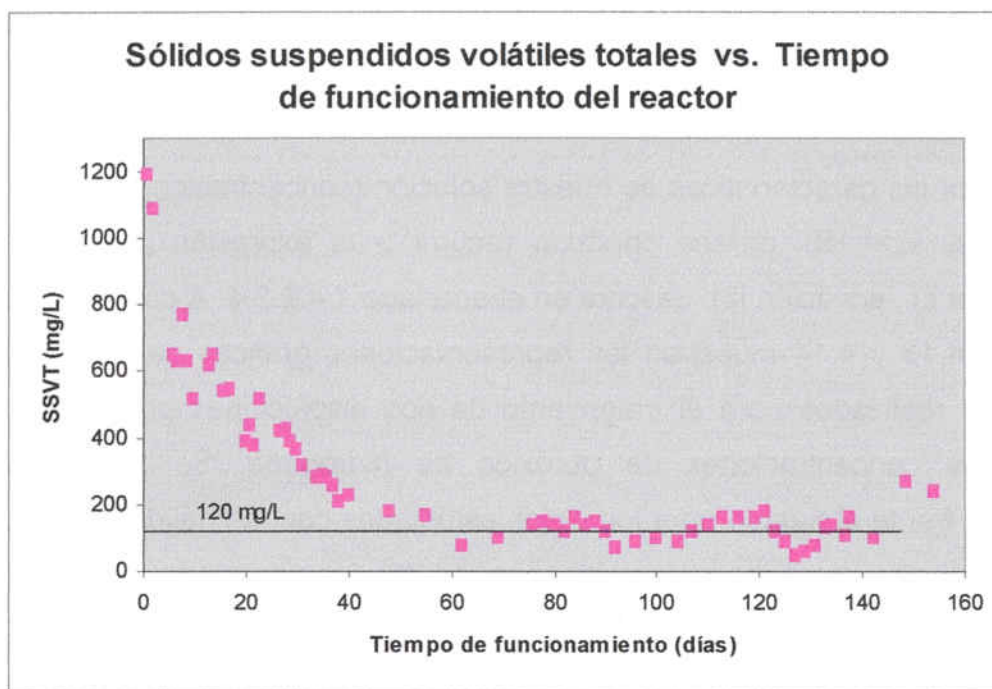


Figura 4.12. Evolución de los SSVT desde el inicio hasta el final del proceso experimental en el reactor biológico.

Empezamos cargando el reactor con lodos hasta alcanzar una concentración de SSVT de 1200 mg/L. Como podemos observar en la figura, estos van decreciendo hasta que llega un momento, a partir de los 60 días de funcionamiento, que se estabilizan entorno a un valor de 120 mg/L. Se han desarrollado los microorganismos necesarios y adecuados para llevar a cabo la degradación de la materia orgánica característica que se introduce en el reactor.

4.3.3. Estudio cinético del reactor biológico.

Como ya se comentó en el apartado 1.4.2.2.4, el modelo cinético de *Monod* ha sido el más ampliamente utilizado para describir procesos de degradación biológica.

Se han llevado a cabo varios seguimientos de COT a lo largo de diferentes ciclos. Este va a ser el parámetro utilizado para seguir la concentración de sustrato a lo largo del tiempo. Se ha intentado sin éxito,

ajustar nuestros resultados experimentales al modelo de Monod descrito por la ecuación [7] en el apartado 1.4.2.2.4.

Por las características de nuestra solución (concentraciones de sustrato reducidas; $k_s \gg S$), parece oportuno recurrir a la expresión propuesta por Beltran et al., ecuación [8], descrita en el apartado 1.4.2.2.4. A continuación las Figuras 4.13 y 4.14 muestran las representaciones gráficas de dos estudios cinéticos realizados para el tratamiento de dos disoluciones pretratadas con diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno. Se representa el $\ln(S_0/S)$ frente al tiempo para los ciclos estudiados con la finalidad de obtener las constantes cinéticas según la ecuación [9] (ver apartado 1.4.2.2.4). La primera corresponde al ciclo 34, alimentado con una solución pretratada con 110 ppm de peróxido de hidrógeno y donde se determina una concentración de SSVT de 110mg/L y la segunda al ciclo 69, donde se realizó el pretratamiento con 120 ppm de peróxido y donde la concentración de SSVT es de 120 mg/L.

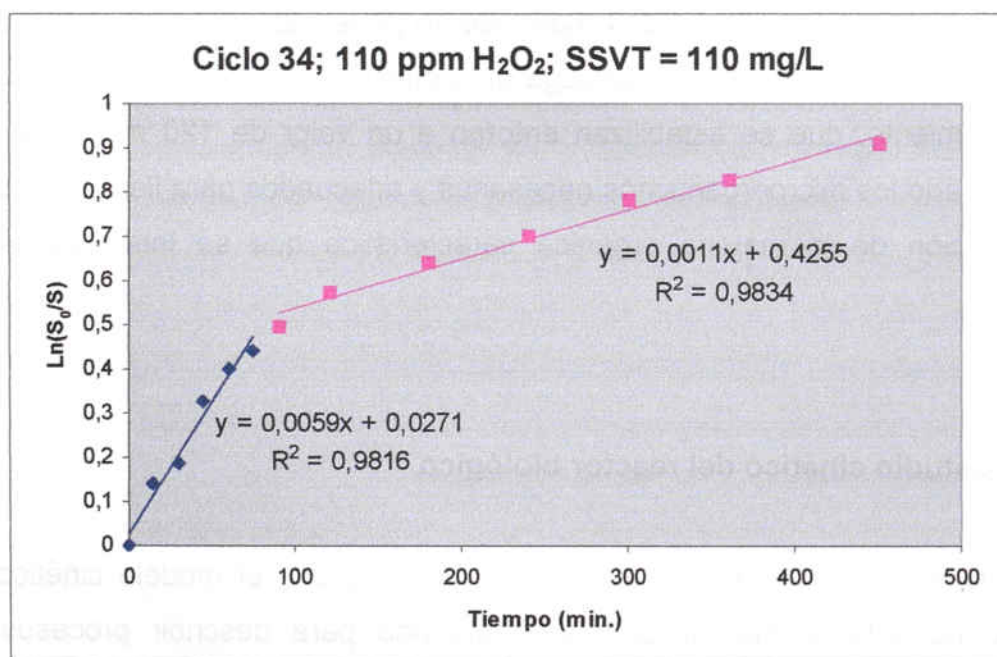


Figura 4.13. Representación del Ln del cociente entre concentración de sustrato y concentración de sustrato inicial frente al tiempo cumpliendo las condiciones indicadas en el título del gráfico.

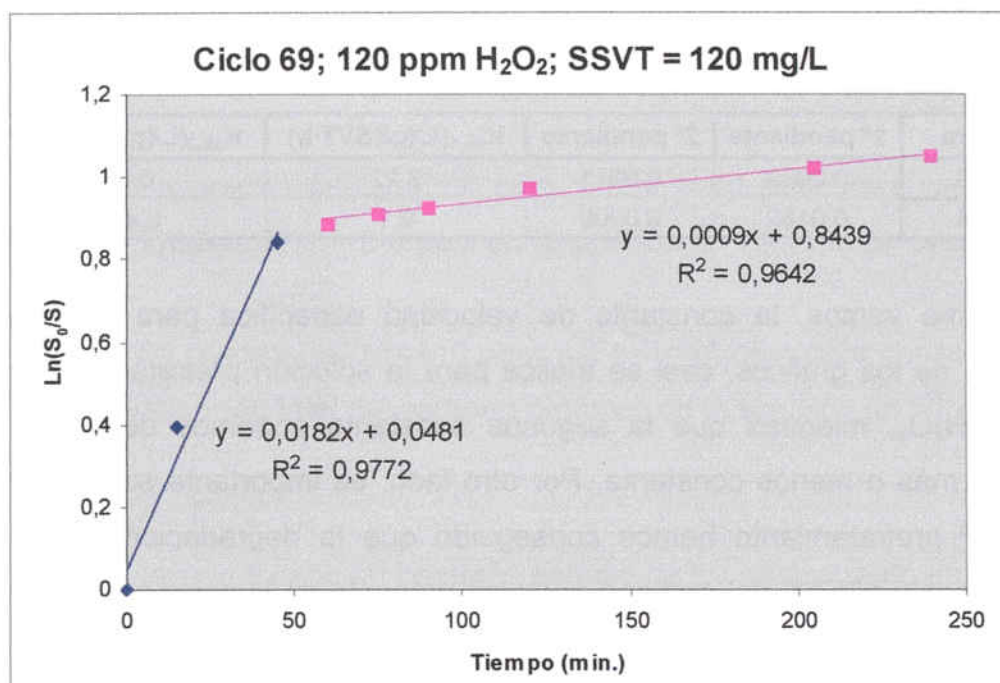


Figura 4.14. Representación del Ln del cociente entre concentración de sustrato y concentración de sustrato inicial frente al tiempo cumpliendo las condiciones indicadas en el título del gráfico.

Como se puede observar en la figuras mostradas, en cada uno de los estudios cinéticos existen dos tendencias bien diferenciadas. Se ha considerado oportuno asignar a cada una de ellas un valor para la constante cinética. Se podría explicar el cambio en la tendencia de la gráfica a partir de un determinado momento si se piensa en la posibilidad de la existencia de dos tipos diferentes de sustratos en la solución. Estaríamos hablando de un sustrato más biodegradable que los microorganismos pueden digerir mucho más rápido y de un segundo sustrato menos biodegradable más costoso de digerir para estos. Vimos en la Figura 4.8 en el apartado 4.2.2 que conforme nos acercamos al final del proceso foto-Fenton, ha desaparecido casi por completo el 2,4-DCP y han aparecido dos picos nuevos en el diagrama. Podrían ser estos picos los dos sustratos con diferente biodegradabilidad que aparecen también en los estudios cinéticos. En la Tabla 4.5 se muestran los valores calculados (a partir de las pendientes) de la constantes de velocidad específica para cada uno de los tramos con diferente tendencia que aparecen en las figuras correspondientes.

Tabla 4.5. Valores de las constantes de velocidad específica para los estudios cinéticos representados en las Figuras 4.13 y 4.14.

Figura	1ª pendiente	2ª pendiente	$K_{ob,1}(L/(gSSVT \cdot h))$	$K_{ob,2}(L/(gSSVT \cdot h))$
4.13	0,0059	0,0011	3,22	0,6
4.14	0,0182	0,0009	9,1	0,45

Como vemos, la constante de velocidad específica para la primera tendencia de los gráficos, casi se triplica para la solución pretratada con 120 ppm de H_2O_2 , mientras que la segunda constante podemos decir que se mantiene más o menos constante. Por otro lado, es importante subrayar que con el 2º pretratamiento hemos conseguido que la degradación rápida se extienda hasta el 57% del carbono orgánico presente en la solución (se puede ver en los gráficos si se extrae el valor S/S_0 para el punto donde cambia la pendiente). Sin embargo, este punto, se fija en un 36% del valor total de carbono orgánico presente para la solución pretratada con 110ppm de peróxido. Se podría concluir que aumentando la pre-oxidación en el proceso foto-Fenton de pretratamiento, se ha conseguido aumentar la biodegradabilidad de esa primera porción de materia más biodegradable, y se ha aumentado también su porcentaje respecto a la cantidad total de carbono presente en la solución. Tenemos pues una degradación más rápida, que finaliza prácticamente en las 4 primeras horas de tratamiento, como cabía esperar al aumentar la concentración de peróxido en el pretratamiento.

4.3.4. Estimación económica comparativa de los costes de operación a nivel de laboratorio.

En estudios anteriores se habían realizado experimentos con el fotorreactor para determinar el tiempo de reacción, la concentración inicial de peróxido de hidrógeno y la concentración inicial de Fe^{2+} que se necesitaba para llegar a una mineralización total del carbono orgánico de la solución de la manera más económica posible a pH libre y sin hacer uso de la camisa de refrigeración. También se determinaron estas concentraciones para quedarse alrededor de 6-8 ppm de COT (que es el valor mínimo de COT que

conseguimos en la solución una vez tratada biológicamente). Se consiguieron los siguientes resultados:

- Se precisa $[\text{H}_2\text{O}_2]_i=380$ ppm y $[\text{Fe}^{2+}]_i=40$ ppm para llegar a un valor final de COT = 6-8 ppm en la solución en 60 minutos de reacción.
- Se precisa $[\text{H}_2\text{O}_2]_i=410$ ppm y $[\text{Fe}^{2+}]_i=40$ ppm para conseguir una mineralización total del carbono orgánico de la solución en 60 minutos.

Se ha llevado a cabo un pequeño estudio de los gastos tanto en la etapa de pretratamiento como en la etapa de tratamiento biológico sobre el consumo de reactivo y el consumo energético en los diferentes aparatos. No se han tenido en cuenta los gastos de aireación, adición de micronutrientes, refrigeración (trabajamos a temperatura ambiente y prácticamente no hubiesen habido cambios si hubieramos prescindido de la refrigeración en el bioreactor) y neutralización. Se han estudiado los siguientes casos:

- mineralización total del carbono orgánico llevada a cabo en el fotorreactor en 60 minutos, utilizando una concentración inicial de peróxido de hidrógeno de 410 ppm y una concentración inicial de Fe^{2+} de 40 ppm.
- reducción del COT hasta 6-8 ppm de carbono orgánico en la solución mediante fotorreacción durante 60 minutos realizada con una concentración inicial de peróxido de 380 ppm y con una concentración inicial de Fe^{2+} de 40 ppm.

- reducción del COT hasta 12-14 ppm mediante la combinación de un pretratamiento en el fotorreactor llevado a cabo con concentraciones inicial de peróxido de hidrógeno y Fe^{2+} de 110 ppm y 10 ppm respectivamente y de un tratamiento aerobio de 12 horas de duración.

- reducción del COT hasta 6-8 ppm mediante la combinación del pretratamiento con la misma concentración inicial de Fe^{2+} y con una concentración inicial de peróxido de 140 ppm y de un tratamiento biológico de 6 horas de duración.

En la Tabla 4.6 que se muestra a continuación aparecen los diferentes aparatos presentes en las diferentes etapas del tratamiento con sus correspondientes consumos energéticos, el tiempo de utilización de cada uno de estos aparatos, el precio de los reactivos utilizados en el proceso y la cantidad de reactivos gastada por metro cúbico de solución de 100 ppm de 2,4-DCP tratado para cada una de las opciones elegidas en el estudio económico de costes.

Estos datos nos permiten calcular el coste en reactivos por cada metro cúbico de solución tratada y, sabiendo que el precio del kWh de energía eléctrica es de 0.08 €, también calcular los gastos energéticos por metro cúbico de solución, pudiendo, de esta forma, hacer una estimación de los costes de operación que acarrea en el laboratorio el tratamiento de una cantidad determinada de solución de 2,4-DCP mediante las diferentes estrategias utilizadas.

Tabla 4.6. Estimación de gastos de energía y gastos en reactivos para tratar la solución de 2,4-DCP siguiendo diferentes estrategias de operación.

POTENCIAS DE EQUIPOS Y PRECIOS DE REACTIVOS UTILIZADOS		Mineralización total en fotorreactor	Mineralización hasta 6-8 ppm COT en fotorreactor	Pretratamiento con $[H_2O_2]=110$ ppm + 12 horas Biológico	Pretratamiento con $[H_2O_2]=140$ ppm + 6 horas Biológico
FOTO-FENTON	Agitador HEIDOLPH MR3000 para homogeneización (7,2 W)	2 min.	2 min.	2 min.	2 min.
	Bomba MULTIFIX de carga (22W)	2 min.	2 min.	2 min.	2 min.
	Agitador HEIDOLPH MR3000 en fotorreactor (7,2 W)	60 min.	60 min.	35 min.	35 min.
	Lámparas de luz negra (24 W)	60 min.	60 min.	35 min.	35 min.
	Bomba MULTIFIX de vaciado (22W)	2 min.	2 min.	2 min.	2 min.
	Agitador HEIDOLPH MR3000 para neutralización (7,2 W)	-	-	2 min.	2 min.
BIOLÓGICO	Bomba MULTIFIX de carga (22W)	-	-	1,5 min.	1,5 min.
	Agitador IKAMAG RCT basic (7W)	-	-	12 horas	6 horas
	Bomba ISMATEC REGLO de vaciado (4W)	-	-	12 min	12 min
Consumo energético (kWh/m^3 tratado)		16,50	16,50	66,90	38,90
REACTIVOS	Sulfato de hierro(II) (27,64 €/Kg) (Kg/m^3 tratado)	0,193	0,193	0,048	0,048
	Peróxido de hidrógeno (16,5 €/Kg) (Kg/m^3 tratado)	1,37	1,27	0,37	0,47
Coste reactivos ($€/m^3$ tratado)		27,89	26,24	7,39	9,04
Coste energético ($€/m^3$ tratado)		1,32	1,32	5,35	3,11
Coste total de operación ($€/m^3$ tratado)		29,21	27,56	12,74	12,15

Como vemos en el cuadro, si comparamos los costes de operación de dos estrategias que nos lleven a la misma cantidad de eliminación de carbono

orgánico, como es el caso de las opciones 2ª y 4ª, queda patente que la estrategia de combinación de pretratamiento + tratamiento biológico es muy interesante. Los costes de operación se reducen a más de la mitad, debido a la disminución de las concentraciones iniciales de reactivos necesarias en la etapa fotorreacción.

Comparando ahora los dos estudios de combinación de pretratamiento y reactor biológico, observamos que los mayores gastos de operación que supone el aumento en el consumo de reactivo en la cuarta opción contemplada, se ven compensados por el ahorro en la agitación del reactor biológico, que pasa de ser de 12 (tercera opción) a 6 horas. Parece pues interesante intentar reducir la duración de los ciclos, ya que el ahorro económico que esto supone, se puede invertir en un aumento de la concentración de peróxido del pretratamiento para aumentar la biodegradabilidad de la solución y conseguir así, mayor reducción del COT a la salida del biológico.

4.4. Comparación del tratamiento aerobio con un tratamiento anaerobio.

Paralelamente a los experimentos realizados con el reactor aerobio, se sigue la evolución de un reactor biológico que trabaja en condiciones anaerobias. Los parámetros de seguimiento son los mismos que se han utilizados para el reactor aerobio (SSVT, COT) ya que lo único que se quiere comprobar es si el rendimiento en la eliminación del COT de los microorganismos anaerobios es superior.

Arranque (start-up) del reactor anaerobio.

El primer ciclo se alimenta con una solución pretratada con 65 ppm de H_2O_2 durante y 10 ppm de Fe^{2+} durante 35 minutos. Dicha solución presenta un valor de DBO_5/DQO igual a 0.15 y un valor de COT de 36.5 ppm. En este caso,

los lodos anaerobios introducidos provienen también de la estación depuradora de Gavá (Barcelona).

En este primer ciclo, se deja evolucionar el reactor durante 21 días con agitación. La Figura 4.15 muestra la evolución de los microorganismos y del COT.

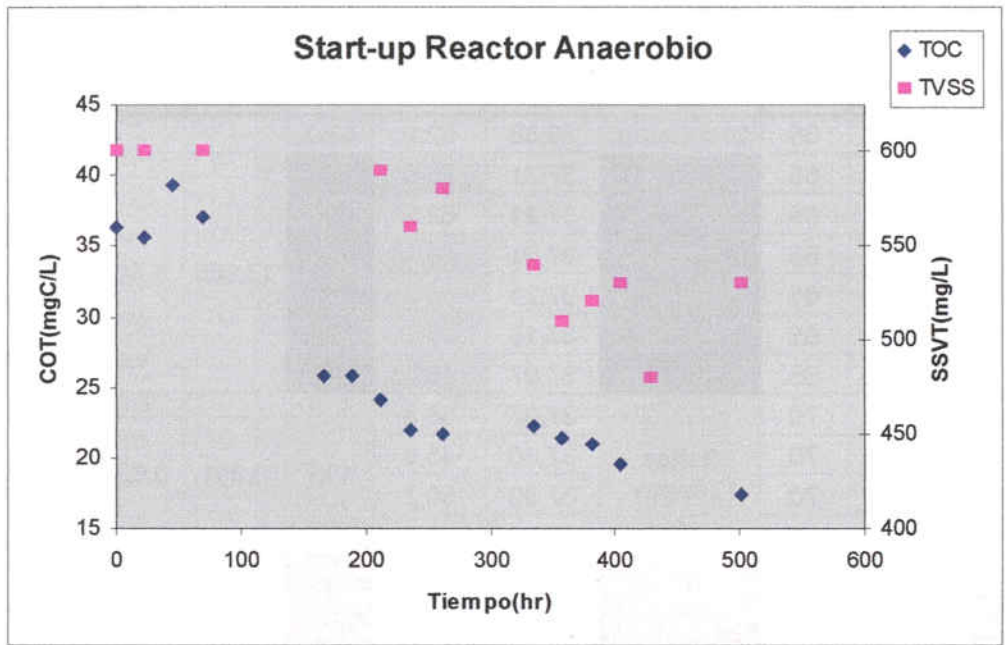


Figura 4.15. Muestra la evolución de los SSVT y del COT durante el primer ciclo (*start-up*) para el reactor aerobio.

Como podemos observar, en este reactor se empieza con una concentración de SSVT menor que en el caso aerobio, alrededor de 600 mg/L. Desde el primer momento, tanto la concentración de SSVT como el COT de la solución decrecen para finalizar a los 21 días de trabajo con una concentración de carbono orgánico en la solución alrededor de 17 ppm.

Se puede seguir la evolución del proceso experimental en la tabla 4.7 y en la Figura 4.16, igual que hicimos para el reactor aerobio, para los diferentes bloques de ciclos con diferente duración y alimentados con soluciones pretratadas con diferentes concentraciones inicial de peróxido de hidrógeno.

Tabla 4.7. Duración, condiciones de tratamiento, % COT eliminado y Carga orgánica diaria para cada uno de los ciclos realizados en el reactor biológico anaerobio.

Nº ciclo	Duración ciclo	H ₂ O ₂ (ppm)	Duración ciclo y [H ₂ O ₂] _i	COT _{entrada biol.} (mg/L)	%COT _{eliminado biológico}	% medio eliminado	varianza (σ_x^2)	desv. Típica (σ_x)	Carga orgánica (mgC/(L·día))
1	21 días	65	21d/65ppm	36,38	52,2	52,2	-	-	1,7
2	7 días	65	7 días 65ppm	37,31	56,5	50,1	13,986	3,740	5,3
3	7 días	65		37,21	62,2				5,3
4	7 días	65		37,21	48,1				5,3
5	7 días	65		37,21	50,3				5,3
6	7 días	65		37,10	47,4				5,3
7	7 días	65		37,07	48,0				5,3
8	2 días	70		2 días 70ppm	37,07				38,3
9	2 días	70	37,30		45,3	18,7			
10	2 días	70	37,30		50,2	18,7			
11	2 días	70	37,30		49,3	18,7			
12	4 días	100	4 días 100ppm	35,39	63,3	62,1	3,497	1,870	8,8
13	4 días	100		35,93	63,1				9,0
14	4 días	100		35,54	59,9				8,9
15	3 días	110	3 días 110ppm	35,71	59,4	58,3	14,937	3,865	11,9
16	3 días	110		36,80	-				12,3
17	3 días	110		35,97	54,6				12,0
18	3 días	110		37,19	56,0				12,4
19	3 días	110		37,63	63,2				12,5
20	2 días	110	2 días 110ppm	37,08	58,4	60,6	3,964	1,991	18,5
21	2 días	110		36,68	61,8				18,3
22	2 días	110		36,68	61,6				18,3
23	2 días	110		36,68	58,1				18,3
24	2 días	110		36,68	60,4				18,3
25	2 días	110		36,68	63,1				18,3
26	1 día	110	1 día 110ppm	36,68	-	60,0	9,477	3,078	36,7
27	1 día	110		36,68	60,1				36,7
28	1 día	110		36,68	59,8				36,7
29	1 día	110		36,68	55,2				36,7
30	1 día	110		36,68	63,5				36,7
31	1 día	110		36,68	61,5				36,7

Nº ciclo	Duración ciclo	H ₂ O ₂ (ppm)	Duración ciclo y [H ₂ O ₂] _i	COT _{entrada biol.} (mg/L)	%COT _{eliminado biológico}	% medio eliminado	varianza (σ_x^2)	desv. Típica (σ_x)	Carga orgánica (mgC/(L·día))
32	12 horas	110	12 horas 110ppm	36,68	61,3	58,3	4,868	2,206	73,4
33	12 horas	110		36,68	57,9				73,4
34	12 horas	110		36,68	43,7				73,4
35	12 horas	110		36,68	51,1				73,4
36	12 horas	110		36,68	55,3				73,4
37	12 horas	110		36,68	57,5				73,4
38	12 horas	110		36,68	59,3				73,4
39	8 horas	110	8 horas 110ppm	36,68	45,3	58,5	4,942	2,223	110,0
40	8 horas	110		36,68	-				110,0
41	8 horas	110		36,68	45,9				110,0
42	8 horas	110		36,68	-				110,0
43	8 horas	110		36,68	41,5				110,0
44	8 horas	110		36,68	46,7				110,0
45	8 horas	110		36,68	49,8				110,0
46	8 horas	110		36,68	-				110,0
47	8 horas	110		36,68	-				110,0
48	8 horas	110		36,68	42,6				110,0
49	8 horas	110		36,68	43,8				110,0
50	8 horas	110		36,68	38,6				110,0
51	8 horas	110		36,68	41,5				110,0
52	8 horas	110		36,68	45,2				110,0
53	8 horas	110		36,68	47,0				110,0
54	8 horas	110		36,68	46,2				110,0
55	8 horas	110		36,68	57,9				110,0
56	8 horas	110	36,68	61,0	110,0				
57	8 horas	110	36,68	56,7	110,0				
58	8 horas	120	8 horas 120ppm	34,08	58,5	64,7	0,596	0,772	102,2
59	8 horas	120		34,08	63,1				102,2
60	8 horas	120		34,08	56,9				102,2
61	8 horas	120		34,08	64,6				102,2
62	8 horas	120		34,08	65,1				102,2
63	8 horas	120		34,08	65,6				102,2
64	8 horas	120		34,08	65,1				102,2
65	8 horas	120		34,08	65,1				102,2
66	8 horas	120		34,08	64,3				102,2
67	8 horas	120		34,08	65,0				102,2

Nº ciclo	Duración ciclo	H ₂ O ₂ (ppm)	Duración ciclo y [H ₂ O ₂] _i	COT _{entrada biol.} (mg/L)	%COT _{eliminado biológico}	% medio eliminado	varianza (σ_x^2)	desv. Típica (σ_x)	Carga orgánica (mgC/(L·día))
68	8 horas	140	8 horas 140ppm	32,89	68,3	75,9	1,705	1,306	98,7
69	8 horas	140		32,89	71,8				98,7
70	8 horas	140		32,89	74,6				98,7
71	8 horas	140		32,89	75,7				98,7
72	8 horas	140		32,89	74,9				98,7
73	8 horas	140		32,89	76,3				98,7
74	8 horas	140		32,89	78,2				98,7
75	8 horas	140		32,89	75,7				98,7
76	8 horas	140		32,89	72,6				98,7
77	6 horas	140	6 horas 140ppm	32,89	78,7	80,0	3,285	1,812	131,6
78	6 horas	140	32,89	81,3	131,6				
79	3 horas	140	3 horas 140ppm	32,89	63,5	56,4	4,262	2,064	263,1
80	3 horas	140		32,89	58,0				263,1
81	3 horas	140		32,89	57,1				263,1
82	3 horas	140		32,89	54,1				263,1

A continuación se presenta un resumen de los porcentajes de COT eliminados en los diferentes bloques de ciclos para este reactor:

- 6 ciclos de 7 días alimentados con solución pretratada con 65 ppm de H₂O₂, donde se consigue un 50.1% de eliminación de COT.
- 4 ciclos de 2 días alimentados con solución pretratada con 70 ppm de H₂O₂, donde se consigue un 49.7% de eliminación de COT.
- 3 ciclos de 4 días alimentados con solución pretratada con 100 ppm de H₂O₂, donde se consigue un 62.1% de eliminación de COT.
- 5 ciclos de 3 días alimentados con solución pretratada con 110 ppm de H₂O₂, donde se consigue un 58.3% de eliminación de COT.
- 6 ciclos de 2 días alimentados con solución pretratada con 110 ppm de H₂O₂, donde se consigue un 60.6% de eliminación de COT.

- 6 ciclos de 1 días alimentados con solución pretratada con 110 ppm de H_2O_2 , donde se consigue un 60% de eliminación de COT.
- 7 ciclos de 12 horas alimentados con solución pretratada con 110 ppm de H_2O_2 , donde se consigue un 58.3% de eliminación de COT.
- 19 ciclos de 8 horas alimentados con solución pretratada con 110 ppm de H_2O_2 , donde se consigue un 58.5% de eliminación de COT.
- 10 ciclos de 8 horas alimentados con solución pretratada con 120 ppm de H_2O_2 , donde se consigue un 64.7% de eliminación de COT.
- 9 ciclos de 8 horas alimentados con solución pretratada con 140 ppm de H_2O_2 , donde se consigue un 75.9% de eliminación de COT.
- 2 ciclos de 6 horas alimentados con solución pretratada con 140 ppm de H_2O_2 , donde se consigue un 80% de eliminación de COT.
- 4 ciclos de 3 horas alimentados con solución pretratada con 140 ppm de H_2O_2 , donde se consigue un 56.5% de eliminación de COT.

Siguiendo la evolución del COT a lo largo de toda la secuencia de experimentos, se observa que el porcentaje de COT eliminado se sitúa siempre por encima del 50%, alcanzando un valor máximo del 80% para el caso de ciclos de 6 horas alimentados con solución pretratada con 140 ppm de peróxido de hidrógeno.

Como se puede observar, no se observan mejoras significativas en el porcentaje de eliminación de COT si comparamos el reactor anaerobio con el aerobio.

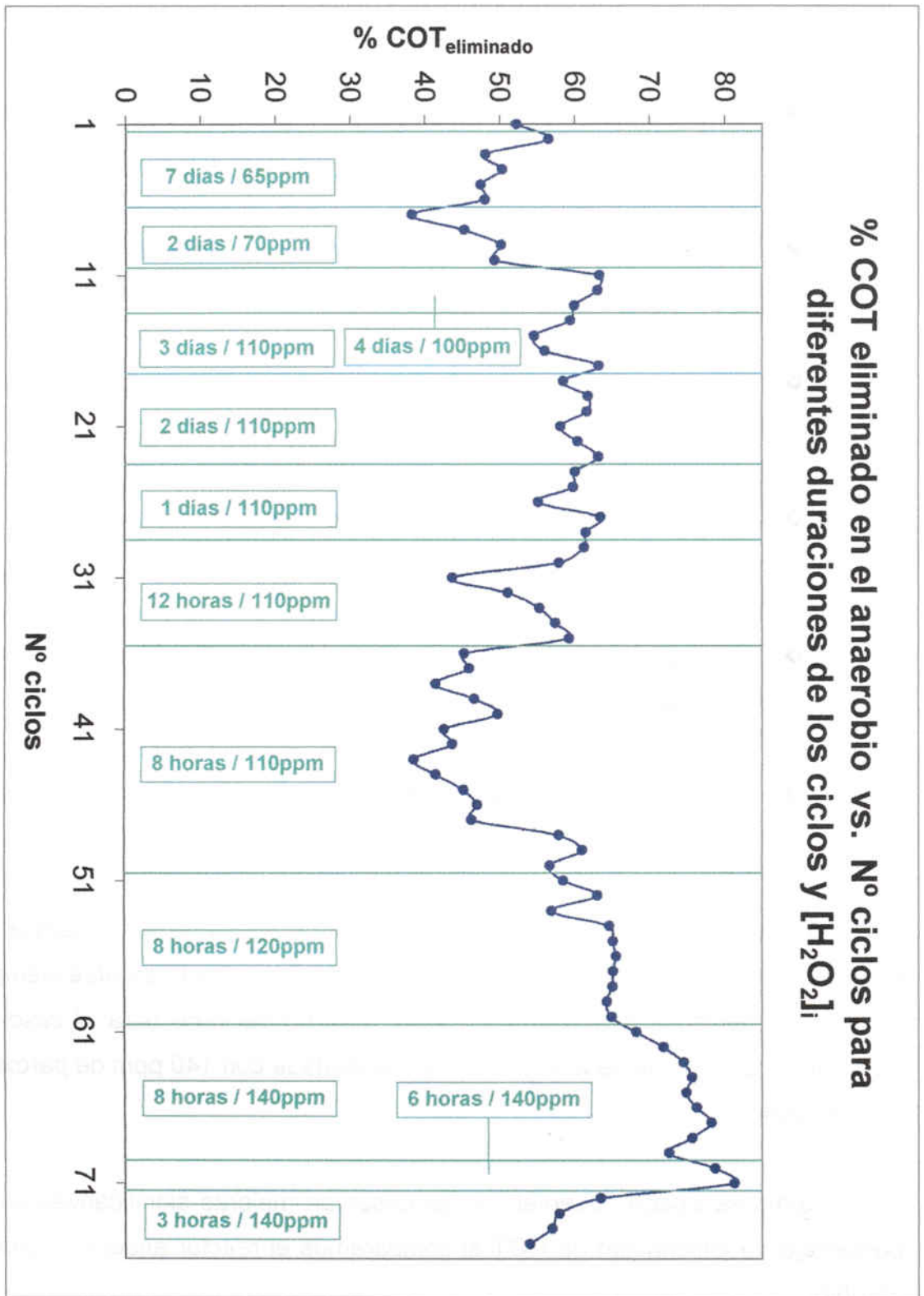


Figura 4.14. Seguimiento de la evolución del % de COT eliminado en el reactor anaerobio a lo largo del experimental.

Efecto del tiempo muerto sobre el reactor anaerobio.

El reactor anaerobio también se somete a una prueba de tiempo muerto donde se mantiene vacío sin agitación durante aproximadamente 2 horas y media. Se realiza dicha prueba justo cuando comienza el bloque de experimentos con solución pretratada con 110 ppm y con ciclos de 8 horas de duración. Como se puede observar en la Figura 4.14, los resultados no son satisfactorios y se produce un retroceso en la actividad de los microorganismos.

Evolución de la carga orgánica en el SBR anaerobio.

Se ha construido también para este reactor una gráfica donde se muestra la evolución de la carga orgánica diaria y la de COT a lo largo del proceso experimental. Se muestra en la Figura 4.17.

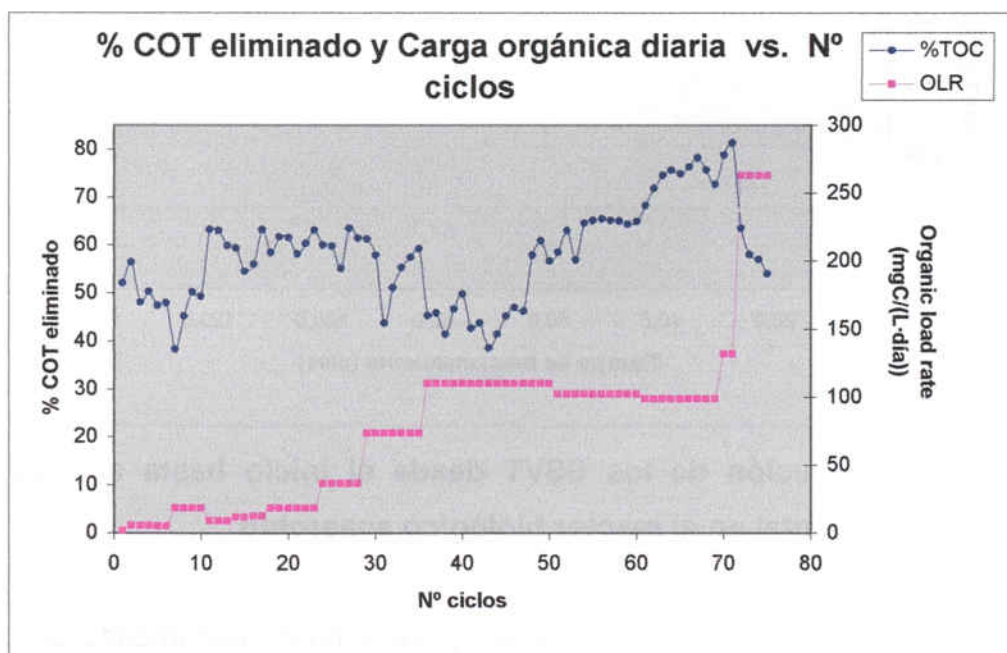


Figura 4.17. Evolución del % de COT eliminado y de la Carga orgánica diaria frente al nº de ciclos realizados en el reactor biológico anaerobio.

La carga orgánica diaria sigue la misma evolución que tenía para el SBR aerobio, ya que la concentración de carbono orgánico en las soluciones con las que se alimentan los reactores y la duración de los ciclos en ambos casos son prácticamente idénticas. Por tanto, evolucionamos desde 5 hasta valores superiores a 250 mgC/(L·día) desde el comienzo hasta el final del trabajo experimental.

Evolución de los SSVT en el SBR anaerobio.

La evolución de los microorganismos se muestra en la Figura 4.18.

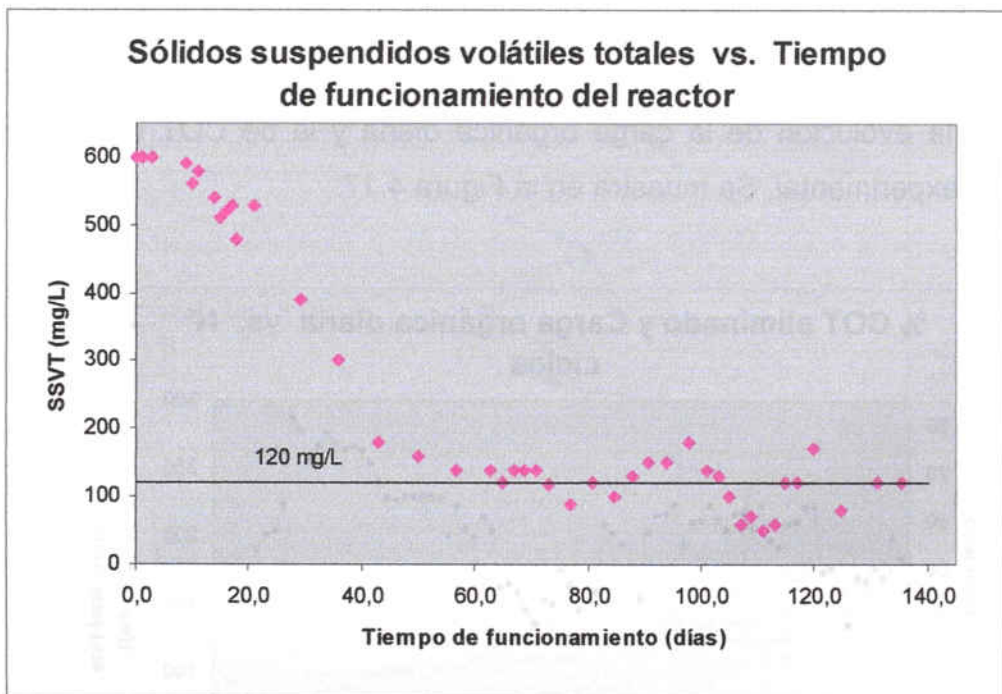


Figura 4.18. Evolución de los SSVT desde el inicio hasta el final del proceso experimental en el reactor biológico anaerobio.

Como vemos en la figura superior, pese a haber comenzado con una concentración inicial inferior (600 mg/L) a la del reactor aerobio, los valores de SSVT se estabilizan entorno a los 120 mg/L a partir de los 60 días de funcionamiento del reactor anaerobio, el mismo valor al que se llegaba en el caso del reactor aerobio.

Mediante este estudio paralelo, se observa que el rendimiento en la eliminación del COT por parte de los microorganismos anaerobios es muy similar al que se obtiene con los aerobios.

Conclusiones y recomendaciones

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

5.1. Conclusiones.

Los resultados obtenidos demuestran que:

- La combinación de un proceso de oxidación avanzada como el foto-Fenton y de un tratamiento biológico permite la total eliminación del 2,4-DCP presente en nuestra solución así como llegar a eliminar casi por completo su contenido orgánico.

Concretamente, podemos formular las siguientes conclusiones:

- Para una concentración fija e igual a 10 ppm de Fe^{2+} , a medida que aumenta la concentración inicial de peróxido de hidrógeno cuando se lleva a cabo la reacción foto-Fenton, aumenta también el porcentaje de mineralización que se produce en la solución tratada.
- Con el aumento de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno en la fotorreacción, aumenta también la biodegradabilidad de la solución tratada, y se consigue, de esta forma, que los parámetros de biodegradabilidad aumentan hasta valores indicativos de éxito en el posterior tratamiento biológico.
- El tratamiento biológico de nuestra solución pretratada se puede llevar a cabo correctamente utilizando reactores de tratamiento por carga secuencial (SBR's). La familiarización con este tipo de reactores es rápida y el trabajo de operación por parte del operario puede llegar a ser muy sencillo si se dispone de los elementos de control necesarios.

- Se ha comprobado que los lodos activos provenientes de plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas son adecuados para el arranque y posterior trabajo con un reactor biológico para digerir los sustratos que aparecen en nuestra solución después del pretratamiento. Se consigue que los fangos sedimenten cada vez mejor conforme avanza el tiempo de trabajo con el reactor y reducir la duración de los ciclos hasta los valores habituales en cualquier planta de tratamiento de aguas residuales.
- Pese a que no se ha conseguido ajustar los valores de los estudios cinéticos realizados a un ecuación resultante de un modelo matemático generalizado para este tipo de degradaciones biológicas como es el modelo de Monod, sí que se ha conseguido observar el aumento de las constantes de velocidad y del porcentaje de fracción orgánica más rápidamente biodegradable conforme aumenta la biodegradabilidad de la solución alimentada.
- Se ha comprobado que un tiempo muerto superior a dos horas en este tipo de tratamiento es excesivo ya que los microorganismos se desaclimatan y necesitan un periodo de tiempo para recuperar la eficiencia con la que estaban trabajando.
- Los costes de operación se reducen significativamente al hacer uso de la combinación de la reacción foto-Feton y de un tratamiento biológico en lugar de usar únicamente este proceso de oxidación avanzada para llegar a un porcentaje de COT final determinado.
- Finalmente se concluye que no existe una mejora del rendimiento en lo que respecta a la eliminación de COT cuando se trabaja con un tratamiento biológico anaerobio.

5.2. Recomendaciones.

Para continuar con este estudio se recomienda:

- Estudiar la posibilidad de reemplazar la fuente de luz artificial por la radiación solar en la reacción foto-Fenton.
- Intentar identificar los intermedios que se forman en el pretratamiento para evaluar su toxicidad y su biodegradabilidad.
- Llevar a cabo el tratamiento biológico en un SBR con biomasa inmovilizada, ya que los dichos reactores son más estables y evitan problemas de pérdida de biomasa.
- Y por último, trabajar con concentraciones de contaminante mayores y con mezclas de compuestos para estudiar la capacidad de la reacción foto-Fenton y del tratamiento biológico.

Bibliografía

6. BIBLIOGRAFÍA.

AHLBORG, U.B. y THUNBERG, T.M. (1980) "Chlorinated phenols: occurrence, toxicity, metabolism and environmental impact", *CRC Crit. Rev. Toxicol.*, **7**, 1-35.

ALFANO, O.; BRANDI, R., CASSANO, A. (2001) "Degradation kinetics of 2,4-D in water employing hydrogen peroxide and UV radiation", *Chemical Engineering Journal*, **82**, 209-218.

ARORA M. L.; BARTH E. F.; UMPHRES M. B. (1985) "Technology evolution of sequencing batch reactors", *WPCF*, **57** (8).

ATKISON B.; DAVIES J.; YU, S. (1974) "How : the overall rate of substrate uptake by microbial films part I and II", *Trans. Inst. Chem. Eng.*

ATSDR (1999), www.atsdr.cdc.gov/toxfaq.html. (22/09/2002)

BELTRÁN F.J.; GONZÁLEZ M.; ÁLVAREZ, P. (1997) "Tratamiento de aguas mediante oxidación avanzada (I): Procesos con ozono, radiación ultravioleta y combinación ozono/radiación ultravioleta", *Ingeniería Química*, **331**, 161-168.

BELTRAN J. H.; TORREGROSA J.; DOMÍNGUEZ J.R.; GRACIA J. (2000) "Treatment of black-olive wastewater by ozonation and aerobic biological degradation", *Wat. Res.*, **34** (14), 3515-3522 .

BIGDA R.J. (1995) "Consider fenton's Chemistry for Wastewater Treatment", *Chem. Eng. Progr.*, **12**, 62-66.

CONTRERAS, S.; RODRÍGUEZ, M.; AL MOMANI, F.; SANS, C.; ESPLUGAS, S. (2003) "Contribution of ozonation pre-treatment to the biodegradation of aqueous solutions of 2,4-dichlorophenol", *Wat. Res.*, **37**, 3164-3171.

ELDRIGE, E.F. (1942) "Industrial Waste Treatment Practice", Mac-Graw Hill NY.

ESPLUGAS S. y VICENTE M. (1983) "Calibrado del fotorreactor anular", *Afinidad*, **40**, 453-457.

FAUST B.C.; HOIGNE J. (1990) " Photolysis Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain", *Atmos Environ* , **22** (5-6), 79-89.

FENTON, H.J.H. (1884) "Oxidation of tartaric acid in presence of iron", *J. Chem. Soc.*, **65**, 889-910.

FISQ (Fichas Internacionales de Seguridad Química), www.ilo.org/public/spanish/index.htm. (22/09/2002)

GASSO, S.; GONZÁLEZ, M.; BALDESANO, J.M.; LEMONNIER, J.P.; ABATZOGLOU, N.; CHORNET, E. (1996) "Wet oxidation of refractory organic compounds in industrial aqueous wastes via the Oxyjet technology", *International Journal of Multiphase Flow*, **22**, 151.

GILBERT E. (1987) "Biodegradability of ozonation products as a function of COD and DOC elimination by example of substituted aromatic substances", *Wat. Res.*, **21** (10), 1273-1278.

HABER, F. y WEISS, J. (1934) "The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts", *J. Proc. Roy. Soc. London A*, **147**, 332-351.

HARRISON, R.M. (1992) "Pollution: Causes, effects and control" 2^a ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

HEIDT L.J.; TREGAY G.W.; MIDDLETON F.A. (1979) "Influence of the pH upon the photolysis of the uranyl oxalate actinometer system", *J. Phys. Chem.*, **74**, 1876-1882.

HERRERA, L.; HERNÁNDEZ, J.; BRAVO, L. (2003) "Estimación en Línea de la Demanda de Oxígeno de Aguas Servidas en un Reactor de Tratamiento por Carga Secuencial (SBR)", *Ciencia abierta*, **10**, artículo 7.

HOWARD, P.H. (1989) "Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemical. Volume I Large production and priority pollutants", *Lewis Publishers*, Chelsea, Michigan (USA).

HUGÜL, M.; APAK, R.; DEMIRCI, S. (2000) "Modeling the kinetics of UV/hydrogen peroxide oxidation of some mono-, di-, and trichlorophenols". *Journal of Hazardous Materials*, **B77**, 193-208.

MARK, H.F.; OTHMER, D.F.; OVERBERGER, C.G. and SEABURG G.T. (1992) "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 4^a ed., Wiley-Interscience Publication, New York (USA).

METCALF and EDDY, INC (1995) "Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse (Spanish version)", 3rd ed., McGraw-Hill, New York, USA.

PARRA, S.; SARRIA, V.; MALATO, S.; PÉRINGER, P.; PULGARIN, C. (2000) "Photochemical versus coupled photochemical–biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon", *Applied Catalysis B: Environmental*, **27**, 153–168.

PIGNATELLO J.J. (1992) "Dark and photoassisted ion (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide", *Environ. Sci. & Technol.*, **26** (5), 944-951.

PULGARIN, C.; INVERNIZZI, M.; PARRA, S.; SARRIA, V.; POLANIA, R.; PÉRINGER, P. (1999) "Strategy for the coupling of photochemical and biological flow reactors useful in mineralization of biorecalcitrant industrial pollutants", *Catalysis Today*, **54**, 341–352.

RODRÍGUEZ, M.; SARRIA, V.; ESPLUGAS, S.; PULGARIN, C. (2002) "Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **151**, 129–135.

SABHI, S. Y KIWI, J. (2001) "Degradation of 2,4-Dichlorophenol by immobilized iron catalyts", *Wat. Res.*, **35** (8), 1994-2002.

SARRIA, V.; DERONT, M.; PÉRINGER, P.; PULGARIN, C. (2003) "Degradation of a biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewaters by a new integrated iron(III) photoassisted–biological treatment", *Applied Catalysis B: Environmental*, **40**, 231–246.

SARRIA, V.; KENFACK, S.; GUILLOD, O.; PULGARIN, C., (2003), "An innovative coupled solar-biological system at field pilot 3 scale for the treatment of biorecalcitrant pollutants", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*.

SARRIA, V.; PARRA, P.; ADLER, N.; PÉRINGER, P.; BENITEZ, N.; PULGARIN, C. (2002), "Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds", *Catalysis Today*, **76**, 301–315

SARRIA, V.; PARRA, S.; INVERMIZZI, M.; PÉRINGER, P.; PULGARIN, C. (2001) "Photochemical–biological treatment of a real industrial biorecalcitrant wastewater containing 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone", *Water Science and Technology*, **44** (5), 93–101.

SCOTT, J.P. and OLLIS, D.F. (1996) "Engineering model of combined chemical and biological processes", *J. Enviromental Engineering*, **122**,1110-1114.

STANDARD METHODS (1985) for the examination of water and wastewater, *American Public Health Association*.

The AOT Handbook, Calgon Carbon Oxidation Technologies, Ontario (1996).

TORRES, R.; SARRIA, V.; TORRES, W.; PERINGER, P; PULGARIN, C., (2003), "Electrochemical treatment of industrial wastewater containing 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone: toward an electrochemical–biological coupling", *Water Research*.

ULLMANN'S. (1991) "Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5ª ed., 415-419, VCH Verlagsgesellschaft (Germany).

Pàgines web visitadas.

www.ablenvironmental.com (22/09/2002)

www.cec.uchile.cl (22/09/2002)

www.science.duq.edu (30/10/2002)

www.unesco.org (3/01/2003)

www.guegue.net (3/01/2003)

www.1.ceit.es (21/03/2003)



7. NOMENCLATURA

COT:	Carbono Orgánico Total (mgC/L)
DBO:	Demanda Bioquímica de Oxígeno (mgO ₂ /L)
DCP:	Diclorofenol
DQO:	Demanda Química de Oxígeno (mgO ₂ /L)
HPLC:	<i>High Performance Liquid Cromatography</i>
POA:	Proceso de Oxidación Avanzada
SBR:	<i>Sequencing Batch Reactor</i>
SSVT:	Sólidos Suspendidos Volátiles Totales (mg/L)
SST:	Sólidos Suspendidos Totales (mg/L)
r_g:	velocidad de crecimiento (kg/(m ³ ·s))
μ:	velocidad de crecimiento específico (1/s)
X:	concentración de microorganismos (kg/m ³)
μ_m:	velocidad de crecimiento específica máxima (1/s)
S:	concentración de sustrato limitante en la solución (kg/m ³)
k_s:	constante de velocidad media (kg/m ³)
Y:	coeficiente de rendimiento máximo
r_s:	velocidad de utilización del sustrato (kg/(m ³ ·s))
k:	velocidad máxima de utilización de sustrato por unidad de masa de microorganismos (1/s)
K_{ob}:	constante cinética específica de primer orden (L/(gSSVT·h))
n_{ox}:	nº moles de ácido oxálico
Φ_λ:	rendimiento cuántico (mol/Einstein)
W_{abs,λ}:	flujo de fotones absorbidos a una determinada longitud de onda (μEinstein/s)

8. ANEXO.**8.1. Fichas Internacionales de Seguridad Química (FISQ).**

International Chemical Safety Cards

2,4-DICLOROFENOL

ICSC: 0438







2,4-DICLOROFENOL
 $C_6H_4Cl_2O$
 Masa molecular: 163.0

NºCAS120-83-2
 NºRTECSSK8575000
 NºICSC0438
 NºNU2020
 Nº CE 604-011-00-7

TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Combustible.	Evitar llama abierta.	Polvos, pulverización con agua, espuma, dióxido de carbono.
EXPLOSION			Los bomberos deberían emplear indumentaria de protección completa, incluyendo equipo autónomo de respiración.
EXPOSICION			
• INHALACION		Extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo, respiración artificial si estuviera indicada y someter a atención médica.
• PIEL		Guantes protectores,	Quitar las ropas

		traje de protección.	contaminadas, aclarar y lavar la piel con agua y jabón.
• OJOS		Pantalla facial o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después consultar a un médico.
• INGESTION	Vértigo, dolor de cabeza, convulsiones, cambios en la temperatura corporal.	No comer, beber ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca y someter a atención médica.

DERRAMAS Y FUGAS	ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO
Barrer la sustancia derramada e introducirla en un recipiente, trasladarlo a continuación a un lugar seguro. (Protección personal adicional: traje de protección completa incluyendo equipo autónomo de respiración).	Separado de alimentos y piensos, oxidantes fuertes. Ventilación a ras del suelo.	 <p>NO transportar con alimentos y piensos. símbolo C símbolo N R: 21/22-34-51/53 S: (1/2-)26-36/37/39-45-61 Clasificación de Peligros NU: 6.1 Grupo de Envasado NU: III CE:</p>

VEASE AL DORSO INFORMACION IMPORTANTE

ICSC: 0438


Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión de las Comunidades Europeas © CCE, IPCS, 1994

International Chemical Safety Cards

2,4-DICLOROFENOL

ICSC: 0438

D A T O S I M	ESTADO FISICO; ASPECTO Cristales incoloros, de olor característico.	VIAS DE EXPOSICION La sustancia se puede absorber por inhalación del aerosol, a través de la piel y por ingestión.
	PELIGROS FISICOS El vapor es más denso que el aire.	RIESGO DE INHALACION No puede indicarse la velocidad a la que se alcanza una concentración nociva en el aire por evaporación de esta sustancia a 20°C.
	PELIGROS QUIMICOS Por combustión, formación de gas corrosivo (cloruro de hidrógeno). Reacciona violentamente con oxidantes fuertes. Emite humos tóxicos en caso de incendio.	EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION La exposición a concentraciones

P O R T A N T E S	LIMITES DE EXPOSICION TLV no establecido.	elevadas puede producir intoxicación sistémica.
		EFFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA
PROPIEDADES FISICAS	Punto de ebullición: 210.0°C Punto de fusión: 45.0°C Solubilidad en agua, g/100 ml a 20°C: 0.5 Presión de vapor, kPa a 53°C: 133	Densidad relativa de vapor (aire = 1): 5.6 Punto de inflamación: 114°C Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 3.06
DATOS AMBIENTALES		Esta sustancia puede ser peligrosa para el ambiente; debería prestarse atención especial al agua.
NOTAS		
Los datos disponibles sobre efectos de esta sustancia en la salud humana son insuficientes, por consiguiente debe procederse con sumo cuidado. Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-804/61G12c Código NFPA: H ; F 1; R 0;		
INFORMACION ADICIONAL		
FISQ: 2-062 2,4-DICLOROFENOL		
ICSC: 0438		2,4-DICLOROFENOL
© CCE, IPCS, 1994		
NOTA LEGAL IMPORTANTE:	Ni la CCE ni la IPCS ni sus representantes son responsables del posible uso de esta información. Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. La versión española incluye el etiquetado asignado por la clasificación europea, actualizado a la vigésima adaptación de la Directiva 67/548/CEE traspuesta a la legislación española por el Real Decreto 363/95 (BOE 5.6.95).	