Universidad Rey Juan Carlos

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología

**INGENIERO QUÍMICO**

**Curso académico 2010/11**

**Trabajo de Fin de Carrera**

# EVALUACIÓN DE TÉCNICAS PARA LA DEPURACIÓN DE UN AGUA RESIDUAL NO BIODEGRADABLE PROCEDENTE DE LA INDUSTRIA AGROQUÍMICA

**Autor:** **Alberto Morales Valle**

**Directores:** **Raúl Molina Gil**

**Mª Isabel Pariente Castilla**

*En primer lugar quiero agradecer a Isabel todo el esfuerzo y colaboración que me ha brindado, permitiendo que el proyecto saliera adelante. Así como a Raúl, al estar en todo momento informado de la situación del trabajo, decidiendo de manera eficaz las vías de estudio a seguir.*

*A mis amigos; Andrés, José, Dany, Ester, los cuales se han preocupado e interesado constantemente por mi situación, dándome ánimos y apoyos para conseguir terminar el trabajo.*

*A Alicia, quien ha aguantado estoicamente todos los problemas y contravenidas ya no solo durante la realización del trabajo, sino a lo largo de toda la carrera. Gracias a ti, mi ánimo y esperanza nunca ha decaído.*

*A mi abuela Ascensión por estar ahí cuando la he necesitado y a mis tíos Sonia, José, Mateo y Manuel por la confianza y ayuda dada.*

*Pero en especial, este trabajo ha sido posible gracias a mis padres. Pues no solo me han dado la mejor educación posible con todos los medios de los que disponían, sino que además me han aconsejado en todos los momentos de dula a lo largo de mi vida, sintiéndose orgullosos siempre de mí, apoyándome en todas las situaciones difíciles. Con especial énfasis quiero agradecer y dedicar este trabajo a mi padre, pues no me cabe la menor duda que disfrutaría de este momento más que yo mismo. Pues a fin de cuentas, una gran parte de este trabajo es gracias a él, aunque en este momento me este viendo desde el cielo.*

*A todos, mi más sentido agradecimiento.*

ÍNDICE

**1. RESUMEN** ... 2

**2. INTRODUCCIÓN** ... 4
2.1 Problemática de las aguas residuales ... 5
2.2 Tratamiento de aguas residuales ... 7
2.2.1 Tratamientos convencionales ... 8
2.2.2 Tratamientos de oxidación ... 13
2.3 Tratamiento de aguas residuales de una industria agroquímica ... 20

**3 OBJETIVOS** ... 22

**4 METODOLOGÍA** ... 24
4.1 Reactivos ... 25
4.2 Técnicas de caracterización de aguas residuales ... 25
4.2.1 Determinación del contenido en carbono orgánico total (COT) ... 26
4.2.2 Medida de la demada química de oxígeno (DQO) ... 26
4.2.3 Medida de la demanda biológica de oxígeno (DBO) ... 27
4.2.4 Medida del pH ... 28
4.2.5 Determinación de los sólidos totales ... 28
4.2.6 Medida de la turbidez ... 29
4.2.7 Concentración de peróxido de hidrógeno mediante valoración iodométrica redox ... 29
4.2.8 Ensayo Zahn – Wellens ... 30
4.2.9 Determinación de metales mediante espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES) ... 30
4.2.10 Técnica de espectrofometría UV-VISIBLE ... 30
4.2.11 Estado de oxidación medio (AOS) ... 31
4.2.12 Determinación de otros parámetros ... 31
4.3 Proceso de coagulación – floculación ... 31
4.4 Proceso de oxidación húmeda catalítica ... 33
4.4.1 Síntesis del catalizador heterogéneo $Fe_2O_3$/SBA-15 ... 33
4.4.2 Aglomerado y conformado por extrusión del material mesoestructurado $Fe_2O_3$/SBA-15 ... 34
4.4.3 Instalación experimental ... 37
4.4.4 Procedimiento de reacción ... 38

**5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN** ... 40
5.1 Pretratamiento del agua residual ... 42
5.1.1 Pretratamiento Fenton/térmico ... 42
5.1.2 Tratamiento fisico químico de coagulación –floculación ... 45
5.1.3 Tratamiento de adsorción ... 51
5.2 Proceso combinado de coagulación-floculación con un tratamiento Fenton/térmico ... 53
5.2.1 Estudio de la concentración de peróxido de hidrógeno ... 53
5.2.2 Estudio del efecto de la temperatura ... 55
5.2.3 Proceso térmico ... 57

**6 CONCLUSIONES** ... 62

**7 BIBLIOGRAFÍA** ... 65

# 1.RESUMEN

El trabajo recogido en esta memoria forma parte de una línea de investigación desarrollada por el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnológicas de la Universidad Rey Juan Carlos, sobre el tratamiento de aguas residuales. Esta investigación esta enmarcada dentro de un proyecto de la Comunidad de Madrid denominado "Red Madrileña de Tratamientos Avanzados de aguas residuales con contaminantes no biodegradables" (REMTAVARES).

El objetivo principal del presente proyecto es la selección del tratamiento o tratamientos más eficientes para un agua procedente de una industria agroquímica, que permita cumplir con los parámetros de vertido recogidos en la ley o en su defecto, integrar el agua objeto de estudio al colector general de una depuradora de forma segura. Para ello, se llevaron a cabo tratamientos de coagulación-floculación, adsorción, procesos de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno, tratamientos térmicos y combinación de diferentes procesos, así como el estudio de las condiciones óptimas de cada uno de ellos, con el fin de conseguir tanto la mayor degradación posible de los compuestos orgánicos contenidos en el agua residual, como un aumento de su biodegradabilidad.

Para el estudio de las condiciones óptimas de cada tratamiento, se utilizó como parámetro de seguimiento el Carbono Orgánico Total (COT), presente en el agua antes y después del proceso, con el objetivo de determinar la reducción producida. Una vez fijadas las condiciones óptimas de cada uno de los tratamientos, se procedió a la caracterización completa del agua tratada con las condiciones óptimas previamente fijadas, prestando especial atención a los siguientes parámetros: Demanda Química de Oxígeno (DQO), Carbono Orgánico Total (COT), Demanda Biológica de Oxígeno (DBO), Nitrógeno Total, ensayo de biodegradabilidad Zahn-Wellens, y grado de oxidación medio (AOS). El cambio en estos parámetros, respecto de los valores obtenidos en el agua residual inicial permitirá determinar el tratamiento más eficaz.

A partir de los resultados obtenidos, se comprueba que de todos los tratamientos realizados al agua residual, los procesos de coagulación-floculación provocan una reducción elevada de la materia orgánica (49 %), cuando se usa sulfato de aluminio en combinación de poliacrilamida como floculante, en concentraciones de 1.000 ppm y 75 ppm, respectivamente. El proceso de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno da lugar a elevadas degradaciones de COT y DQO, junto con un aumento de la biodegradabilidad del agua residual, fijando las condiciones óptimas de operación a una temperatura de 80 ºC, y un cuarto de la concentración de peróxido de hidrógeno teórico para la degradación completa de la materia orgánica presente en el agua residual. Por ello, se realizó un tratamiento conjunto de coagulación-floculación, seguido de un tratamiento térmico a una temperatura

de 80 ºC. Este proceso integrado da lugar a una degradación de la materia orgánica de un 75 %, con un aumento significativo de la biodegradabilidad (del 25 % a en torno el 80 %) que hace posible, proponer un método conjunto quimicofísico, acoplado a un proceso biológico para conseguir una depuración final de acuerdo a lo establecido por la legislación vigente.

# 2. INTRODUCCIÓN

## 2.1 PROBLEMÁTICA DE LAS AGUAS RESIDUALES

El crecimiento demográfico de la población y la extensión de las áreas agrícolas e industriales, han incrementado la demanda mundial de agua desde hace décadas, por lo que el agua es un bien cada vez más preciado y escaso. A esto, hay que añadir la distribución tan irregular de este recurso, así como la contaminación de cuencas fluviales, debido al vertido de aguas residuales sin tratamiento.

Todo ello, ha generado una preocupación de gran repercusión dentro del marco social, político y económico. Dando lugar a la necesidad de establecer una cultura de ahorro, pasando por minimizar el consumo y desarrollando e implementando tecnologías que ayuden a reciclar y reutilizar el agua en los usos que lo permitan.

El desarrollo de toda actividad industrial y urbana, genera una gran diversidad de contaminantes de diferente naturaleza. De especial relevancia son los vertidos industriales, pues presentan contaminantes de índole muy diversa (en función del tipo de sector industrial al que pertenezcan) tales como, metales pesados, disolventes, pesticidas y/o colorantes, los cuales, frecuentemente son vertidos por las industrias en una línea en común. Esto da lugar a una mezcla de contaminantes con un amplio rango de concentración, produciendo interacción entre los diferentes tipos de contaminantes aumentando de manera significativa la presencia de olores, colores y contaminación (Gogate y Pandit, 2004), haciendo de tal manera, más complejo su tratamiento.

Así, en función de la procedencia del vertido, la clasificación que se realiza es la que se indica a continuación:

**Vertidos Urbanos**.- Aquellos generados en los domicilios, comercios, oficinas y servicios, así como todos aquellos, que no tengan la calificación de peligrosos y que por su naturaleza o composición puedan asimilarse a los producidos en los anteriores lugares o actividades.

**Vertidos Industriales.-** Los generados por toda actividad industrial, produciendo contaminantes de gran diversidad en función del sector industrial del que proceden.

**Vertidos Agropecuarios**.- Los generados en las actividades agrarias, ganaderas o silvícolas

**Otros vertidos**.- Cualquier otro tipo de vertido originado por la acción humana, como pueden ser fugas en conducciones y depósitos industriales, o restos de combustibles y mareas negras originadas en el transporte de crudos.

La segunda clasificación que se puede realizar es en función del tipo de sustancia contaminante y sus efectos. Así, se pueden distinguir: Metaloides y sus componentes; Biocidas y sus

derivados; Compuestos organosilícicos tóxicos o persistentes; Hidrocarburos persistentes; Amoniaco y nitritos; Compuestos inorgánicos del fósforo y el fósforo elemental; Cianuros y floruros.

El vertido de todas estas sustancias en el medio acuático, genera una modificación del mismo en sus características físicas, químicas y/o biológicas, deteriorando la calidad del agua y pudiendo llegar a ocasionar que ésta deje de ser útil para las necesidades del ser humano, y afecte de manera casi irreversible a la fauna y flora de la zona afectada. A continuación, se detallan los principales efectos que generan la presencia de las sustancias citadas con anterioridad.

**Efectos físicos**.- Las principales alteraciones físicas que se pueden producir debido a la presencia de contaminantes, son cambios de temperatura del agua, modificando la solubilidad de oxígeno en la misma, además de modificaciones del color y formación de espumas, afectando al paso de la luz y por tanto, a la función clorofílica de las plantas; y otras tales, como variaciones en el olor y sabor del agua.

**Efectos químicos**.- Estos van a depender de la naturaleza del contaminante. En el caso de contaminantes inorgánicos, afectan a la acidez y alcalinidad del medio acuático. La presencia de contaminantes de fósforo y nitrógeno, los cuales actúan como nutrientes, pueden producir el crecimiento desmesurado de la vegetación de los ríos (eutrofización), generando una disminución del oxígeno del medio. Además, la presencia de metales pesados junto con la acidez del agua, producen una gran toxicidad del medio.

Dentro de los contaminantes orgánicos se encuentran los hidrocarburos biodegradables tales como grasas y aceites, los cuales, son oxidados por los microorganismos que puedan estar presentes en el agua consumiendo oxígeno de la misma, y por lo tanto, disminuyendo su concentración. Los contaminantes orgánicos no biodegradables, como fenoles, presentan la característica que son altamente tóxicos para las células de los mamíferos.

**Efectos biológicos**.- Los efectos biológicos se encuentran relacionados con el aumento de elementos patógenos en el medio acuático, pudiendo ocasionar diversas enfermedades.

Debido a todos los efectos descritos anteriormente, existe la necesidad de eliminar estos agentes contaminantes, cumpliendo con los requisitos exigidos por la legislación, en el ámbito de regulación del vertido del efluente o, reutilización o recirculación de la corriente para uso interno. La ley 10/1993, de 26 de octubre de la Comunidad Autónoma de Madrid, modificada por el Decreto 57/2005 de 30 de junio, establece las condiciones y el control de los vertidos al Sistema Integral de Saneamiento, cuyos datos se recogen en la siguiente tabla:

**Tabla 1: Valores de vertido establecidos por el decreto 52/2005**

| PARÁMETROS DECRETO 52/2005 | | |
|---|---|---|
| **PARÁMETRO** | **UNIDADES** | **VALORES MÁXIMOS** |
| Temperatura | ºC | 40 |
| pH (intervalo permisible) | Unid de pH | 6-10 |
| $DBO_5$ | mg/L | 1000 |
| DQO | mg/L | 1750 |
| Sólidos en suspensión | mg/L | 1000 |
| Aceites y grasas | mg/L | 100 |
| Cianuros totales | mg/L | 5 |
| Cloruros | mg/L | 2000 |
| Conductividad | $\mu S/cm^2$ | 7500 |
| Detergentes totales | mg/L | 30 |
| Floruros | mg/L | 15 |
| Sulfatos | mg/L | 1000 |
| Sulfuros | mg/L | 5 |
| Toxicidad | $Equitox/m^2$ | 25 |
| **COMPUESTOS ORGANOHALOGENADOS Y SUSTANCIAS QUE LOS PUEDAN OCASIONAR** | | |
| Organohalogenados adsorbibles (AOX) | mgCl/L | 5 |
| Trihalomenatos. Total | mg/L | 2,5 |
| **HIDROCARBUROS PERSISTENTES Y SUSTANCIAS ORGÁNICAS TÓXICAS Y BIOACUMULABLES** | | |
| BTEX (Benceno,Tolueno,Etilbenceno,Xileno) | mg/L | 1,5 |
| Fenoles totales | mg/L | 2 |
| Hidrocarburos totales policíclicos (PAH) | mg/L | 1 |
| Hidrocarburos totales | mg/L | 20 |
| **METALES Y SUS COMPUESTOS** | | |
| Aluminio | mg/L | 20 |
| Arsénico | mg/L | 1 |
| Bario | mg/L | 20 |
| Boro | mg/L | 3 |
| Cadmio | mg/L | 0,5 |
| Cobre | mg/L | 3 |
| Cromo Hexavalente | mg/L | 1 |
| Cromo total | mg/L | 3 |
| Estaño | mg/L | 2 |
| Hierro | mg/L | 10 |
| Manganeso | mg/L | 2 |
| Mercurio | mg/L | 0,1 |
| Níquel | mg/L | 5 |
| Plata | mg/L | 1 |
| Plomo | mg/L | 1 |
| Selenio | mg/L | 1 |
| Zinc | mg/L | 3 |
| Tóxicos metálicos | mg/L | 5 |
| **SUSTANCIAS QUE CONTRIBUYEN A LA EUTROFIZACIÓN** | | |
| Fósforo total | mgP/L | 40 |
| Nitrógeno total | mgN/L | 125 |

## 2.2 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

Con el objetivo de cumplir con los requisitos de la legislación vigente y disminuir los contaminantes contenidos en las aguas, existe una gran diversidad de tratamientos de diferente naturaleza. La elección del tratamiento correcto, dependerá de las sustancias contaminantes que presente el agua a tratar.

Dentro de los distintos métodos de tratamiento de aguas residuales, habría que diferenciar entre las tecnologías convencionales o de larga tradición y las tecnologías emergentes y de nuevo uso.

### 2.2.1 TRATAMIENTOS CONVENCIONALES

El tratamiento convencional de aguas residuales supone la aplicación de una serie de operaciones unitarias cuya secuencia se hace en el siguiente orden:

1. Pretratamiento: Tiene como objetivo la eliminación de sólidos de gran tamaño, para evitar el daño posterior de equipos presentes en el resto del tratamiento. El proceso de desbaste se suele realizar mediante rejas metálicas (separación de 10 a 100 mm), por las que se hace pasar el agua, reteniendo los sólidos en las rejas y limpiando el sistema mediante rastrillos mecánicos.

2. Tratamiento primario: La función de este proceso, es la eliminación de sólidos en suspensión no retenidos en la etapa de desbaste, arenas, grasas, aceites y sólidos coloidales. Las operaciones unitarias que se engloban dentro de este proceso son:

**Sedimentación o decantación primaria**.- El objetivo de la decantación primaria es la reducción de los sólidos en suspensión de las aguas residuales, bajo acción de la fuerza de la gravedad. Por lo tanto, la eficacia de este proceso aumentará cuanto mayor sea el tamaño, es decir, cuanto mayor sea la fuerza impulsora del tratamiento, la diferencia de densidades entre el sólido y el fluido. Cuando la fuerza impulsora es baja, como puede ser en las partículas coloidales, es necesario aplicar otro tipo de tratamiento que haga aumentar el tamaño de partícula, como son los procesos de coagulación-floculación. Las partículas depositadas (dispersiones groseras, aquellas con un tamaño superior a $10^{-3}$cm, como se muestra en la figura 1) en el fondo de los equipos (lodos) son recogidas mediante rasquetas para su tratamiento posterior.

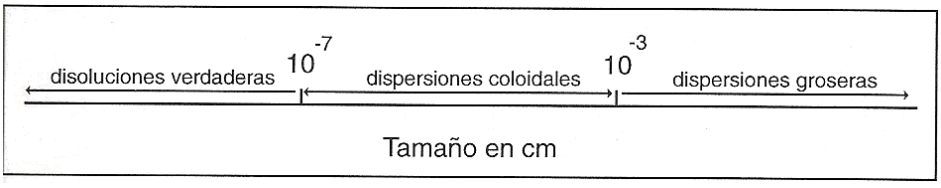


**Figura 1: Distribución tamaño de las partículas**

**Coagulación – Floculación**.- El proceso de coagulación-floculación se basa en la desestabilización de las sustancias coloidales presentes en el agua para su posterior decantación y eliminación. Como se aprecia en la figura 1, las partículas coloidales son aquellas que tienen un tamaño comprendido entre $10^{-7}$ a $10^{-3}$ cm. La estabilidad de éstas, es decir, la capacidad que tienen las

partículas coloidales de mantenerse en suspensión, se debe a las interacciones presentes entre las partículas. Existiendo dos fuerzas principales en los coloides:

- *Fuerzas de Van der Waals*.- Son fuerzas siempre de carácter atractivo, presentes en todo tipo de materia y que dependen de la naturaleza de las partículas y la distancia entre ellas.
- *Interacción eléctrica*.- Se sabe que las partículas coloidales presentan carga eléctrica, la cual, puede ser de signo positivo o negativo (generalmente es de signo negativo), (Nemerow, 1991). Los orígenes de esta carga eléctrica suele ser debido a la ionización de grupos como carboxilo, hidroxilo o sulfato entre otros. Dado que una dispersión coloidal, (fase acuosa y sólida juntas) no tiene carga eléctrica neta, la carga primaria de las partículas debe equilibrase con la disolución acuosa. Por lo que se generan dos capas, tal y como se muestra en la figura 2. Alrededor del sólido coloidal se forma una capa de iones de signo contrario (capa de contraiones) con un número de cargas eléctricas menor que las primeras y fuertemente retenidos por atracción eléctrica. Siendo este conjunto, el que da la carga al coloide. Y otra difusa, la cual se genera a partir de los contraiones de la capa rígida, debido a fenómenos de difusión desde la superficie de la partícula coloidal hasta la masa principal de la disolución. A ambas capas se les da el nombre de doble capa eléctrica y son las que producen la neutralización total de la carga coloidal. Es decir, algunos iones están inmovilizados sobre la superficie (capa rígida) pero no son suficiente para neutralizar la carga, siendo la carga remanente neutralizada por una capa difusa que se extiende a lo largo de la disolución.

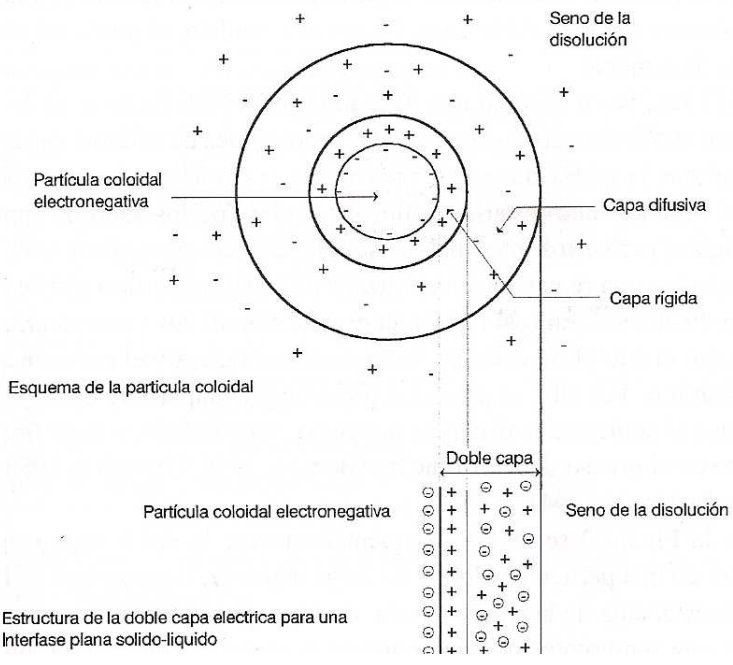


**Figura 2: Imagen de la doble capa**

Por lo tanto, aparecen dos tipos de fuerzas que entran en competencia. Una fuerza de atracción (fuerzas de Van der Waals) y que disminuye con la distancia, y otra de repulsión (doble capa eléctrica) y que aumenta al disminuir la distancia entre las partículas coloidales. De tal modo, que cuando la fuerza iónica es tal, que la repulsión entre partículas coloidales es mayor que la atracción, se genera una barrera energética de activación que es necesario vencer para producir la agregación coloidal.

La adición de sustancias coagulantes, permite la desestabilización de la materia coloidal provocando su agregación y decantación. Existen una gran cantidad de sustancias coagulantes, las cuales se clasifican en función de su naturaleza inorgánica u orgánica. Dentro de los coagulantes inorgánicos destacan las sales de aluminio ($Al_2(SO_4)_3$) y las sales de hierro ($FeCl_3$). La desestabilización se produce debido a que el ión metálico se hidrata coordinándose con moléculas de agua, formando especies hidroxometálicas que dependen de la concentración y del pH del medio como se muestra en la figura 3. Pudiéndose generar dos mecanismos de desestabilización diferentes. En primer lugar, una desestabilización por un aumento de la concentración de contraiones que disminuye la repulsión eléctrica y otra, cuando la adición de la sal inorgánica excede el límite de solubilidad del hidróxido metálico, pues ocurren una serie de reacciones hidrolíticas que se adsorben sobre las partículas coloidales formando un precipitado que decanta y se puede eliminar. Tal y como se aprecia en la figura 3, para las sales de aluminio, el mínimo de iones $Al^{3+}$ que permanece en solución se da en un rango de pH comprendido entre 6 y 7,4; fuera de este margen, y según la mineralización del agua, existe el riesgo de volver a encontrar en solución una proporción más o menos fuerte de aluminio. En cambio, para las sales de hierro, la zona de pH es mucho más amplia. Alcanzándose el mínimo de solubilidad cuando el pH es superior a 5.

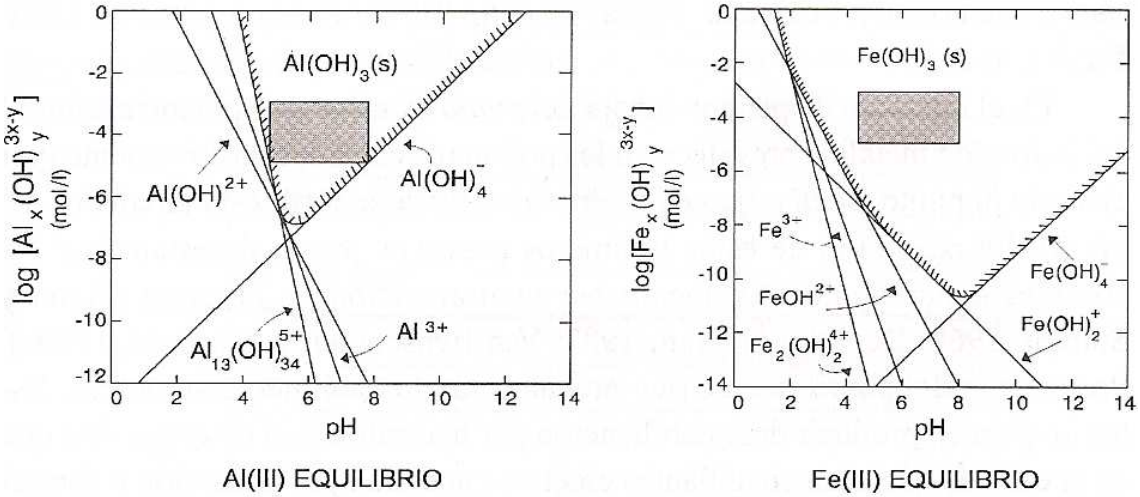


**Figura 3: Solubilidades en equilibrio de los iones de $Al^{3+}$ y $Fe^{3+}$(Tratamiento físico-químico de aguas residuales coagulación-floculación; Aguilar y col).**

Por otro lado, existen floculantes, cuya función es la formación de partículas desestabilizadas más grandes, favoreciendo la decantación. La formación de los flóculos se produce mediante un proceso de adsorción y enlace de puente interpartícula, según se muestra en la figura 4.

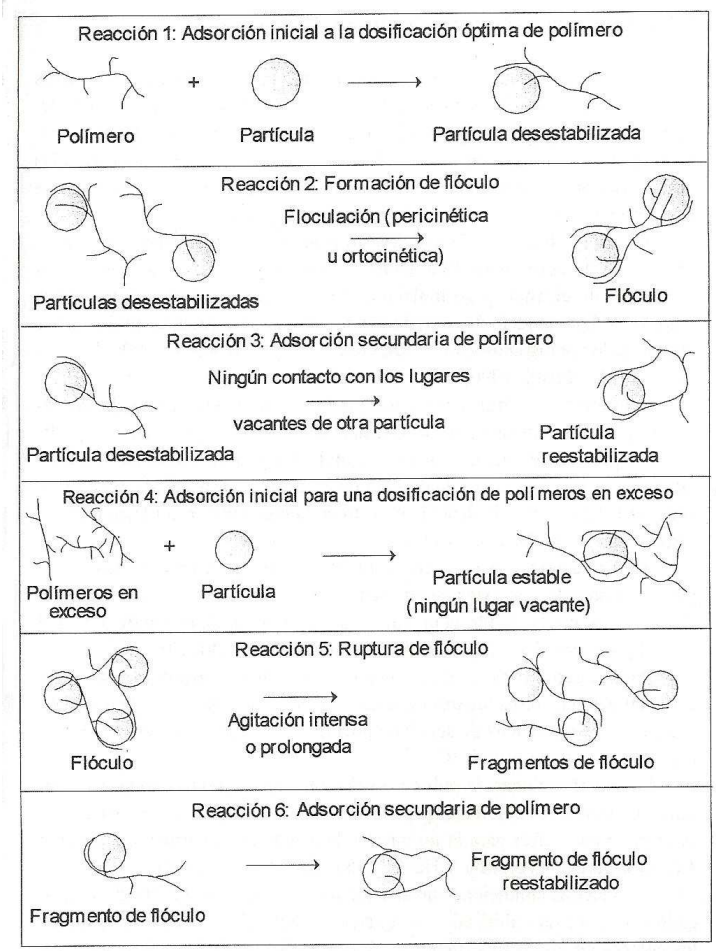


**Figura 4: Proceso de formación de flóculos mediante coagulantes poliméricos (Tratamiento físico-químico de aguas residuales coagulación-floculación; Aguilar y col).**

Como se observa en la reacción 1, el polímero tiene grupos químicos que interaccionan con la superficie coloidal, de esta manera adsorbe grupos de la partícula coloidal dejando el resto de la molécula polimérica dispuesta hacia la disolución. Ésta se pone en contacto con otra partícula polimérica-coloide, interaccionando ambas en las zonas de vacantes, dando lugar a un flóculo, tal y como se muestra en la reacción 2. En el caso de que la partícula polimérica-coloide no se encuentre con otra partícula (reacción 3) o que haya un exceso de polímero en el medio (reacción 4), se produce un efecto por el cual, la totalidad del polímero se adsorbe sobre el coloide, impidiendo la formación de vacantes y la desestabilización de la materia. A su vez, un sistema desestabilizado y agregado, puede reestabilizarse si la agitación aplicada es elevada, tal como se refleja en las reacciones 5 y 6 de la figura anterior, es por ello, que en los procesos de floculación se trabaje con velocidades de agitación bajas.

Una vez realizado el proceso de coagulación–floculación, los agregados coloidales se eliminan mediante la operación de decantación primaria o sedimentación, filtración y/o flotación, procesos que se comentan brevemente a continuación.

**Filtración**.- Proceso en el que se hace pasar el agua a través de un medio poroso (tradicionalmente un lecho de arena), con el objetivo de retener la mayor cantidad de materia en suspensión

**Flotación**.- La flotación se utiliza para la eliminación de materia flotable, es decir, materias sólidas y líquidas (aceites y grasas) con una densidad inferior a la del agua. La manera más efectiva de separar la materia flotable consiste en la inducción de pequeñas burbujas de aire en el agua, que se asocian a las partículas presentes en el agua y serán elevadas hasta la superficie, de donde son arrastradas y eliminadas del sistema mediante rascadores. La introducción de aire en el agua se lleva a cabo mediante dos posibles opciones; flotación por aire disuelto (DAF), donde se despresuriza la mezcla dispersa agua aire con el objetivo de formación de las burbujas o flotación por aire inducido (CAF), basado en la inyección de microburbujas directamente al agua residual.

3. Tratamiento secundario: El tratamiento secundario o biológico consiste en la eliminación de los contaminantes del agua (materia orgánica biodegradable) mediante una biocenosis, la cual generará $CO_2$ en ambiente aerobio, $CO_2$ y metano en ambiente anaerobio, o nitrógeno y sulfhídrico en ambiente anóxico.

Existe una gran variedad de formas de operar, siendo el metabolismo de las bacterias la principal variante. En la tabla 2 quedan resumidos los procesos típicos en función del camino metabólico elegido.

**Tabla 2: Procesos biológicos en función de la ruta metabólica.**

| | |
|---|---|
| **Aerobios** | |
| | Fangos activados |
| | Filtros percoladores |
| **Anaerobios** | |
| | Reactores de contacto |
| | Reactores de manto de lodos y flujo ascendente (UASB) |
| | Filtro anaerobio (FA) |
| | Reactor anaeróbico de lecho fluidizado (RALF) |
| **Anóxico** | |
| | Eliminación de compuestos de nitrógeno |
| | Eliminación de compuestos de fósforo |

Los procesos biológicos aerobios utilizan el $O_2$ como aceptor de los electrones en el proceso de oxidación, dando lugar a unos rendimientos muy elevados. De tal modo, el uso de oxígeno es una variable fundamental para el correcto funcionamiento del proceso, existiendo dos posibilidades de trabajar. Por un lado, filtros percoladores, por los cuáles, los microorganismos encargados de la degradación biológica se encuentran adheridos o soportados a un medio poroso (piedras, material plástico, etc.).

El otro método de proceder es mediante fangos activos, donde el residuo orgánico se introduce en un reactor biológico, entrando en contacto con un fango que contiene la población bacteriana agrupada en flóculos, la cual se encuentra en suspensión. Las condiciones aerobias son posibles mediante un sistema de aireación y agitación que suministre oxígeno, evite la sedimentación de los flóculos en el reactor y permita la homogenización de los fangos activos. El efluente del reactor biológico pasa a un decantador en el que se obtiene un fango por la parte inferior y agua clarificada o depurada por la parte superior. El fango es biológicamente activo, y parte del mismo se recircula al biorreactor para mantener una concentración constante de microorganismos en el mismo, mientras que el resto se purga y se lleva a la línea de tratamiento de fangos.

En los sistemas anaerobios, el aceptor de los electrones es el $CO_2$ o parte de la materia orgánica, obteniéndose $CH_4$ en el proceso de reducción. En este caso, existe una gran cantidad de reactores donde se puede llevar a cabo el proceso de oxidación anaerobia. En todos los casos, más del 90 % de la energía disponible por la oxidación directa de la materia orgánica se transfiere al metano producido, dejando un 10 % restante de la energía para el crecimiento de las bacterias (frente al 50 % del proceso aerobio), reduciendo de tal manera el volumen de microorganismos, produciendo un efluente con carácter fertilizante y con producción energética (obtención de biogas).

Los procesos anóxicos utilizan el $NO_3^-$ como aceptor de los electrones, transformándose en elementos completamente inertes, tales como $N_2$. Permitiendo la eliminación biológica de nitratos.

### 2.2.2 TRATAMIENTOS DE OXIDACIÓN

El desarrollo de nuevos procesos y sustancias en el sector industrial ha conllevado al incremento en las aguas residuales de moléculas refractarias y/o tóxicas para el tratamiento biológico convencional, impidiendo el uso de estos tratamientos para su depuración. Por ello, es necesario desarrollar nuevos procesos que permitan la eliminación de estos contaminantes.

En la actualidad, se han aplicado nuevas tecnologías cuyo principal fin de depuración es el pretratamiento de aguas residuales que resulten inhibidoras y/o tóxicas de procesos biológicos, bien para aumentar su biodegradabilidad y así poder acoplarlas al tratamiento secundario, o para su tratamiento hasta cumplir con los límites de vertido. En este sentido existen diferentes vías, destacando aquellos tratamientos que usan membranas para eliminar los contaminantes, o los que se basan en procesos de oxidación para degradar la materia. Dentro de los procesos de oxidación, habría que subdividirlos en dos tipos; los procesos de oxidación química y los procesos de oxidación avanzada.

1. Procesos de oxidación química: Los procesos de oxidación química se basan en el uso directo de oxígeno disuelto como oxidante para la eliminación de la materia contaminante. A continuación se detallan los principales tipos.

**Incineración**.- Consiste en la oxidación térmica del residuo en fase gas y a una temperatura elevada (800-1000 ºC). Este proceso sólo es útil cuando la cantidad de agua a eliminar es pequeña, de otro modo los costes de operación serán altísimos.

**Oxidación húmeda no catalítica (WAO).-** Se basa en la oxidación de la materia orgánica a través de aire o corrientes gaseosas enriquecidas con oxígeno, a presión y temperaturas elevadas (T = 150 – 350 ºC y P = 20 – 200 bar). La química del proceso transcurre mediante radicales formados a partir del oxígeno. (Kolaczkowski y col., 1999).

**Oxidación húmeda catalítica (CWAO).-** Al igual que en el caso anterior, la oxidación ocurre en fase líquida, usando radicales libres (O˙) originados a partir del oxígeno inyectado. La única excepción es la utilización de catalizadores para mejorar la eficiencia del proceso (Matatov-Meytal y col, 1998), que disminuyen la presión y temperatura de operación (T = 120 – 250 ºC y P = 15 – 50 bar).

**Oxidación húmeda supercrítica (SWAO).-** Proceso de oxidación mediante oxígeno que ocurre a unas condiciones de presión y temperatura superiores al punto crítico del agua (P = 221 bar y T = 374 ºC), con ello se consigue eliminar las restricciones en los coeficientes de transferencia de materia al tener que pasar de una interfase gas-líquido, aumentando los niveles de éstos y consiguiendo de tal modo, aumentar la velocidad de oxidación.

2. Procesos de oxidación avanzada (AOP): Los procesos de oxidación avanzada (AOP), se definen como “procesos de tratamiento de aguas a presión y temperatura cercanas a las ambientales y que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidades suficientes para purificar el agua” (Glaze y col., 1987). Es decir, se trata de métodos que utilizan la alta capacidad oxidante de los radicales hidroxilo para degradar la materia orgánica, y que se diferencian entre sí en función de la

forma de generar dichos radicales. En la tabla 3, se resumen los distintos procesos de oxidación avanzada en función de los métodos para obtener los radicales hidroxilo, y diferenciándolos en procesos homogéneos y heterogéneos.

**Tabla 3: Procesos de oxidación avanzada**

| | PROCESOS HOMOGÉNEOS | REFERENCIA |
|---|---|---|
| **Sin aporte de energía** | Ozonización: | |
| | Ozonización en medio alcalino ($O_3/OH^-$) | Minhalma y col., 2006 |
| | Ozonización con peróxido de hidrógeno ($O_3/H_2O_2$) | Guittoneau y col., 1990 |
| | Peróxido de hidrógeno y catalizador: | |
| | Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}$) | Benitez y col., 2002 |
| **Con aporte de energía** | Energía procedente radiación ultravioleta (UV), (Fotooxidación): | |
| | Ozono y radiación ultravioleta ($O_3$/UV) | Beltrán y col.,1998 |
| | Peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ($H_2O_2$/UV) | Kitsiu y col., 2009 |
| | Ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ($O_3$/ $H_2O_2$/UV) | Kusic y col., 2006 |
| | Foto-Fenton ($Fe^{2+}$/ $H_2O_2$/UV) | Gromboni y col., 2007 |
| | Energía procedente de ultrasonidos (US): | |
| | Ozonización y ultrasonidos ($O_3$/US) | Abramov y col., 2006 |
| | Peróxido de hidrógeno y ultrasonidos ($H_2O_2$/US) | Voncina y col., 2003 |
| | Electroquímica: | |
| | Oxidación electroquímica | Rajkumar y col., 2007 |
| | Oxidación anódica | Jara y col., 2007 |
| | Electro-Fenton | Flox y col., 2006 |
| | **PROCESOS HETEROGÉNEOS** | |
| **Sin energía** | Ozonización catalítica: | |
| | ($O_3$/cat) | Legube y Leitner., 1999 |
| **Con aporte de energía** | Ozonización fotocatalítica, (Fotooxidación homogénea): | |
| | ($O_3/TiO_2$/UV), ($O_2/TiO_2$/UV), ($H_2O_2/TiO_2$/UV), ($H_2O_2$/Fe-cat/UV) | Yuan y col.,2007; |
| | Ultrasonidos con catalizador: | |
| | ($H_2O_2$/Fe-cat/US) | Molina y col., 2006 |
| | Oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno: | |
| | ($H_2O_2$/Fe-cat) | Melero y col., 2006 |

Como se ha comentado con anterioridad, la diferencia entre los distintos métodos de oxidación se basa en la forma de obtener los radicales hidroxilo, a continuación se detallan los distintos procesos:

**Ozonización.-** Puesto que el ozono es inestable en el agua y un gran agente oxidante, es capaz de reaccionar generando radicales libres, y como consecuencia degradar los contaminantes presentes en el agua. Conviene trabajar a valores de pH elevados, pues a esos valores la oxidación de contaminantes se produce mediante dos mecanismos. Una vía directa entre la reacción del ozono con la molécula contaminante y otra indirecta, mediante la cual los radicales hidroxilos actúan como oxidante. La principal desventaja del proceso son los elevados costes de generación de ozono y que los aniones carbonato y bicarbonato son inhibidores de los radicales hidroxilo generando radicales carbonato o bicarbonato.

La adición de peróxido de hidrógeno aumenta la eficacia del proceso generando más radicales hidroxilo según la reacción [1] (Hoigné, 1982), de esta manera se favorece la vía indirecta de oxidación (formación de radicales hidroxilo) pero se aumenta en exceso los costes al utilizar también peróxido de hidrógeno.

$$2O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2HO^{\bullet} + 3O_2 \qquad [1]$$

**Fotooxidación**.- Esta técnica de oxidación avanzada está caracterizada por un mecanismo de radicales libres iniciado por la interacción de fotones de muy alta energía con las moléculas químicas de la disolución con la presencia o no de catalizador. Los radicales pueden producirse fácilmente usando radiación ultravioleta que oxida el peróxido de hidrógeno u ozono (fotooxidación homogénea). La otra alternativa, consiste en realizar la oxidación sobre superficies de semiconductores (dioxido de titanio), mejorando la velocidad de generación de radicales libres y, a su vez la degradación (Gogate y col., 2004). Este proceso ha generado altas tasas de efectividad en la eliminación de contaminantes en el agua, pero los elevados costes de operación y la necesidad de que los compuestos a eliminar absorban en la zona del ultravioleta limitan mucho el proceso.

**Oxidación avanzada con ultrasonidos**.- El principal objetivo de la degradación de contaminantes mediante el uso de ultrasonidos, es la generación de burbujas de cavitación, es decir, es el fenómeno de formación, crecimiento, y posterior colapso de microburbujas que ocurren en un intervalo de tiempo pequeño liberando altas cantidades de energía a lo largo de toda la superficie (Gogate y col., 2004). La liberación de esta energía da lugar a la generación de radicales hidroxilo los cuáles degradarán los contaminantes. El proceso se puede favorecer incrementando la frecuencia de

los ultrasonidos e introduciendo moléculas con gran facilidad de formación de radicales como el ozono o el peróxido de hidrógeno. El principal inconveniente es el coste de formación de ultrasonidos.

**Métodos electroquímicos**.- Estos procesos utilizan la energía eléctrica para romper los enlaces entre las moléculas, se engloban dentro de los procesos de oxidación avanzada puesto que los electrones se transfieren al compuesto orgánico mediante radicales hidroxilo. Como en casos anteriores, el uso de energía eléctrica genera un elevado coste en el proceso.

**Proceso Fenton**.- Los sistemas de oxidación tipo Fenton han sido usados en el tratamiento de contaminantes orgánicos e inorgánicos de efluentes de diferentes industrias, tales como industrias químicas, agroquímicas y/o refinerías (Bautista y col., 2008). El proceso se basa en la formación de radiales libres (hidroxilo) mediante el uso de peróxido de hidrógeno y un sistema catalítico (generalmente sales de hierro). La formación de los radicales libres ocurre de la siguiente manera:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + OH^{-} \qquad [2]$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^{+} \qquad [3]$$

En la primera reacción [2], el ión ferroso inicia y cataliza la descomposición del peróxido de hidrógeno generando radicales hidroxilo. En la segunda [3], se produce la regeneración del catalizador mediante la reducción del hierro (III) a hierro (II). En el paso de la regeneración del catalizador se producen una serie de radicales intermedios tal y como se muestra a continuación, dando lugar a la mineralización de la materia orgánica.

$$RH + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O + R^{\bullet} \qquad [4]$$

$$H_2O + R^{\bullet} \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad [5]$$

Aunque el proceso de generación de radicales libres es muy eficiente se puede producir reacciones competitivas que afecten de manera negativa al proceso de oxidación consumiendo radicales hidroxilo, las posibles reacciones que se pueden producir son:

$$Fe^{2+} + HO^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + HO^{-} \qquad [6]$$

$$H_2O_2 + HO^{\bullet} \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \qquad [7]$$

El proceso puede llevarse a cabo a su vez, mediante la utilización de otros iones metálicos de transición de baja valencia, destacando especialmente Fe (III), Cu( II), Mn(II) o Co(II). (Melero y col., 2006).

El proceso Fenton tiene gran efectividad para la eliminación de olores y colores del agua, junto con aumentos de la biodegradabilidad. A su vez, el proceso está muy influenciado por la cantidad de agua oxigenada (relacionada con la cantidad de materia orgánica a eliminar), y por el pH (las condiciones óptimas son de 3 a 5), dado que valores básicos dan lugar a la transición del hierro a especies hidróxidas, las cuáles descomponen el peróxido de hidrógeno pero sin generar radicales libres. Las principales desventajas del método consisten en los costes derivados por el uso de peróxido de hidrógeno, el control del pH y en especial la necesidad de recuperar el catalizador. Por ello, este proceso está en competencia con la oxidación húmeda catalítica en presencia de peróxido de hidrógeno, también conocido como proceso Fenton heterogéneo.

**Oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno**.- Como se ha comentado, el proceso Fenton para el tratamiento de contaminantes orgánicos e inorgánicos para aguas residuales no biodegradables y/o tóxicas procedentes de industrias de diferentes naturaleza, es un proceso ya empleado a nivel industrial en los últimos años. Pero la necesidad de uso de sales férricas (catalizador) a concentraciones elevadas, muy por encima de los límites establecidos por la legislación, junto con la dificultad posterior de recuperación del hierro, ha tenido como consecuencia el desarrollo de catalizadores heterogéneos. La mayoría de los catalizadores Fenton, se han centrado en la incorporación de hierro sobre distintos soportes empleando diferentes métodos. De tal manera, el papel que juega el soporte del catalizador es fundamental para las propiedades finales del catalizador. Éste debe tener una elevada área superficial para facilitar una homogénea y elevada dispersión de las especies metálicas y una elevada estabilidad térmica, mecánica y química para evitar su desactivación.

De tal modo, el uso de un proceso de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno reduce en menor medida los costes de operación respecto a otros métodos de oxidación avanzada y evita la necesidad de recuperar el hierro disuelto en el proceso homogéneo, permitiendo modificar el diseño de las instalaciones convencionales basadas en un reactor de tanque agitado y varias etapas de

separación de las especies de hierro disueltas, por una única etapa de un reactor de lecho fijo catalítico, tal y como se refleja en la figura 5.

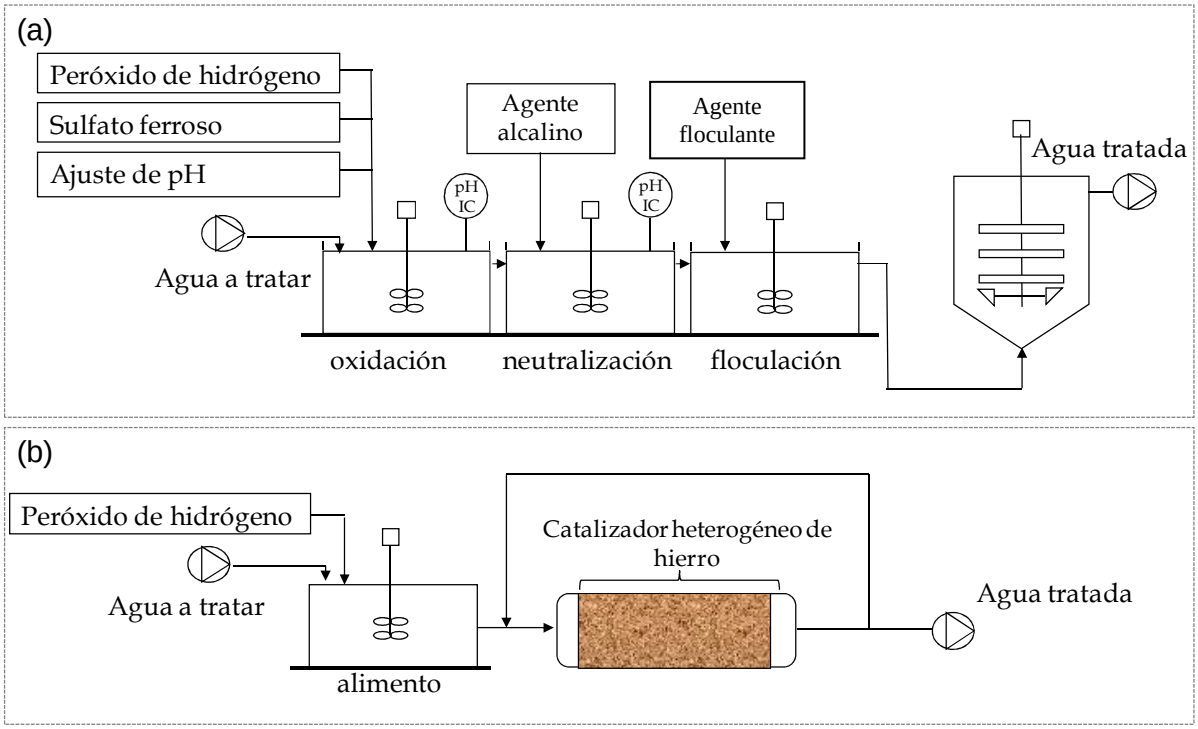


**Figura 5: Esquema de tratamiento del proceso Fenton: (a) homogéneo convencional, y (b) heterogéneo en reactor catalítico de lecho fijo.**

Entre los diferentes materiales probados destacan diferentes tipos de catalizadores de hierro u otros metales de transición como cobre o manganeso sobre materiales silíceos microporosos, zeolíticos, así como diferentes arcillas tanto naturales como modificadas por intercalación de pilares de óxidos metálicos entre su estructura laminar para mejorar sus propiedades catalíticas (Barrault y col., 2000[b]).

Zeolitas.- Son aluminosilicatos cristalinos microporosos hidratados basados en una red tridimensional de estructuras de $SiO_4$ y $AlO_4$. Los materiales zeolíticos presentan una porosidad bien definida, permitiendo controlar la difusión intercristalina de las especies. Tal es así, que la zeolita ZSM-5 se ha empleado como soporte de diferentes especies metálicas en el tratamiento de oxidación de agua (Fajerwerg y col., 2000).

Arcillas pilareadas.- El uso de arcillas pilareadas con incorporación de especies metálicas son una clase de sólidos bidimensionales que poseen átomos fuertemente ligados entre sí en dos direcciones del espacio formando láminas, los sólidos laminares poseen áreas superficiales elevadas, generalmente mayores que las zeolitas, habiendo demostrado elevadas degradaciones de fenol mediante procesos de oxidación húmeda catalítica (Barrault y col., 2000[b]). La introducción del metal

dentro de las arcillas se consigue por adición de una sal de hierro dentro de la solución pilareada y posterior calcinación.

Materiales mesoporosos.- Los materiales mesoporosos presentan diámetros de poro mayores (2 a 30 nm) a las zeolitas, destacando en aquellas reacciones donde las moléculas orgánicas no son capaces de introducirse en los canales microporosos de las zeolitas (Martin Hartman y col., 2010). El material SBA-15 es un claro ejemplo de los materiales mesoporosos con una ordenación hexagonal y con elevadas superficies específicas y volumen de poro, en torno a 700 $m^2$ /g y 1.0 $cm^3$/g respectivamente (Martin Hartman y col., 2010). Además, permiten incorporar heteroátomos en la superficie de los canales dentro de la estructura, proporcionando una gran estabilidad térmica y mecánica. De tal modo, los materiales mesoporosos destacan como un importante soporte de catalizadores en procesos de oxidación húmeda catalítica.

La mayoría de los trabajos de oxidación Fenton con peróxido de hidrógeno existentes en bibliografía, emplean catalizadores en polvo en reactores tipo tanque agitado donde el catalizador se dispersa en el agua a tratar. Sin embargo, la utilización de estos catalizadores en reactores catalíticos de lecho fijo requiere su aglomeración para evitar excesivas pérdidas de carga durante el tratamiento. Con objeto de utilizar los catalizadores en polvo sintetizados, los sistemas de extrusión se han empleado como método de compactación a nivel industrial para la obtención de materiales aglomerados. Este proceso consiste en dar forma a una pasta plástica, metálica o cerámica haciéndola pasar, por aplicación de presión, a través de una boquilla con diferentes geometrías en función de la forma deseada para el material aglomerado. Habiendo sido ya utilizado materiales extruidos tipo SBA-15 para el tratamiento de fenol y aguas residuales de origen farmacéutico (Martínez y col., 2007; Melero y col., 2009)

## 2.3 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE UNA INDUSTRIA AGROQUÍMICA

De los distintos sectores industriales, las industrias agroquímicas basadas en la fabricación de biocidas y pesticidas generan una serie de problemas medioambientales y de salud específicos, dado que una gran cantidad de los contaminantes que producen tienen una gran solubilidad en el medio acuático, entrando con gran facilidad en el ciclo del agua y haciendo que su propagación por el medioambiente sea extremadamente fácil. Además, estos compuestos pueden tener efectos crónicos, cancerígenos (Blair y col,. 1993), neurotóxicos (Tanner y Laangson, 1990), efectos en la reproducción (Hileman, 1994) y en el desarrollo de células especialmente en las primeras etapas de la vida (Gray y col, 1994).

Pero es un sector esencial tanto para la agricultura como para la economía del mundo, tal es así, que las ventas de pesticidas en 1990 en el mundo y Estados Unidos, superaron la cifra de 20 billones de dólares y 6 billones de dólares respectivamente (Chemical Week, 1990). Destinando el 80 % de esta producción al sector agrario para el control de insectos, bacterias, roedores y cualquier otro tipo de plaga. Por ello, y dado que los sistemas biológicos no son satisfactorios en la degradación del agua, pues generalmente ésta contiene especies tóxicas que inhiben a los microorganismos encargados de la oxidación biológica. Es necesario el uso de métodos de oxidación, los cuáles ya han sido estudiados para este propósito, incluyendo procesos de degradación fotoquímica (Andreozzi y col., 2003; Chelme-Ayala y col., 2010), procesos foto-Fenton (Kitsiou y col., 2009) y procesos Fenton (Benitez y col., 2002).

Por todo ello, el presente trabajo está centrado en la evaluación de los métodos fisicoquímicos y de oxidación avanzada más apropiados, para el tratamiento de un agua residual procedente de una industria agroquímica. Entre los métodos propuestos, destacan procesos de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno, coagulación-floculación con hasta 12 coagulantes y floculantes de diferente naturaleza y tratamientos térmicos, así como el acoplamiento de ambos tipos de procesos.

# 3 OBJETIVOS

El objetivo principal del presente trabajo de investigación, es el tratamiento de un agua residual procedente de una industria agroquímica, con el fin de reducir su elevada carga orgánica y aumentar su biodegradabilidad. Para ello, se evalúan diferentes alternativas con los siguientes objetivos específicos, tal y como se detalla a continuación:

- Estudio de diferentes pretratamientos, como coagulación-floculación, adsorción, procesos de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno y tratamientos térmicos.

- Optimización de las variables críticas en el proceso de coagulación-floculación, llevándose a cabo estudios de la concentración de coagulante y floculante, naturaleza de los mismos e influencia del pH del medio en el proceso de coagulación.

- Estudio de las condiciones óptimas, en cuanto a la concentración de peróxido de hidrógeno y temperatura de reacción, en el proceso de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno con un catalizador heterogéneo tipo $Fe_2O_3$/SBA-15.

- Selección del tratamiento o tratamientos más óptimos y rentables para el proceso de depuración. Tomando como criterio aquellos que proporcionan una mayor eliminación a un menor coste y permite su acoplamiento con procesos biológicos.

# 4 METODOLOGÍA

## 4.1 REACTIVOS

- Ácido Clorhídrico (HCl), 35 % v/v (Scharlau)
- Ácido Sulfúrico ($H_2SO_4$) (Scharlau)
- Amoniaco ($NH_3$), 32 % v/v (Scharlau)
- Bentonita (Bentonil, Gadorgel, Süd-Chemie)
- Bentonita (PolyCalu, CTECH EUROPE)
- Coagulante 100 % orgánico (8100)
- Coaulante 10 % orgánico (77127)
- Dicromato potásico ($K_2Cr_2O_7$), (ACROS ORGANICS)
- Disoluciones estándar para ICP de hierro, 1.000 mg/L (Scharlau)
- Hidróxido potásico (KOH), (Scharlau)
- Ioduro potásico (KI), (Aldrich)
- Metilcelulosa ($C_6H_7O_2(OH)_x(OCH_3)_y)_n$, (Aldrich)
- Molibdato amónico tetrahidratado ($(NH_4)_6(Mo_7O_{24})\cdot 4H_2O$), (Scharlau)
- Peróxido de hidrógeno ($H_2O_2$), 30 % p/p (Scharlau)
- Pluronic 123: óxido de polietileno-óxido de propileno-óxido de polietileno ($H(-OCH_2CH_2-)_x(-OCH(CH_3)-CH_2-)_y(-OCH_2CH_2-)_z$ H), (Aldrich)
- Poliacrilamida 5 % aniónica (8172)
- Poliacrilamida 10 % aniónica (77171)
- Poliacrilamida 3 % catiónica (9913)
- Poliacrilamida 40 % catiónica, (Aldrich)
- Poliacrilamida 80 % catiónica (77113)
- Policloruro de aluminio de alta basicidad (71213)
- Policloruro de aluminio con aminas cuaternarias (77134 y 71243)
- Sulfato de aluminio hexahidratado ($Al_2(SO_4)_3\cdot 6H_2O$), (Aldrich)
- Sulfato de mercurio ($HgSO_4$), (Scharlau)
- Sulfato de plata ($Ag_2SO_4$), (Scharlau)
- Tetraetilortosilicato (TEOS) ($C_8H_{20}O_4Si$), (Aldrich)
- Tiosulfato sódico pentahidratado ($Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O$), (Aldrich)
- Tricloruro de hierro hexahidratado ($FeCl_3\cdot 6H_2O$), (Aldrich)

## 4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE AGUAS RESIDUALES

El objetivo de la caracterización del agua residual cumple una doble función. En primer lugar, conocer los parámetros más característicos de ésta, para así determinar el tratamiento más efectivo. Y

por otro, analizar el agua tratada para estudiar los resultados conseguidos en los distintos procesos empleados. Las técnicas analíticas empleadas son las que se describen a continuación:

### 4.2.1 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO EN CARBONO ORGÁNICO TOTAL (COT)

El carbono orgánico total es un procedimiento que permite medir la materia orgánica carbonosa presente en el agua residual, para lo que se emplea un equipo Shimadzu TOC-V. Para su medida se toma un volumen conocido de muestra mediante una jeringa, y se le hace pasar a un horno a alta temperatura (680 ºC) en presencia de un catalizador de platino, oxidándose todo el carbono contenido en la muestra (CT) a $CO_2$. El dióxido de carbono generado es conducido hasta un analizador de infrarrojos no disperso que mide su contenido. El carbono inorgánico (CI), se mide inyectando sobre la muestra ácido clorhídrico 2 N y arrastrándolo mediante un gas portador (aire). En estas condiciones, el carbono inorgánico (carbonatos y bicarbonatos) es transformado en dióxido de carbono, que es medido por el analizador de infrarrojos. Por lo tanto, la medida de COT (carbono orgánico total) es la diferencia entre el carbono orgánico total (CT) y el carbono inorgánico (CI)

### 4.2.2 MEDIDA DE LA DEMADA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

Es la medida que determina mediante oxidantes químicos fuertes, la demanda teórica de oxígeno (cantidad de oxígeno consumido en mg/L para la oxidación de los componentes orgánicos e inorgánicos de un agua) necesaria para oxidar los constituyentes de un agua al potencial redox del oxidante que se utilice para realizar la técnica, normalmente dicromato o permanganato potásico.

El método más extendido y rápido es el del dicromato potásico ($K_2Cr_2O_7$). En esencia, consiste en añadir en exceso y en medio ácido (en presencia de $H_2SO_4$) dicromato que a una temperatura de 150 ºC da lugar a la siguiente reacción:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad [8]$$

A su vez, la materia orgánica se oxida dando lugar a dióxido de carbono y agua.

A la disolución, se le añade sulfato de plata ($Ag_2SO_4$) que actúa como catalizador y sulfato de mercurio ($HgSO_4$) que impide la interferencia del ión cloruro mediante precipitación de éste, tal y como se refleja en la reacción 9:

$$Hg^{2+} + 2Cl^- \rightarrow HgCl_2 \downarrow \qquad [9]$$

En el proceso de oxidación, el dicromato (color naranja) oxida la materia reduciéndose a $Cr^{3+}$ (color verde). En base a ello, se utilizó un fotómetro modelo Aqualytic que proporciona una relación

directa del oxígeno consumido en mg/L a partir del ión crómico formado. La longitud de onda que el fotómetro emite depende de la cantidad de DQO analizada, siendo 430 nm y 605 nm para los intervalos 0-150 mg $O_2$/L y 150-15000 mg $O_2$/L, respectivamente.

En el caso de las medidas tras el proceso de oxidación húmeda catalítica, estas presentan una concentración de peróxido de hidrógeno no despreciable. Por ello, a cada medida de DQO habrá que restarle la DQO debida al peróxido de hidrógeno, que se calcula a partir de la siguiente correlación (Kang y col., 1999):

$$\frac{[DQO]}{[H_2O_2]} = 0{,}4706 \quad [10]$$

De tal modo, el valor real de DQO de la materia orgánica del agua residual, se calcula tal y como se muestra en la ecuación 11.

$$[DQO] = [DQO]_m - 0{,}4706 \cdot [H_2O_2] \quad [11]$$

Siendo:

$[DQO]_m$: concentración de DQO medida en el fotómetro Aqualytic (mg/L)

$[H_2O_2]$: concentración de peróxido de hidrógeno remanente de la reacción de la muestra analizada y determinada por la valoración iodométrica (mg/L)

### 4.2.3 MEDIDA DE LA DEMANDA BIOLÓGICA DE OXÍGENO (DBO)

La oxidación biológica representa la cantidad de oxígeno (en mg/L) que los microorganismos necesitan para oxidar la materia biodegradable presente en el agua en un periodo de cinco días y a una temperatura constante de 20 ºC. Para que el ensayo sea efectivo es necesario disponer de microorganismos que sean capaces de realizar la oxidación, pero la falta de nutrientes en las aguas residuales industriales o su toxicidad hacen que no exista una población microbiana. Por ello, se inocula un licor mixto de microorganismos y sus correspondientes nutrientes. A su vez, para realizar esta prueba con rigor, se añade un inhibidor de la nitrificación. La muestra a tomar, dependerá del rango de DBO que se vaya a obtener, tal y como se muestra en la tabla 4.

**Tabla 4: Volumen de mezcla recomendado por el fabricante del equipo en función del rango de concentración de DBO**

| RANGO DBO (mg $O_2$/L) | VOLUMEN DE MUESTRA (mL) |
|---|---|
| 0-40 | 428 |
| 0-80 | 360 |
| 0-200 | 244 |
| 0-400 | 157 |
| 0-800 | 94 |
| 0-2000 | 56 |
| 0-4000 | 21,7 |

En este caso, el intervalo elegido es de 0 a 4000 mg de $O_2$/L. Por lo tanto, las muestras a preparar deben ser con un volumen muestra de 21,7 mL, a los que se añaden 10 mL de licor mixto de micoorganismos, junto con el inhibidor de la nitrificación, N-aliltiourea (ATH), y el hidróxido de potasio (permite la captación del $CO_2$ generado). La medida se llevó a cabo mediante el equipo OxiDirect, un respirómetro basado en un sistema cerrado formado por un conjunto de botellas con sus respectivos sensores de presión. Durante el tratamiento (este debe realizarse mediante agitación y temperatura constante T = 20 ºC) los microorganismos consumen oxígeno para la degradación de la materia dando lugar a $CO_2$ y agua. El $CO_2$ formado se capta mediante el hidróxido potásico añadido, lo que da lugar a que la presión del sistema disminuya. El equipo mide la disminución de esa pérdida de presión, la cual está directamente relacionada con la cantidad de oxígeno consumido.

### 4.2.4 MEDIDA DEL pH

El pH influye de forma significativa en los tratamientos de depuración del agua. A su vez, es un parámetro legislado y que se debe mantener en unos valores establecidos. Existen métodos colorimétricos o electrométricos para la determinación del pH, siendo los electrométricos los más usados y efectivos.

En este caso la medición del pH se realizó mediante un pH-metro Crisol Compact Triator, siendo necesaria la calibración previa del electrodo.

### 4.2.5 DETERMINACIÓN DE LOS SÓLIDOS TOTALES

Los sólidos totales volátiles y no volátiles contenidos en un agua residual, se determinan mediante gravimetría. El proceso consiste en coger un volumen conocido de muestra mediante un recipiente (cuyo peso en vacío es previamente conocido), y se produce la evaporación del líquido en una estufa a una temperatura de 110 ºC. Una vez evaporada y secada la muestra, se puede calcular la cantidad de sólidos totales mediante la diferencia de peso del recipiente.

### 4.2.6 MEDIDA DE LA TURBIDEZ

La determinación de la turbidez es un fiel reflejo de la calidad del agua, pues existe una relación entre la turbidez y las sustancias contaminantes que permanecen en suspensión. La turbidez se mide mediante un turbidímetro modelo Aqualytic, el cual hace pasar un haz de luz a través de la muestra, midiendo la luz reflejada por las partículas en un ángulo de 90º respecto a la radiación incidente, dando la medida en NTU (Unidades Nefolométricas de Turbidez).

### 4.2.7 CONCENTRACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO MEDIANTE VALORACIÓN IODOMÉTRICA REDOX

La iodometría redox es un análisis cuantitativo que determina la concentración de peróxidos (ROOH) presentes en el medio de reacción mediante una valoración por retroceso. En primer lugar se produce una oxidación del ión ioduro a yodo [12], dando lugar a la reducción de los peróxidos. Para después valorar el yodo formado con tiosulfato sódico [13].

$$\mathrm{ROOH} + 2\mathrm{I}^- + 2H^+ \rightarrow ROH + I_2 + H_2O \qquad [12]$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^- \qquad [13]$$

El procedimiento experimental se basa en tomar un volumen de muestra conocido (0,1 a 0,5 mL) de cada hora de reacción. Al cual se añaden 10 mL de $H_2SO_4$, 6 mL de KI y unas gotas de molibdato amónico (catalizador de la reacción). A continuación se produce la valoración de la mezcla con tiosulfato sódico, virando el color de la mezcla de un amarillo propio del $I_2$, a un incoloro al oxidarse a $I^-$. Permitiendo el cálculo de peróxido de hidrógeno mediante la siguiente ecuación.

$$[\mathrm{H}_2O_2](g/L) = \frac{V_{Na_2S_2O_3} \cdot M_{Na_2SO_3} \cdot PM_{H_2O_2}}{2 \cdot V_{MUESTRA}} \qquad [14]$$

Donde:

$\mathrm{V}_{\mathrm{Na_2S_2O_3}}$ : Volumen de tiosulfato gastado para la valoración (mL)

$\mathrm{M}_{\mathrm{Na_2SO_3}}$ : Molaridad del tiosulfato utilizado para la valoración (moles/L)

$\mathrm{PM}_{\mathrm{H_2O_2}}$ : Peso molecular del peróxido de hidrógeno (PM = 34 g/mol)

$V_{MUESTRA}$ : Volumen de muestra (mL)

### 4.2.8 ENSAYO ZAHN – WELLENS

El test Zahn–Wellens permite evaluar la biodegradabilidad de un agua residual, el método se basa en inocular a muestras conocidas de agua, microorganismos, estudiando la eliminación de carbono orgánico total (COT) que se produce en un periodo de 28 días. Para que la muestra sea considerada como biodegradable el porcentaje de eliminación de COT debe ser superior a un 70 % (Lapertot y col., 2006). Las muestras se toman de manera periódica (cada 2 ó 3 días). El procedimiento de toma de muestra se basa en coger cierto volumen mediante una jeringa, para ser centrifugada y filtrada mediante un filtro de 0,45 μm. Con ello se pretende separar de la muestra los microorganismos y así no interferir en la medida del carbono orgánico total, variable de referencia para evaluar la eficacia del proceso.

### 4.2.9 DETERMINACIÓN DE METALES MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA DE EMISIÓN ATÓMICA DE PLASMA ACOPLADO POR INDUCCIÓN (ICP-AES)

La concentración de metales y de hierro en concreto presente en las muestras de agua residual tratada, se determinaron mediante la técnica “ICP-AES” utilizando para ello un equipo Varian modelo Vista AX CCd Simultaneous ICP-AES. Esta técnica se basa en la medida de la radiación emitida cuando un átomo o ión pasa de un estado de excitación (producido por absorción de energía de una fuente caliente) a su estado fundamental. Esa cantidad de radiación emitida dependerá de la concentración de átomos o iones presentes en la muestra correspondiente, permitiendo de tal manera, obtener la cantidad de hierro lixiviado expresado en mg/L.

### 4.2.10 TÉCNICA DE ESPECTROFOMETRÍA UV-VISIBLE

La espectrofotometría UV-visible es una técnica analítica que permite determinar la concentración de un determinado compuesto en solución. La técnica se basa en que las moléculas pueden absorber energía luminosa en función de su estructura atómica, y que la cantidad absorbida depende de la concentración de estas especies. La medida, se llevó a cabo con un equipo Biochrom Libra S22, en el que se puede seleccionar la longitud de onda que pasa por la solución y medir la cantidad de luz absorbida por la misma. La medida se realizó emitiendo a las siguientes longitudes de onda (Rodrigues y col., 2008).

- 254 nm : permite determinar la cantidad de compuestos orgánicos alifáticos
- 280 nm.: permite determinar la cantidad de compuestos orgánicos aromáticos.
- 310 nm: permite determinar la cantidad de compuestos orgánicos aromáticos conjugados
- 500 nm : permite determinar las moléculas que absorben en visible.

### 4.2.11 ESTADO DE OXIDACIÓN MEDIO (AOS)

Con el objetivo de determinar el estado de oxidación medio presente en el agua, se correlacionan los parámetros de DQO y COT mediante la ecuación [15] (Mantzavinos y col., 2000):

$$AOS = 4 - \left(1{,}5 - \frac{DQO}{COT}\right) \qquad [15]$$

El valor del estado de oxidación medio puede ir desde un valor de -4 (cuando toda la materia orgánica se encuentra en forma de metano), hasta un valor de 4 (cuando la materia orgánica esta en forma de dióxido de carbono). Por lo que, un bajo AOS indica que el agua puede ser oxidada parcialmente a otros compuestos intermedios, mientras que un mayor valor, refleja un mayor grado de oxidación de los compuestos orgánicos y que una apreciable cantidad de carbono orgánico total todavía se encuentra presente en el agua residual, y que estos compuestos son bastantes resistentes al proceso de oxidación empleado (Contreras y col., 2003). Pero al tratarse de compuestos más oxigenados son más fácil biodegradables.

### 4.2.12 DETERMINACIÓN DE OTROS PARÁMETROS

Otros ensayos analíticos para la determinación de nitratos, nitritos, nitrógeno total y sulfatos se llevaron a cabo mediante colorimetría, utilizando un equipo Maxidirect como equipo colorímetro. El colorímetro es un equipo que se basa en el principio de absorción de la luz, permitiendo comparar dos disoluciones diferentes. Para determinar mediante Maxidirect los distintos parámetros medidos, éste incorpora una serie de “kits” para cada uno de los compuestos a determinar, con reactivos que interaccionan con la muestra a medir haciendo que ésta cambie de tonalidad. La medida entre la muestra inicial y tras el posterior cambio de tonalidad permite al equipo relacionar de manera directa la concentración de el parámetro medido.

## 4.3 PROCESO DE COAGULACIÓN – FLOCULACIÓN

Con el objetivo de reducir la materia coloidal presente en el agua residual suministrada por la empresa Agro Aragonesas, se realizó un estudio de las variables críticas del proceso de coagulación-floculación.

El sistema utilizado para llevar a cabo dicho proceso es el ensayo “Jar Test”. Este tipo de ensayo permite una gran aproximación a los procesos de coagulación – floculación a gran escala (Dentel, 1991) simulando de forma fiable las tres etapas principales de éste método: coagulación, floculación y sedimentación.

El dispositivo Jar Test utilizado (Fig. 6) consiste en un conjunto de 4 agitadores de palas, teniendo la particularidad de que giran de forma simultánea mediante un sistema de velocidad regulable y constante. Los cuales se pueden desplazar de forma vertical para poder extraer los vasos de una forma sencilla y rápida.

**Figura 6: Equipo Jar Test empleado en el proceso de coagulación- floculación.**

Para realizar los ensayos, en primer lugar se toman 4 muestras de 0,5 L del agua residual a tratar. A cada una de las muestras, se les añade una concentración conocida de coagulante, tras la que se produce una agitación de forma enérgica (150 rpm) durante 30 segundos. Tras ello, se introduce la dosis de floculante conocida y se vuelve a producir la agitación de la mezcla (muestra de agua, coagulante y floculante) a un menor número de revoluciones (75 rpm), durante 5 minutos. Finalizado el proceso de coagulación-floculación, se levantan los agitadores y se dejan decantar los flóculos durante 5 minutos. Por último, se realizan los ensayos analíticos oportunos para estimar el rendimiento conseguido en el proceso. En la tabla 5 se recogen los coagulantes y floculantes objetos de estudio.

**Tabla 5: Coagulantes y floculantes utilizados en el proceso de coagulación-floculación.**

| SUSTANCIA | NOMBRE COMERCIAL | NOMBRE EXPERIMENTAL |
|---|---|---|
| Coagulante 100 % orgánico | 8100 | A |
| Coaulante 10 % orgánico | 77127 | E |
| Policloruro de aluminio de alta basicidad | 71213 | D |
| Policloruro de aluminio con aminas cuaternarias | 77134 | B |
| Policloruro de aluminio con aminas cuaternarias | 71243 | C |
| Sulfato de aluminio hexahidratado | $Al_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ | H |
| Tricloruro de hierro hexahidratado | $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ | G |
| Poliacrilamida 5 % aniónica | 8172 | I |
| Poliacrilamida 10 % aniónica | 77171 | J |
| Poliacrilamida 3 % catiónica | 9913 | L |
| Poliacrilamida 40 % catiónica | - | M |
| Poliacrilamida 80 % catiónica | 77113 | K |

## 4.4 PROCESO DE OXIDACIÓN HÚMEDA CATALÍTICA

En el presente proyecto, se realizó un estudio de la reacción de oxidación húmeda catalítica en presencia de peróxido de hidrógeno, para la degradación de un agua residual procedente de una industria agroquímica, utilizando un catalizador heterogéneo tipo $Fe_2O_3$/SBA-15.

### 4.4.1 SÍNTESIS DEL CATALIZADOR HETEROGÉNEO $Fe_2O_3$/SBA-15

La síntesis del material mesoestructurado funcionalizado con hierro ($Fe_2O_3$/SBA-15) lleva implícito una serie de etapas que se detallan a continuación (Melero y col., 2007):

1) En un matraz de fondo redondo se añaden 20 gramos de Pluronic 123 (copolímero de etileno y propileno) y 850 mL de HCl 1,9 N. La mezcla se mantiene en agitación suave (60 rpm) y temperatura ambiente. En esta primera etapa, el Pluronic, promueve la formación de micelas en medio ácido, dando lugar a la formación de la estructura mesoporosa tipo SBA-15.

2) Disuelto el copolímero, la mezcla se calienta hasta 40 ºC mediante un baño de agua caliente termostatizado, y se aumenta la agitación hasta 100 rpm. A la vez, se disuelven 16,1 gramos de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (la fuente de hierro) en 100 gramos de HCl 1,9 N.

3) Una vez que la mezcla ácida de copolímero (Pluronic y HCl) alcanza los 40 ºC, se dejan transcurrir 30 minutos, tras los cuales se añade la disolución ácida que contiene la fuente de hierro.

4) El sistema se deja en agitación durante 30 minutos. Posteriormente se añaden 43 gramos de la fuente de sílice (TEOS), pasando a una agitación vigorosa (300 rpm) durante 20 horas manteniendo la temperatura en 40 ºC para la hidrólisis del TEOS.

5) Transcurrido el tiempo, se ajusta el pH hasta un valor de 3,5 utilizando para tal efecto un valorador automático que adiciona $NH_3$. El aumento del pH tiene como objetivo la formación de oxo-hidróxidos de hierro (III) insolubles que precipitan sobre el soporte.

6) Una vez ajustado el pH, se produce un envejecimiento hidrotérmico en autoclave durante un periodo de 24 horas y a una temperatura de 110 ºC. Con ello, se origina una condensación estructural del material silíceo, dando lugar a materiales con una mayor resistencia química, térmica y mecánica.

7) Finalizado el proceso de envejecimiento hidrotérmico, se produce la filtración a vacío de la mezcla, con la cual se recupera el sólido.

8) Por último, se realiza una calcinación en mufla Carbolite CWF/1100 a 550 ºC durante 5 horas en aire, utilizando una rampa de calentamiento tal y como se muestra en la figura 7. Con ello, se consigue la eliminación del surfactante favoreciendo la cristalización y oxidación de los óxidos de hierro.

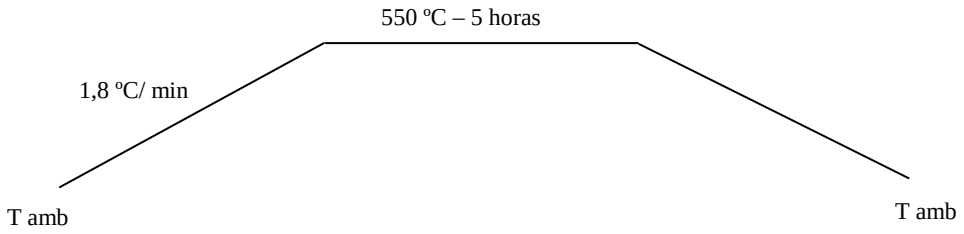


**Figura 7: Rampa de temperaturas utilizada en mufla para eliminación surfactante.**

### 4.4.2 AGLOMERADO Y CONFORMADO POR EXTRUSIÓN DEL MATERIAL MESOESTRUCTURADO $Fe_2O_3$/SBA-15

El material mesoestructurado sintetizado, tiene como función ser utilizado en un proceso de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno en un reactor de lecho fijo. Pero éste se encuentra en forma de polvo, por ello, para evitar una gran pérdida de carga en el lecho catalítico es necesario aumentar el tamaño de partícula. Para tal efecto, se realizó un proceso de conformado mediante extrusión. Las etapas a seguir son las siguientes:

1) En un recipiente se mezclan, el aglomerante inorgánico (bentonita) orgánico (metilicelulosa), y el catalizador. La adición de los aglomerantes tiene como objetivo aportar plasticidad y lubricidad a la pasta. Los porcentajes en peso de los aglomerantes a utilizar en función de la cantidad de catalizador se detallan en la tabla 6 (Martínez y col, 2007).

**Tabla 6: Porcentajes en peso de los materiales en la formación de la pasta.**

| % CATALIZADOR (P/P) | % BENTONITA (P/P) | % METILCELULOSA (P/P)* |
|---|---|---|
| 75 | 25 | 10 |

*Respecto a la mezcla total de catalizador y bentonita

2) Una vez conseguida una buena homogenización de la mezcla, se le añade agua mili-Q hasta obtener una pasta completamente plástica para poder ser sometida sin problemas al proceso de

extrusión. La cantidad de agua es una variable crítica para evitar que el material no sufra roturas ni grietas. Formada la pasta, se envuelve en plástico durante un día, para así evitar pérdida de agua, y conseguir una distribución homogénea de todos los componentes.

3) Transcurrido este tiempo, se amasa la mezcla y se lleva a cabo el proceso de extrusión empleando una extrusora, constituida por un depósito cilíndrico con un pequeño orificio por donde sale el material extruido al someterlo a la fuerza de impulsión de un pistón.

4) Finalizado el proceso de extrusión, los extruidos de catalizador resultantes se cortan en partículas de aproximadamente 2 mm.

5) Por último, se somete al catalizador extruido y cortado a una calcinación, empleando una mufla Carbolite CWF/1100, con el objetivo de eliminar el aglomerante orgánico (metilcelulosa) e incrementar la resistencia mecánica. El programa de calcinación utilizado es el que se muestra en la figura 8.

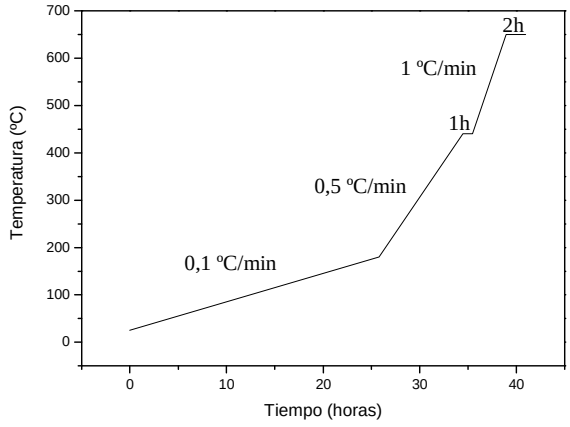


**Figura 8: Programa de calcinación**

Una vez realizadas todas las etapas del proceso de síntesis y de aglomerado, el catalizador resultante para el proceso de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno, es tal y como muestra la figura 9.

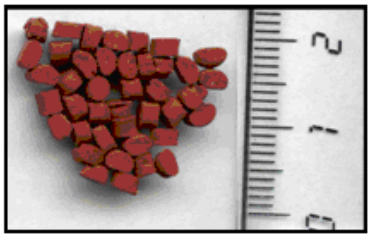

**Figura 9: Catalizador $Fe_2O_3$/SBA-15 aglomerado y extruido.**

El catalizador aquí propuesto, tiene las siguientes características; En la figura 10 se muestra la caracterización del catalizador $Fe_2O_3$/SBA-15 tanto en polvo como extruido. En el difractograma de bajo ángulo (figura 10 (a)) se aprecia como el material SBA-15 mantiene sus tres difracciones características con estructura hexagonal correspondiente a los planos 100, 110 y 200 tanto en el material aglomerado como del material en polvo. Por lo que, el proceso de extrusión no modifica el ordenamiento mesoscópico del material SBA-15. En el difractograma de alto ángulo (figura 10 (b)), se muestra las difracciones características de la hematita (x), que es la fase activa del catalizador, constituido por los óxidos de hierro formados tras su calcinación.

En la figura 10 (c), se muestran las isotermas de adsorción / desorción de $N_2$ a 77 K, éstas presentan una forma tipo IV (según la clasificación de la IUPAC) con ciclo de histéresis H1, típica de los materiales mesoporosos. Observándose como la superficie específica del material extruido (264 $m^2/g$) ha disminuido de forma considerable respecto al material en polvo (475 $m^2/g$) debido al proceso de sinterización ocurrido durante la calcinación del material extruido. Por último, en la figura 10 (d), se observa la estrecha distribución de poro centrada en un valor aproximado de 8,4 nm.

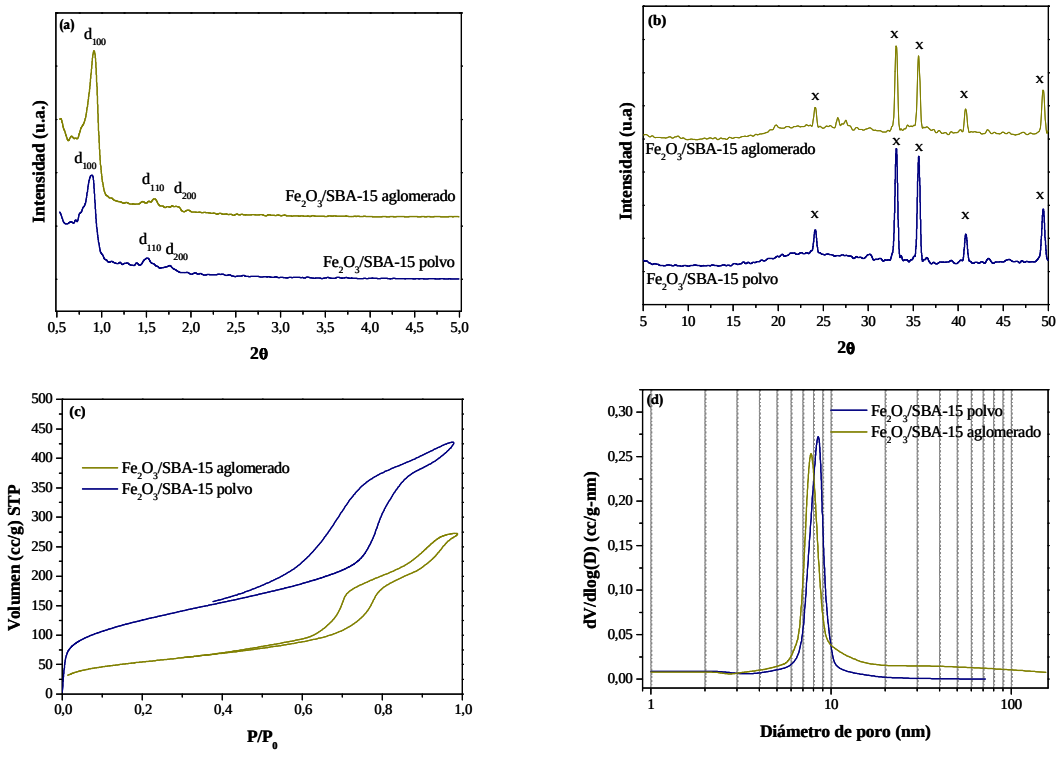


**Figura 10: Caracterización del catalizador mesoestructurado $Fe_2O_3$/SBA-15 en polvo y aglomerado. (a) Espectro de DRX a bajo ángulo, (b) Espectro de DRX a alto ángulo, (c) Isotermas de adsorción/desorción de $N_2$ a 77 K y (d) Distribución de tamaños de poro en el rango de los mesoporosos.**

### 4.4.3 INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

El proceso de oxidación húmeda catalítica se ha llevado a cabo en la instalación mostrada en la figura 11.

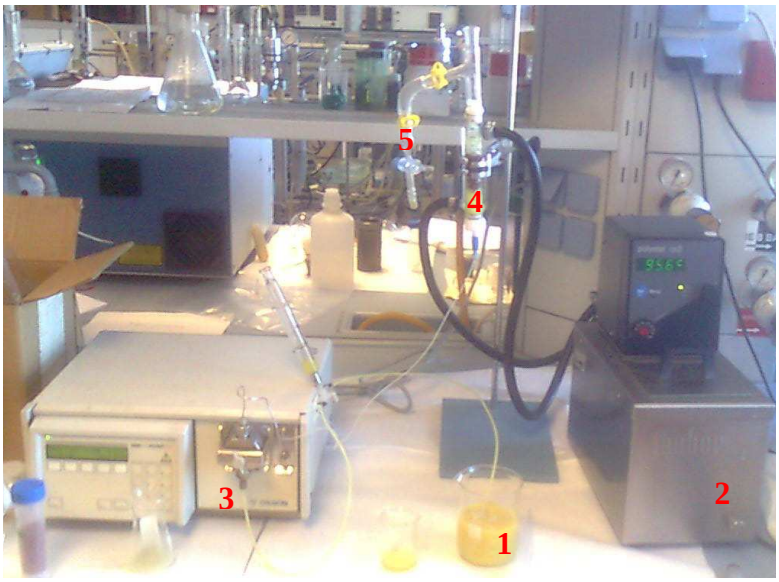


**Figura 11: Instalación completa del proceso de oxidación húmeda catalítica**

El sistema está constituido por los componentes que se detallan a continuación, en función de los números que se muestran en la figura 11.

1) Vaso de alimentación del agua residual (1).

2) Baño de silicona HUBER con control de la temperatura. Su función es la de hacer circular por la camisa exterior del reactor, la silicona a la temperatura necesaria para que el lecho catalítico se encuentre a la temperatura de operación (2).

3) Bomba HPLC Gilson 307, para la impulsión de líquidos en el intervalo de caudales de 0,0001 a 10 mL/min (3).

4) Lecho catalítico de $Fe_2O_3$/SBA-15 (4).

5) Depósito de los productos de reacción (5).

**Figura 12: Detalle del lecho catalítico.**

### 4.4.4 PROCEDIMIENTO DE REACCIÓN

El procedimiento utilizado para llevar a cabo los ensayos de oxidación húmeda catalítica se detalla a continuación:

Carga del catalizador.- En los ensayos realizados se utilizó una masa de catalizador de 2,9 gramos, éste debe situarse en el centro del lecho, para lo que se utilizan perlas de vidrio en la zona superior e inferior.

Preparación de la disolución alimento.- La disolución alimento está constituida por el agua residual a tratar junto con el peróxido de hidrógeno (30 % de pureza) necesario para la oxidación de la materia orgánica. A tal efecto, se realizó un estudio con distintas cantidades de peróxido de hidrógeno. El agua residual a tratar procede de la obtenida del proceso de coagulación-floculación, o bien, del efluente directo suministrado por la industria agroquímica.

Temperatura de operación.- La temperatura de operación se establece mediante los controles disponibles en el baño de silicona. La temperatura de trabajo también fue objeto de estudio, haciendo variar la temperatura de la corriente de salida del lecho catalítico desde 40 a 80 ºC.

Alimentación.- La alimentación al reactor se llevaba a cabo mediante la bomba HPLC, utilizando los controles de ésta para establecer el caudal de alimento. En todos los casos, el caudal se fijó en 0,25 mL/min. Dando un tiempo de residencia de 11,6 minutos en el lecho catalítico.

Toma de muestra.- A intervalos de una hora, se disponía de un vial para la recogida del agua residual efluente, que es lo que se analizaba según los métodos descritos en el apartado 3.1 de la presente memoria.

# 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se abordan y analizan los resultados obtenidos experimentalmente en el tratamiento de un agua residual procedente de una industria agroquímica. En primer lugar, se caracterizó el agua residual con el objetivo de evaluar los posibles procesos que podrían resultar más adecuados para su tratamiento.

**Tabla 7: Caracterización del agua residual procedente de la industria agroquímica.**

| | UNIDADES | LÍMITES DE VERTIDO | SIN FILTRAR | FILTRADA |
|---|---|---|---|---|
| **Valores máximos instantáneos** | | | | |
| **pH** | **unid. de pH** | **6-10** | 5,48 ± 0,17 | 5,53 ± 0,12 |
| **$DBO_5$** | **mg/L** | **1000** | 4640 ± 480 | 3681 ± 1125 |
| **DQO** | **mg/L** | **1750** | 25960 ± 340 | 25800 ± 2000 |
| **Conductividad** | **µS/cm2** | **7500** | 4260 ± 130 | 4420 ± 370 |
| **Sulfatos** | **mg/L** | **1000** | < L.D. | < L.D. |
| **METALES Y SUS COMPUESTOS** | | | | |
| **Aluminio** | **mg/L** | **20** | | 3,09 ± 0,55 |
| **Arsénico** | **mg/L** | **1** | | < L.D. |
| **Bario** | **mg/L** | **20** | | 0,02 ± 0 |
| **Boro** | **mg/L** | **3** | | 0,27 ± 0,08 |
| **Cadmio** | **mg/L** | **0,5** | | < L.D. |
| **Cobre** | **mg/L** | **3** | | 0,61 ± 0,16 |
| **Cromo total** | **mg/L** | **3** | | 0,14 ± 0,01 |
| **Estaño** | **mg/L** | **2** | | < L.D. |
| **Hierro** | **mg/L** | **10** | | 0,10 ± 0,01 |
| **Manganeso** | **mg/L** | **2** | | 0,38 ± 0,01 |
| **Mercurio** | **mg/L** | **0,1** | | < L.D. |
| **Níquel** | **mg/L** | **5** | | 0,29 ± 0,25 |
| **Plata** | **mg/L** | **1** | | < L.D. |
| **Plomo** | **mg/L** | **1** | | < L.D. |
| **Selenio** | **mg/L** | **1** | | < L.D. |
| **Zinc** | **mg/L** | **3** | | 1,28 ± 0,06 |
| **SUSTANCIAS QUE CONTRIBUYEN A LA EUTROFIZACIÓN** | | | | |
| **Nitrógeno total** | **mg N/L** | **125** | 785 ± 21 | 680 ± 85 |
| **OTROS PARÁMETROS** | | | | |
| **DBO/DQO** | **-** | **-** | 0,18 ± 0,02 | 0,14 ± 0,05 |
| **Sólidos totales** | **mg/L** | **-** | 7246 ± 350 | 7176 ± 360 |
| **Salinidad** | **g/L** | **-** | 1,85 ± 0,07 | 1,90 ± 0,07 |
| **Carbono Orgánico Total (COT)** | **mg/L** | **-** | 6580 ± 1620 | 6370 ± 880 |
| **Carbono Inorgánico** | **mg/L** | **-** | 28,1 ± 1,7 | 26,9 ± 3,3 |
| **Turbidez** | **NTU** | **-** | 232 ± 47 | 201,5 ± 3,5 |
| **$NO_2^-$** | **mg/L** | **-** | 0,13 ± 0,01 | 0,08 ± 0,01 |
| **$NO_3^-$** | **mg/L** | **-** | 9,7 ± 0,7 | 9,6 ± 0,6 |

Como se observa, el agua presenta valores superiores a los permitidos en la legislación vigente, ley 10/1993, de 26 de octubre de la Comunidad Autónoma de Madrid, en cuanto a $DBO_5$, DQO y nitrógeno total. Por tanto, es necesario un tratamiento de depuración para cumplir con lo que dicta la ley. Junto con la caracterización, se llevó a cabo un ensayo de biodegradabilidad Zahn – Wellens (Figura 13), para estimar la posibilidad de la aplicación directa de un tratamiento de depuración biológico.

Como se ha comentado en el procedimiento experimental, los ensayos Zahn-Wellens se realizan con objeto de conocer la biodegradabilidad del agua residual. Para lo cual se inocula una cierta cantidad de biomasa al agua objeto de estudio, y se deja que esta biomasa actúe durante un tiempo de 28 días, cogiendo muestras del agua residual para ver la degradación y comparándolo con un control biodegradable, en este caso, sacarosa según se muestra en la figura 13.

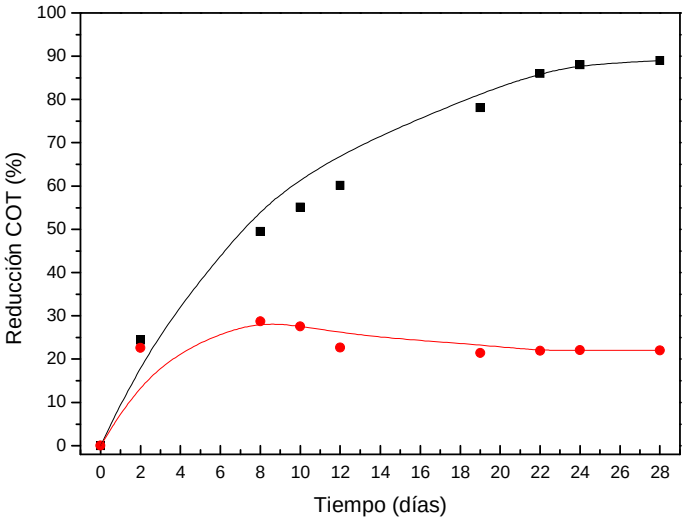


**Figura 13: Ensayo Zahn-Wellens del agua procedente de la industria agroquímica y de un control; -■-Conversión del control, -●- Conversión del agua**

A la vista de los resultados obtenidos en el ensayo Zahn-Wellens, se puede concluir que el agua procedente de la industria agroquímica presenta una biodegradación extremadamente baja, muy inferior al límite del 70 % (Lapertot y col., 2006), aceptado para estimar que el agua es biodegradable. De igual manera, la relación DBO/DQO es otro de los parámetros utilizados para determinar la biodegradabilidad del agua, teniendo que obtener un valor superior a 0,3 (Badawy y col., 2006) para considerar que el agua es biodegradable, en el caso concreto del agua objeto de estudio el resultado fue de 0,14. De tal manera, queda desechada la posibilidad de utilizar un tratamiento biológico directo para su depuración, siendo necesario, por tanto, otros tratamientos para disminuir la elevada carga orgánica del agua residual.

## 5.1 PRETRATAMIENTO DEL AGUA RESIDUAL

### 5.1.1 PRETRATAMIENTO FENTON/TÉRMICO

Dada la elevada carga orgánica del agua residual, en este proyecto se decidió empezar con un tratamiento de oxidación avanzada con peróxido de hidrógeno con el fin de reducir dicha carga orgánica, dado los buenos resultados que se han conseguido con anterioridad en la degradación de

aguas fenólicas y aguas residuales de origen farmacéutico (Martínez y col., 2007; Melero y col., 2009). Las condiciones de operación se seleccionaron según dichos estudios anteriores, utilizando el mismo sistema catalítico. Dichas condiciones fueron a una temperatura de 80 ºC, un caudal de 0,25 mL/h y una cantidad de 1,4 gramos de peróxido de hidrógeno por gramo de COT, que se corresponde con un cuarto de la cantidad estequiométrica. La concentración de peróxido de hidrógeno necesaria en un proceso de oxidación tipo Fenton se puede determinar de forma teórica según la reacción 16, a partir de la cantidad de carbono orgánico total (COT) presente en el agua residual.

$$C + 2H_2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \quad [16]$$

Como se observa en la anterior reacción, la relación molar entre el peróxido de hidrógeno y el carbono es igual a 2, o 5,6 si lo expresamos en términos de masa. De modo que, el peróxido de hidrógeno teórico necesario para completar la degradación, será 5,6 veces la cantidad másica de carbono orgánico total presente en el agua residual. A su vez, como medida de comparación, se realizó un proceso térmico a la misma temperatura y utilizando el mismo sistema de reacción que en el caso del proceso Fenton. Los resultados obtenidos, son los que se muestran en la figura 14. En base de los resultados obtenidos, se aprecia como el tratamiento Fenton es más efectivo que el proceso térmico, dado que en el proceso Fenton se combina la degradación producida tanto por la reacción Fenton como la producida por el efecto térmico.

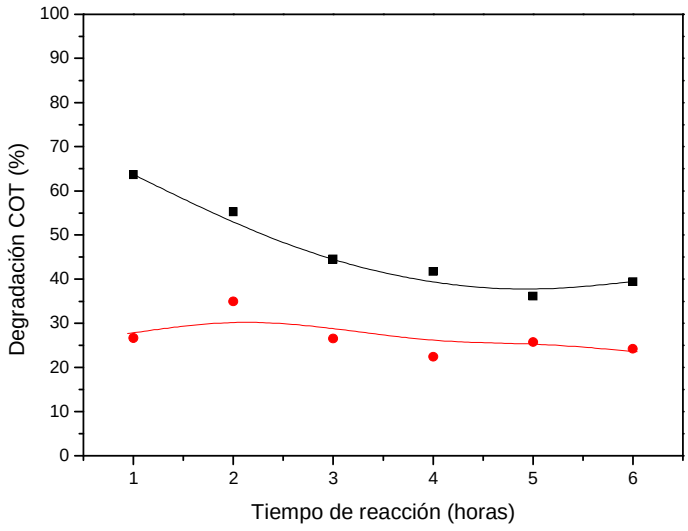


**Figura 14: Estudio de la relación entre el proceso Fenton y el efecto térmico; -■-Conversión proceso Fenton, -●- Conversión efecto térmico.**

Un análisis de los parámetros más significativos una vez alcanzado el estado estacionario, se muestra en la tabla 8. Como se aprecia, ambos tratamientos presentan valores más bajos en las distintas medidas tomadas respecto el agua inicial, haciendo que las características del agua residual mejoren en ambos procesos. El tratamiento Fenton presenta unos valores de degradación de contaminantes mejores en este caso que el tratamiento térmico, alcanzando degradaciones de DQO en torno al 60 %, así como un porcentaje de degradación de COT del 40 %. Teniendo a su vez, una gran eficiencia en el uso de peróxido de hidrógeno (η) parámetro que permite estimar el aprovechamiento en el uso del agente oxidante, junto con un estado de oxidación medio más alto, reflejando una mayor oxidación del agua. De igual manera, las medidas de la absorbancia reflejan de manera indirecta la reducción de compuestos orgánicos alifáticos, aromáticos y anillos aromáticos conjugados. El hecho de que el proceso Fenton presente unos valores de degradación superiores al tratamiento térmico, se debe como se ha comentado anteriormente, a que el tratamiento Fenton tiene a su vez acoplado un tratamiento térmico, siendo por lo tanto, la suma del efecto térmico más el producido mediante las reacciones de oxidación llevadas a cabo por los radicales hidroxilo generados a partir del peróxido de hidrógeno.

**Tabla 8: Resultados obtenidos en el estudio de un pretratamiento Fenton y térmico para el agua una vez alcanzado el estado estacionario.**

| | pH | X TOC (%) | X H2O2 (%) | η | DQO (ppm) | X DQO (%) | AOS | Fe lixiviado (ppm) | Absorbancia 254nm | Absorbancia 280 nm | Absorbancia 310 nm | Absorbancia 500 nm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| AGUA INICIAL | 5,5 | - | - | - | 25800 | - | -2,07 | - | 7,14 | 7,17 | 6,96 | 5,33 |
| EFECTO TERMICO | 4,6 | 24 | - | - | 16660 | 35 | -1,17 | - | 6,89 | 5,55 | 5,52 | 3,17 |
| REACCION FENTON | 4 | 39 | 49 | 6,93 | 10048 | 61 | 0,11 | 0,1 | 4,31 | 5,33 | 4,82 | 3,12 |

A su vez, se procedió a realizar un ensayo Zahn-Wellens con el objetivo de estudiar el aumento de la biodegradabilidad tras haber aplicado ambos tratamientos. De los resultados mostrados en la figura 15, se aprecia como la biodegradabilidad tanto en el tratamiento térmico como en el proceso Fenton son muy similares, siendo algo superior en el caso del proceso Fenton, como queda reflejado en el valor del AOS. El hecho de que la biodegradabilidad sea semejante, pese a que como se ha visto en la figura 14, el proceso Fenton tiene una mayor degradación de COT, se explica mediante la presencia de peróxido de hidrógeno residual, dado que el peróxido de hidrógeno es nocivo para una gran cantidad de microorganismos (Gogate y Pandit, 2004). Aún así, pese a que la biodegradabilidad ha aumentado de manera considerable respecto al agua inicial, no llega ha alcanzar el porcentaje de degradación necesario, como para considerar que el agua puede ser acoplada a un tratamiento biológico.

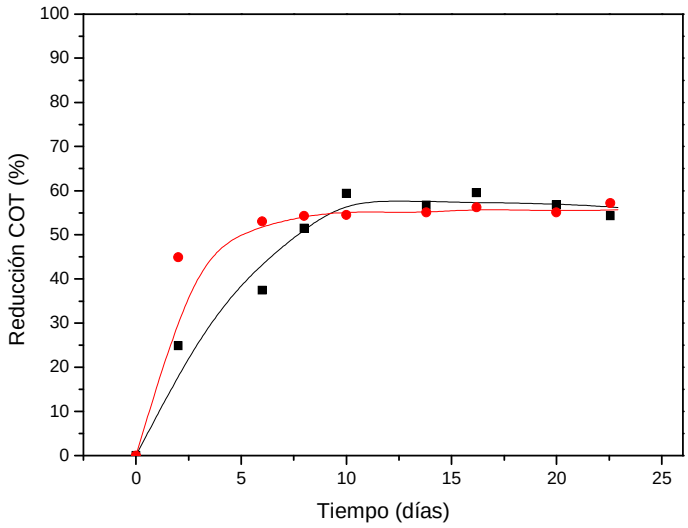


**Figura 15: Ensayo Zahn-Wellens en el estudio de la relación entre el proceso Fenton y el efecto térmico; -■-Conversión proceso Fenton, -●- Conversión efecto térmico.**

### 5.1.2 TRATAMIENTO FISICO QUÍMICO DE COAGULACIÓN –FLOCULACIÓN

Como se ha comentado en la introducción, el proceso de coagulación – floculación se basa en la desestabilización, agregación y posterior decantación de las partículas coloidales presentes en el agua residual mediante la adición de sustancias coagulantes de tipo inorgánico (generalmente sales de aluminio o de hierro), las cuales desestabilizan la materia coloidal por un aumento en la disolución de la concentración de contraiones y/o por la formación de hidróxidos metálicos que se adsorben sobre las partículas coloidales hasta la formación de un precipitado (Weber, 1979). En este proceso, influyen una serie de variables que son necesarias optimizar para conseguir el máximo rendimiento, como son la dosis de agente coagulante y floculante, el tipo de coagulante y floculante y el pH, los cuales se presentan a continuación.

- **Optimización de la dosis de coagulante – floculante**

La dosis de coagulante y floculante influye de manera significativa en el proceso de coagulación-floculación, pues es necesario que los iones metálicos adicionados como coagulantes, excedan el límite de solubilidad de sus hidróxidos metálicos, y así, proceder a la desestabilización de las partículas coloidales (Rebhun y Lurie, 1993). En la figura 16, se muestra el estudio llevado a cabo para determinar la concentración de coagulante y floculante óptima. En primer lugar, se realizó un estudio de la concentración óptima de coagulante sin floculante, variando la concentración del mismo ($Al_2(SO_4)_3$) de 100 a 6.000 ppm y estudiando la reducción sufrida en términos de carbono orgánico

total para cada dosis de coagulante (Figura 16 (a)). A continuación, una vez seleccionada la dosis óptima de coagulante, se llevó a cabo el estudio de la concentración óptima de floculante, variando la concentración de 10 a 125 ppm de poliacrilamida al 40 % catiónica, estudiando para cada caso la reducción conseguida. (Figura 16 (b)).

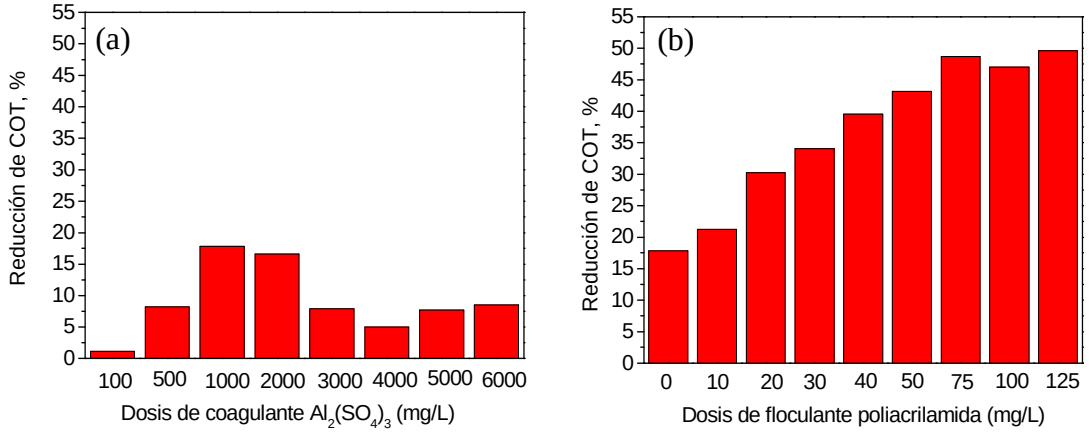


**Figura 16: Estudio del efecto de la dosis de coagulante (a) y floculante (b) en el proceso de coagulación y floculación.**

El hecho de usar sales de aluminio como coagulantes, se debe principalmente a razones económicas, en especial el sulfato de aluminio, ya que es uno de los coagulantes más económicos que existe en el mercado. La acción coagulante de esta sal, se debe a la hidrólisis que sigue a su disolución, sin llevar inmediatamente a la formación del hidróxido. Los compuestos intermedios de aluminio, complejos hidróxidos-aluminosos, aportan las cargas necesarias para la desestabilización coloidal, permitiendo la captación de los coloides y su posterior decantación.

Como se observa en la figura 16 (a), un aumento de la dosis de coagulante produce una mayor eliminación de COT, es decir, la desestabilización de las partículas coloidales aumenta según se incrementa la concentración, hasta que alcanza el valor óptimo de 1.000 ppm. A partir de ahí, se produce una disminución en la eliminación de COT, para volver a aumentar a partir de concentraciones superiores a 4.000 ppm. En la figura 17, se representan cuatro curvas cada una de ellas con una concentración de materia coloidal diferente ($S_1 < S_2 < S_3 < S_4$). A su vez, cada curva está dividida en cuatro zonas de dosificación creciente (zona 1 < zona 2 < zona 3 < zona 4). La zona 1, corresponde a concentraciones de coagulante bajas, es decir, se ha añadido insuficiente coagulante para producir la desestabilización. Un aumento de la concentración de coagulante (zona 2), produce un incremento de la desestabilización y con ello, la agregación y disminución de las partículas coloidales. Un aumento mayor de la dosificación puede reestabilizar las dispersiones en algunos niveles de pH (zona 3), al darse un mecanismo de desestabilización diferente. Por último, la zona 4 representa un grado de sobresaturación suficiente como para producir una agregación rápida de las partículas coloidales. En el caso concreto del agua residual objeto de estudio, la tendencia de la gráfica obtenida

(figura 16 (a)) hace concluir que ésta se podría asociar a una concentración coloidal tipo $S_3$, en la que la concentración de la materia coloidal presente en el agua residual es elevada, existiendo un primer máximo de reducción de COT para 1.000 ppm de coagulante, para luego disminuir debido a la reestabilización de las partículas coloidales, y posteriormente, aumentar la reducción de COT a partir de 5.000 ppm de coagulante. Según los resultados obtenidos, se determina que la concentración óptima de coagulante a añadir debe ser de 1.000 ppm, pues es a la concentración donde más reducción de COT se produce (18 %).

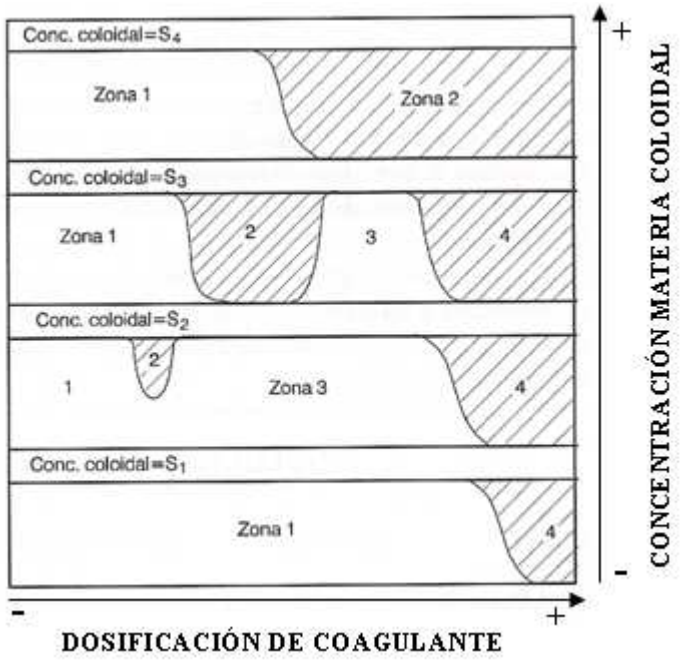


**Figura 17: Curvas de degradación observadas en los fenómenos de coagulación (Tratamiento físico-químico de aguas residuales COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN; Aguilar y col).**

Una vez fijada la concentración de coagulante óptima, se procede a añadir dosis crecientes de poliacrilamida, tal y como se muestra en la figura 16 (b). La adición de polímeros orgánicos, como puede ser la poliacrilamida, tiene como objetivo la adsorción de los radicales activos de la cadena de polímero sobre las partículas, creándose una modificación del estado de superficie de aquéllas, produciéndose su aglomeración en forma de flóculos. Como se puede observar en la gráfica, a medida que aumenta la concentración de poliacrilamida se produce una mayor eliminación de COT, debido a que hay una mayor cantidad de polímero en disolución que se asocia con las partículas desestabilizadas por el coagulante, dando lugar a un mayor número de flóculos y con ello, favoreciendo la sedimentación de las partículas coloidales, tal y como ocurre en la reacción 2 y 3 de la figura 4, mostrada en la introducción de la presente memoria. Pero, como se aprecia en el estudio de floculación realizado, a partir de una dosificación de 75 ppm de floculante se produce una estabilización, manteniéndose la reducción de COT conseguida en valores constantes, por ello, la dosis óptima de floculante se fija en 75 ppm.

- **Estudio de diferentes coagulantes y floculantes**

Otra variable estudiada dentro del proceso de coagulación y floculación es el tipo de coagulante y floculante utilizado, pues no todos producen el mismo efecto ni llevan a cabo la desestabilización por el mismo mecanismo. En la figura 18 se representa el estudio llevado a cabo, utilizando diferentes coagulantes y floculantes comerciales.

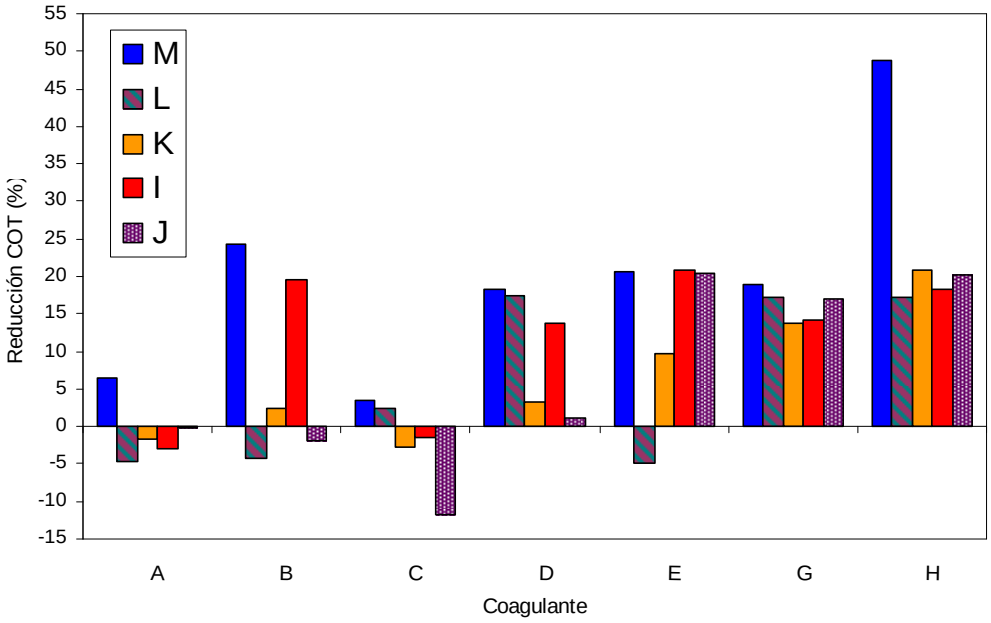


**Figura 18: Estudio de diferentes coagulantes y floculantes**

Como se puede apreciar, las sales inorgánicas (G,H) son las que mejores resultados proporcionan en todos los casos, dado que se basan en mecanismos de desestabilización mediante inmersión en un precipitado, de manera similar se produce para el coagulante tipo E, pues se trata principalmente de un coagulante de tipo inorgánico, que utiliza los mismos mecanismos de desestabilización que en el caso de las sales inorgánicas puras. En cambio, el restante de coagulantes estudiados no presentan resultados tan satisfactorios, dado que se tratan de policloruros de aluminio (caso B, C y D), se tratan de una serie de coagulantes producidos por neutralización parcial de una disolución de cloruro de aluminio, que da lugar a la formación de especies de hidróxido de aluminio poliméricas que las hacen muy específicas en función de la materia coloidal presente, no siendo efectivas para este caso. Por último, el coagulante de tipo orgánico (caso A), que utiliza un mecanismo de desestabilización basado en la generación de puentes entre partículas coloidales y partículas coagulantes, para la generación de flóculos y así dar lugar a la precipitación de la materia, no generando buenos resultados. Por otro lado0, de los distintos tipos de floculantes estudiados, la poliacrilamida con un 40 % de carga catiónica (M), es el floculante que mejores resultados proporciona, dado que el resto de floculantes tienen modificaciones que los hacen específicos para

aguas residuales con suspensiones coloidales muy concretas. De igual manera sucede con los distintos coagulantes probados, de ahí, que exista una mayor efectividad con el sulfato de aluminio y la poliacrilamida, llegando a eliminaciones de COT cercanas al 50 %.

- **Estudio de la variación del pH**

Otra de las variables críticas en el proceso de coagulación – floculación es el pH. Pues en función de la zona de pH donde se encuentre el agua, los iones metálicos de los coagulantes permanecerán solubles en el agua como especies hidrolizadas o precipitarán en sus correspondientes hidróxidos. El estudio realizado se representa en la figura 19. En el caso concreto del agua de la industria agroquímica a pH más básicos se produce una mayor eliminación de materia coloidal. Siendo el valor de 7,5 el que da lugar a reducciones de COT mayores (60 %).

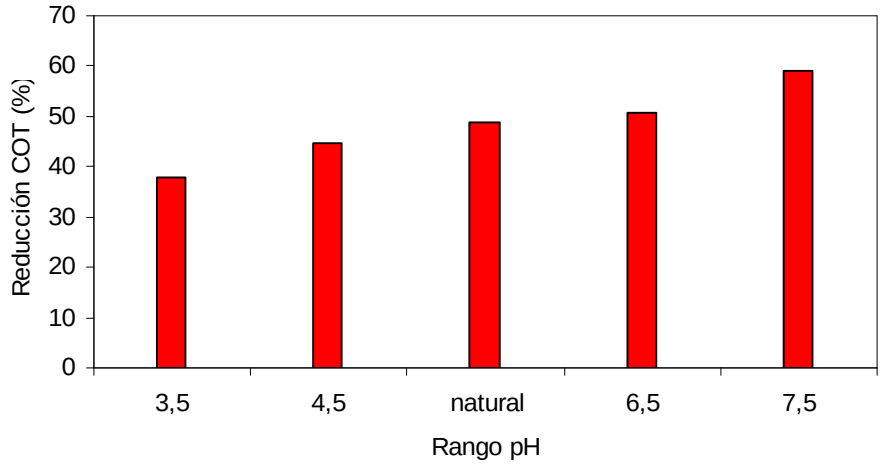


**Figura 19: Estudio de la variación de pH en el proceso de coagulación – floculación.**

Como se ha mencionado, el pH desempeña un papel muy importante en el estudio de los fenómenos de coagulación-floculación. Es preferible que el pH quede dentro de la zona correspondiente al mínimo de solubilidad de los iones metálicos. En el caso concreto de las sales de aluminio, el mínimo de iones $Al^{3+}$ permanece a un pH comprendido entre 6 a 7,4 (Degremount, Manual técnico del agua); fuera de este margen, y según la mineralización del agua, existe el riesgo de volver a encontrar en solución una proporción mayor de aluminio. De ahí que la mayor degradación se genere para un pH cercano a 7,5, correspondiente al mínimo de solubilidad.

Pese a que el valor óptimo de pH para el proceso de coagulación-floculación es de 7,5 llegando a una reducción de COT cercana al 60 %, se decidió no modificar esta variable, tomando como valor óptimo el pH natural del agua, para el que se obtuvo una reducción del 50 %. Si no se modifica el pH el coste del proceso es menor y además, en ninguno de los dos casos se llega a valores

por debajo del límite de vertido, por lo que se requiere otro proceso para disminuir la elevada carga orgánica, que todavía presentaba el agua.

Tras el tratamiento de coagulación-floculación, se volvió a caracterizar el agua residual con el fin de determinar los resultados alcanzados, mostrados en la tabla 9. De los datos obtenidos, se aprecia como se han reducido considerablemente parámetros tales como DQO, nitrógeno total, sólidos totales y COT. Por lo tanto, se puede concluir que el proceso de coagulación-floculación ha sido efectivo, permitiendo reducir de forma elevada la carga contaminante del agua residual, y aumentando parcialmente la biodegradabilidad (de 0,14 a 0,26). De igual manera se produce un aumento de la turbidez del agua, esto se puede explicar debido a la posibilidad de un exceso de coagulante en solución, que genera a su vez, una disminución del pH durante el proceso de coagulación-floculación, debido al carácter ácido del sulfato de aluminio según queda reflejado en la reacción [17].

$$Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 6H^+ + 3SO_4^{2-} \qquad [17]$$

**Tabla 9: Caracterización del agua residual tras el proceso de coagulación-floculación**

| | UNIDADES | LÍMITES DE VERTIDO | FILTRADA | Pretratada |
|---|---|---|---|---|
| **Valores máximos instantáneos** | | | | |
| **pH** | **unid. de pH** | **6-10** | 5,53 ± 0,12 | 4,34 ± 0,08 |
| **$DBO_5$** | **mg/L** | **1000** | 3681 ± 1125 | 4183 ± 47 |
| **DQO** | **mg/L** | **1750** | 25800 ± 2000 | 10320 ± 70 |
| **Conductividad** | **µS/cm2** | **7500** | 4420 ± 370 | 4121 ± 285 |
| **Sulfatos** | **mg/L** | **1000** | < L.D. | < L.D |
| **SUSTANCIAS QUE CONTRIBUYEN A LA EUTROFIZACIÓN** | | | | |
| **Nitrógeno total** | **mg N/L** | **125 mg N/L** | 680 ± 85 | 173 ± 7 |
| **OTROS PARÁMETROS** | | | | |
| DBO/DQO | - | - | 0,14 ± 0,05 | 0,26 ± 0,01 |
| Sólidos totales mg/L | **mg/L** | - | 7176 ± 360 | 3695 ± 75 |
| Salinidad g/L | **g/L** | - | 1,9 ± 0,07 | 1,8 ± 0,08 |
| Carbono Orgánico Total (COT) mg/L | **mg/L** | - | 6370 ± 880 | 3248± 188 |
| Carbono Inorgánico mg/L | **mg/L** | - | 26,9 ± 3,3 | 21,3 ± 2,8 |
| Turbidez NTU | **NTU** | - | 201,5 ± 3,5 | 607 ± 7 |
| $NO_2^-$ mg/L | **mg/L** | - | 0,08 ± 0,01 | < L.D |
| $NO_3^-$ mg/L | **mg/L** | - | 9,6 ± 0,6 | 4,8 ± 0 |

A su vez, se llevaron a cabo otra serie de medidas con el objetivo de comprobar la eliminación de componentes orgánicos respecto al agua inicial, así como el valor del estado de oxidación medio (AOS), estos datos quedan reflejados en la tabla 10. Como se puede comprobar la eliminación de la materia coloidal a supuesto una reducción de los compuestos orgánicos alifáticos (absorbancia a 254 nm) y de anillos aromáticos conjugados (absorbancia a 310 nm). De igual manera el estado de oxidación medio ha aumentado de valor, como se ha comentado en el procedimientos experimental, un aumento en su valor implica un aumento de la biodegradabilidad. Respecto a la comparación con el proceso Fenton, se aprecia claramente como éste ha dado lugar a una mayor degradación de materia orgánica, tal y como refleja los valores de absorbancia obtenidos.

**Tabla 10: Resultados obtenidos en el estudio de un pretratamiento de Coagulación-Floculación.**

| | pH | X TOC (%) | DQO (ppm) | X DQO (%) | AOS | Absorbancia 254nm | Absorbancia 280 nm | Absorbancia 310 nm | Absorbancia 500 nm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| AGUA INICIAL | 5,53 | - | 25800 | - | -2,07 | 7,14 | 7,17 | 6,96 | 5,33 |
| COAGULACIÓN-FLOCULACION | 4,34 | 42 | 10320 | 60 | -0,76 | 5,51 | 7,11 | 5,59 | 3,67 |
| REACCIÓN FENTON | 4 | 39 | 10048 | 61 | 0,11 | 4,3 | 5,3 | 4,8 | 3,1 |

Por último, se llevó a cabo un ensayo Zahn Wellens para estudiar una posible mejora en la biodegradabilidad del agua, como puede indicar el aumento producido en la relación DBO/DQO. En la figura 20, se observa que el agua residual tras el tratamiento de coagulación-floculación mejora su biodegradabilidad, pero sigue sin cumplirse el límite necesario de reducción de COT (70%) para considerar que ésta sea biodegradable. Siendo necesario, buscar una alternativa a los tratamientos biológicos en el proceso de depuración del agua. A su vez, se concluye que el valor del estado de oxidación medio (AOS), es un buen indicador de la biodegradabilidad del agua, pues como se aprecia en la tabla 10, el proceso Fenton tiene un AOS superior al obtenido tras el proceso de coagulación-floculación, dando lugar a un agua más biodegradable, tal y como se ha comprobado mediante los ensayos Zahn-Wellens.

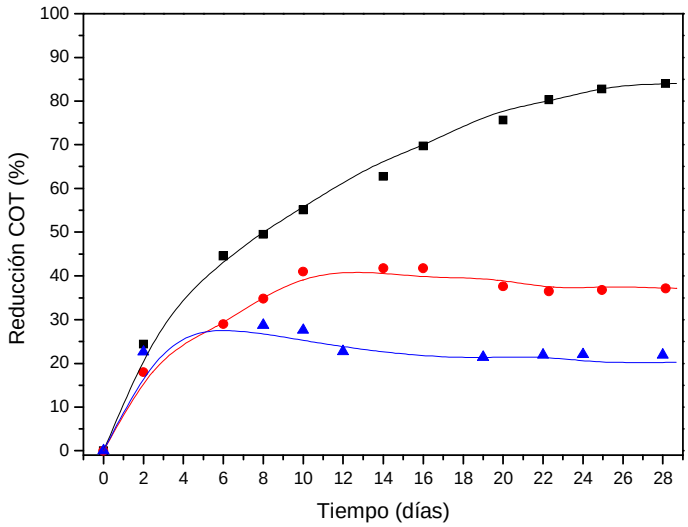


**Figura 20: Ensayo Zahn-Wellens; -■-Conversión del control, -●- Conversión del agua tras tratamiento de coagulación-floculación, -▲- Conversión del agua procedente de la industria agroquímica.**

### 5.1.3 TRATAMIENTO DE ADSORCIÓN

Otro posible método en el tratamiento de aguas residuales, es la utilización de adsorbentes con superficies específicas elevadas, en las cuales los contaminantes puedan quedar retenidos. Entre los adsorbentes más destacados se encuentran las arcillas y el carbón activo. En este caso, el estudio llevado a cabo se realizó utilizando bentonita como adsorbente, para lo que se utilizó el mismo

procedimiento experimental que el usado en el caso del proceso de coagulación – floculación. Los resultados obtenidos se representan en la figura 21. Como se aprecia, a concentraciones similares a las usadas en el proceso de coagulación-floculación (1.000 ppm), el proceso de adsorción no es efectivo en la reducción de COT ni de DQO. Consiguiendo un resultado mejor en el caso de la reducción de DQO, debido probablemente a que a concentraciones bajas (1.000 ppm), la bentonita actúa como adsorbente de sustancias inorgánicas, pero no de materia orgánica. En cambio, a concentraciones muchos más elevadas (50.000 ppm), se consiguen eliminaciones de COT y de DQO cercanas al 70 %. Pero la alta concentración, así como la gran cantidad de lodos que genera, hace que este método sea poco recomendable para un proceso industrial.

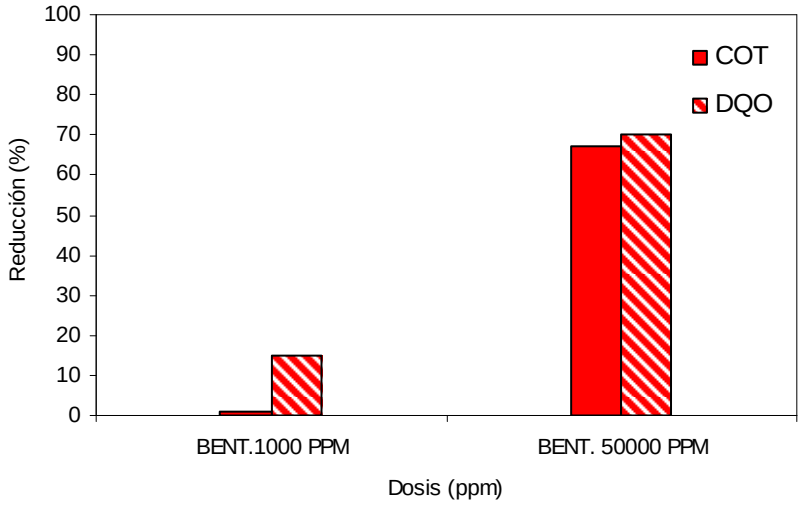


**Figura 21: Reducción obtenida mediante adsorción con bentonita.**

De igual manera, se estudió una bentonita comercial modificada con sulfato de aluminio, la cual junto con la capacidad de adsorción de la bentonita presentaba además propiedades como agente coagulante y floculante. De esta manera, el sulfato de aluminio actúa como coagulante y la bentonita como floculante. Por lo que, con un único producto se podrían tener diferentes efectos: adsorción, coagulación y floculación. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 22. Como se aprecia en la figura, a una concentración de 1.000 ppm no se observa ningún proceso de coagulación-floculación, sin generarse de tal manera una eliminación de COT, consiguiéndose una pequeña reducción de DQO, debido principalmente al efecto adsorbente de la bentonita, ya que la eliminación conseguida es similar a la obtenida en el proceso utilizando únicamente bentonita. Ambos parámetros mejoran considerablemente a una concentración de 50.000 ppm. Pero como ya se ha comentado, dosis tan elevadas no son viables en procesos industriales dado el alto coste que supone el uso tanto del material, así como del tratamiento del fango generado.

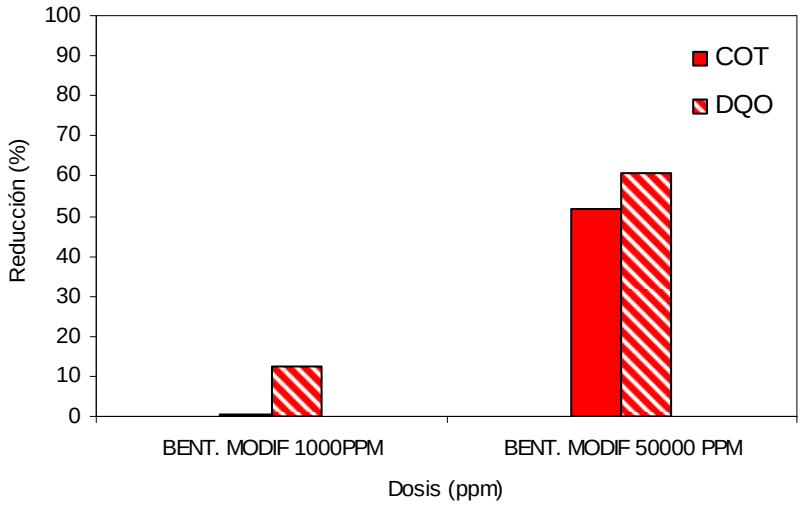


**Figura 22: Reducción obtenida mediante la utilización de una bentonita modificada.**

Tras los diferentes pretratamientos utilizados, se observa como ninguno llega a cumplir los valores de vertido que dicta la ley y, tras los ensayos Zahn-Wellens realizados, se comprueba que la biodegradabilidad aumenta pero todavía es insuficiente para que el agua pueda ser acoplada a un proceso biológico. Entre los procesos estudiados, se selecciona el tratamiento de coagulación-floculación como el mejor pretratamiento de los realizados, pues presenta unos valores de degradación muy altos, al menor coste. A su vez, se ha comprobado que el tratamiento térmico y de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno han sido también efectivos, por lo que se decide utilizar un proceso combinado de coagulación-floculación junto con un tratamiento Fenton o térmico, con el fin de intentar reducir aún más la elevada carga orgánica que aún presenta el agua.

## 5.2 PROCESO COMBINADO DE COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN CON UN TRATAMIENTO FENTON/TÉRMICO

Como se ha comentado anteriormente, tras el proceso de coagulación-floculación, sigue sin cumplirse con la legislación vigente, por lo tanto, fue necesario llevar a cabo otro tratamiento, con objeto de poder verter el agua al colector general de una depuradora. Como se ha mostrado en la figura 20, el tratamiento biológico no era posible por la baja biodegradabilidad del agua. Por lo tanto, se optó por realizar un tratamiento de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno después del tratamiento de coagulación-floculación, con el objetivo de reducir la carga orgánica del agua residual y de aumentar su biodegradabilidad.

### 5.2.1 ESTUDIO DE LA CONCENTRACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

La concentración de peróxido de hidrógeno juega un papel fundamental en el rendimiento de los sistemas Fenton (Neyens y col, 2003), incrementando la degradación de los contaminantes según

aumenta su concentración. Pero de igual modo, elevadas concentraciones dan lugar a reacciones secundarias que disminuyen el rendimiento del proceso. Siendo el peróxido de hidrógeno residual a su vez, nocivo para los microorganismos en el proceso biológico (Gogate y Pandit., 2004).

A partir de ello, se llevó a cabo un estudio variando la concentración de agua oxigenada, a una temperatura fija de 80 ºC, con un caudal de 0,25 mL/min y un tiempo de residencia de 11,6 minutos. A la vista de los resultados obtenidos en la figura 23 (a), se puede apreciar que la reacción no alcanza el estado estacionario hasta pasado las 3 horas de reacción. Una vez alcanzado el estado estacionario se observa como no existe un rendimiento mayor al aumentar la concentración de peróxido de hidrógeno en el medio, siendo la reacción de 5,6 g de $H_2O_2$ por cada gramo de COT, con la que menor degradación se obtiene (30 %). Este hecho se puede deber a que algunos autores han encontrado la presencia de intermedios oxidantes diferentes al radical hidroxilo al aumentar la concentración de peróxido de hidrógeno, haciendo que el rendimiento del proceso disminuya considerablemente (Bautista y col., 2008).

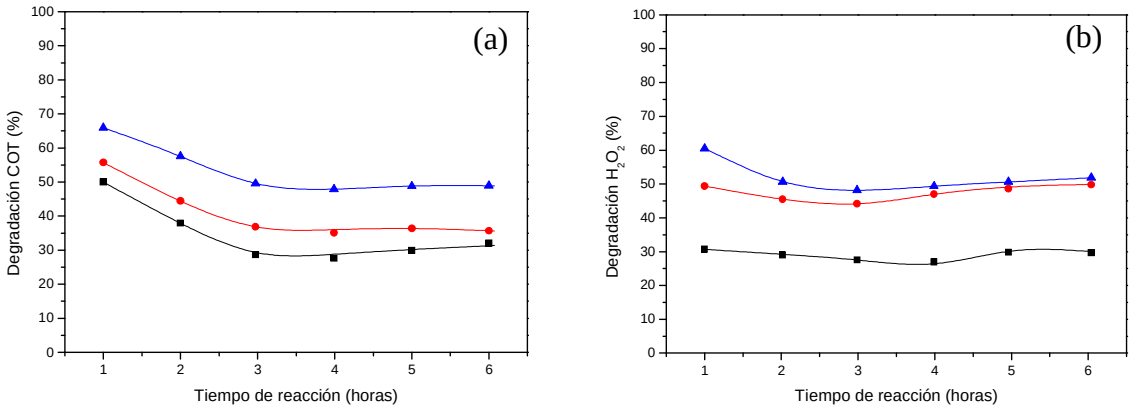


**Figura 23: Estudio de la concentración de peróxido de hidrógeno; -■-Conversión para una cantidad de 5,6 g de $H_2O_2$/g de COT, -●- Conversión para una cantidad de 2,8 g de $H_2O_2$/g de COT, -▲- Conversión para una cantidad de 1,4 g de $H_2O_2$/g de COT.**

En, la figura 23 (b), se muestra la degradación de peróxido de hidrógeno producida en función de su concentración en el agua residual. En este caso, el consumo de agua oxigenada producido entre una concentración inicial de 2,8 gramos a 1,4 gramos de peróxido de hidrógeno por gramo de COT es prácticamente idéntica. En cambio cuando la relación másica $H_2O_2$/COT se aumenta hasta 5,6, el consumo disminuye significativamente, siendo poco rentable el proceso. Tal y como se observa en la tabla 11, donde se ha calculado la eficiencia en el uso de peróxido de hidrógeno (η) y, donde se aprecia como a una relación de 5,6 g $H_2O_2$/COT la eficiencia llega a 2, muy inferior a la obtenida cuando la relación pasa a ser de 1,4 g $H_2O_2$/COT. A su vez, pese a que a relaciones de 2,8 y 1,4 gramos $H_2O_2$/COT presentan una degradación de peróxido similar, la eficiencia (η) aumenta

considerablemente para la relación de 1,4, dado que la concentración de peróxido inicial es menor. A su vez, se obtienen eficiencias superiores a 1, lo que indica la presencia de otro mecanismo, junto con la oxidación de la materia orgánica por parte de los radicales hidroxilo, que degrada de igual manera el COT.

**Tabla 11: Resultados obtenidos en el estudio de la concentración de peróxido de hidrógeno una vez alcanzado el estado estacionario.**

| Relación H2O2/COT | pH | X COT (%) | X H2O2 (%) | η | DQO | X DQO (%) | AOS | Fe (ppm) | Absorbancia 254nm | Absorbancia 280 nm | Absorbancia 310 nm | Absorbancia 500 nm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| AGUA INICIAL | 5,5 | - | - | - | 25800 | - | -2,07 | - | 7,14 | 7,17 | 6,96 | 5,33 |
| PRETRATADA | 4,3 | 42 | - | - | 10320 | 60 | -0,76 | - | 5,51 | 7,11 | 5,59 | 3,67 |
| 5,6 | 2,1 | 29 | 28 | 1,95 | - | - | - | 0,1 | 4,77 | 4,75 | 4,36 | 1,94 |
| 2,8 | 2,8 | 36 | 51 | 2,05 | - | - | - | 0,1 | 4,50 | 4,71 | 4,39 | 1,83 |
| 1,4 | 2,4 | 49 | 52 | 4,4 | 4438 | 57 | 0,02 | 0,1 | 4,45 | 4,50 | 4,38 | 2,13 |

De los resultados expuestos en la tabla 11, se aprecia como el pH en todos los casos ha disminuido respecto al proceso de coagulación-floculación, debido probablemente a la formación de subproductos originados en el proceso de oxidación, como pueden ser los ácidos carboxílicos, productos con un estado de oxidación mayor, haciendo que el AOS del agua aumente.

A su vez, se puede concluir que la degradación de componentes orgánicos (alifáticos, aromáticos y anillos aromáticos conjugados) ha mejorado respecto a los datos de coagulación-floculación, destacando especialmente los compuestos aromáticos. Aunque la medida de las absorbancias después del proceso de oxidación con diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno son similares, se obtiene un mejor resultado en el caso de una relación de 1,4 gramos, dado que es la relación de peróxido de hidrógeno/COT que mayor degradación genera. A su vez, en todos los casos se aprecia como no hay lixiviación de hierro, lo que indica la gran estabilidad del material SBA-15 utilizado como catalizador.

### 5.2.2 ESTUDIO DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA

La temperatura de la reacción es otro de los parámetros cruciales en el proceso Fenton. Pues un incremento de la temperatura aumentará la cinética del proceso, pero de igual manera también favorecerá la descomposición térmica del agua oxigenada a oxígeno y agua, sin la producción por lo tanto, de radicales hidroxilo. En la figura 24, se muestra la conversión de COT y peróxido de hidrógeno para el estudio realizado.

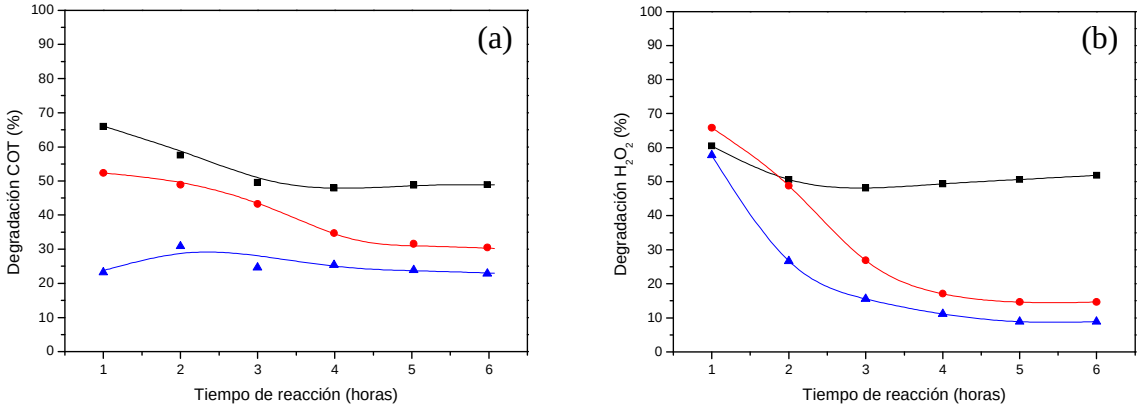


**Figura 24: Estudio temperatura de reacción; -■-Conversión para una temperatura de 80 ºC, -●- Conversión para una temperatura de 60 ºC, -▲- Conversión para una temperatura de 40 ºC.**

Tal y como se muestra en la figura 24 (a) y en la tabla 12, la degradación de COT y DQO mejora con un incremento de la temperatura, existiendo una diferencia muy significativa entre las diferentes temperaturas estudiadas. De igual manera, la degradación del peróxido de hidrógeno (figura 24 (b)), aumenta con la temperatura, incrementándose considerablemente cuando se trabaja a 80 ºC. Es decir, se constata que un aumento de la temperatura favorece la cinética del proceso mejorando el rendimiento del mismo. De ahí, que los valores de absorbancia (medida indirecta de los compuestos orgánicos) sean más bajos según se aumenta la temperatura, tal y como se muestra en la tabla 12, dado que se genera una mayor degradación de contaminantes orgánicos, produciéndose una disminución considerable de aromáticos (absorbancia 280 nm) y alifáticos (absorbancia 254 nm). La degradación de los contaminantes orgánicos, trae consigo la formación de subproductos de reacción, tales como ácidos carboxílicos, lo que conlleva una disminución del pH, y a su vez, un aumento del estado medio de oxidación (AOS).

Por último, el aumento de la temperatura trae consigo a su vez, un incremento en la eficiencia del peróxido de hidrógeno, siendo más apreciable cuando se pasa de una temperatura de 40 a 60 ºC, dado que al aumentar la temperatura se favorece la generación de radicales hidroxilo a partir del peróxido de hidrógeno y, se produce una mayor descomposición térmica del agua oxigenada.

**Tabla 12: Resultados obtenidos en el estudio de la temperatura de reacción una vez alcanzado el estado estacionario.**

| Relación T (ºC) | pH | X TOC (%) | X H2O2 (%) | η | DQO | X DQO (%) | AOS | Fe (ppm) | Absorbancia 254nm | Absorbancia 280 nm | Absorbancia 310 nm | Absorbancia 500 nm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| AGUA INICIAL | 5,5 | - | - | - | 25800 | - | -2,07 | - | 7,14 | 7,17 | 6,96 | 5,33 |
| PRETRATADA | 4,3 | 42 | - | - | 10320 | 60 | -0,76 | - | 5,51 | 7,11 | 5,59 | 3,67 |
| 80 | 2,4 | 49 | 52 | 4,4 | 4438 | 57 | 0,02 | 0,1 | 4,45 | 4,50 | 4,38 | 2,13 |
| 60 | 3,1 | 31 | 15 | 3,75 | 6278 | 39 | -0,22 | 0,1 | 4,37 | 5,10 | 4,88 | 2,54 |
| 40 | 4 | 24 | 10 | 2,51 | 6639 | 36 | -0,035 | 0,1 | 4,49 | 5,09 | 4,75 | 2,41 |

Al igual que en el estudio de la concentración de peróxido de hidrógeno, no se genera lixiviación por efecto de la temperatura, concluyendo finalmente que el catalizador presenta una gran estabilidad.

Con el fin de determinar la biodegradabilidad del agua, se realizó un ensayo Zahn-Wellens, según se muestra en la figura 25. De los resultados obtenidos, se aprecia como la biodegradabilidad del agua aumenta con el proceso Fenton, siendo más significativa para una temperatura de 60 ºC. En cambio para una temperatura de 80 ºC la biodegradabilidad alcanzada es muy baja, probablemente debido, a una mayor oxidación, lo que da lugar a la formación de ácidos carboxílicos durante el proceso de oxidación, produciendo una disminución del pH y por lo tanto, un medio muy ácido para la vida de los microorganismos, y su vez, por una posible mineralización de los componentes más biodegradables. En el caso de una temperatura de 40 ºC, la baja biodegradabilidad puede ser debida a la gran cantidad peróxido de hidrógeno residual, el cual es nocivo para los microorganismos. Siendo en este caso la reacción llevada a una temperatura de 60 ºC la que mejores condiciones presenta, pues no tiene tanto peróxido de hidrógeno residual como en el caso de la reacción a 40 ºC, y presenta un valor de pH superior que para una reacción llevada a cabo a una temperatura de 80 ºC.

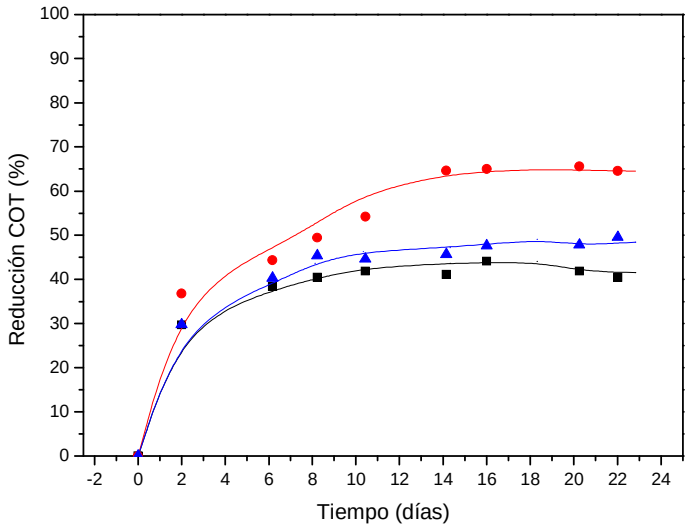


**Figura 25: Ensayo de biodegrabilidad Zahn-Wellens; -■-Conversión para una temperatura de 80 ºC, -●- Conversión para una temperatura de 60 ºC, -▲- Conversión para una temperatura de 40 ºC.**

### 5.2.3 PROCESO TÉRMICO

Se llevó a cabo el estudio térmico, dada la posible influencia de la temperatura obtenida en estudios preliminares (figura 14), y la tendencia observada en el proceso Fenton al aumentar la degradación al disminuir la concentración de peróxido de hidrógeno (figura 23). El tratamiento se

realizó, haciendo pasar por el reactor sin lecho catalítico (sólo con las perlas de vidrio), el agua residual a diferentes temperaturas, con el fin de comprobar la degradación que se pudiera producir sin ningún tipo de reacción química. De los resultados obtenidos y mostrados en la figura 26 y en la tabla 13, se aprecia como a una temperatura de 40 ºC la degradación es prácticamente inexistente aumentado cuando se incrementa la temperatura a 60 ºC y especialmente a 80 ºC. El hecho de que a una temperatura de 80 ºC se alcancen degradaciones de cerca del 50 % puede ser debido a la existencia de compuestos orgánicos con una temperatura de degradación cercana a ese valor, o a la posible evaporación de los compuestos orgánicos, mientras que a temperaturas inferiores no se alcanza degradación térmica o evaporación de los componentes orgánicos.

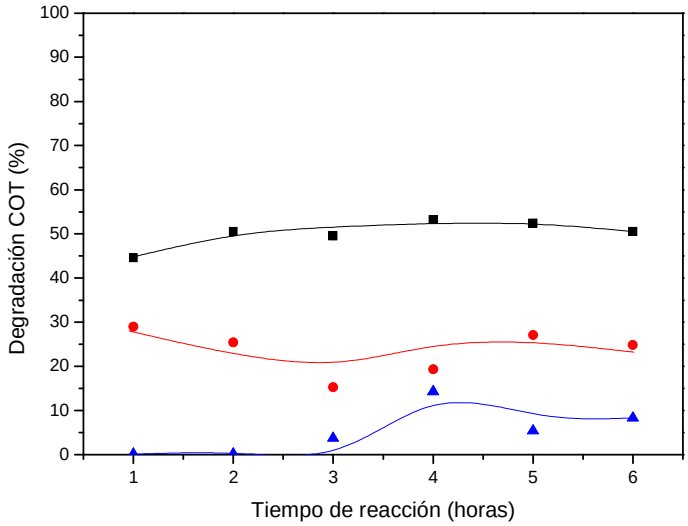


**Figura 26: Estudio del efecto térmico; -■-Conversión para una temperatura de 80 ºC, -●- Conversión para una temperatura de 60 ºC, -▲- Conversión para una temperatura de 40 ºC.**

Como se observa en la tabla 13, el tratamiento térmico a una temperatura de 80 ºC ha reducido notablemente compuestos orgánicos, con especial interés los compuestos alifáticos y aromáticos, no siendo el proceso tan efectivo cuando se disminuye la temperatura, dado que no se generan las condiciones de degradación térmica o posible evaporación de los componentes. A su vez, se observa que los valores de pH se mantienen constantes dado que no se generan subproductos que modifiquen tal valor. Así mismo, a 80 ºC se alcanza una conversión de COT y DQO muy similar al proceso Fenton, poniendo de manifiesto que al tratar el agua previamente mediante el tratamiento de coagulación-floculación, la materia orgánica remanente es atacable térmicamente y que el proceso Fenton apenas tiene influencia.

**Tabla 13: Resultados obtenidos en el estudio del efecto térmico una vez alcanzado el estado estacionario.**

| Efecto termico T (ºC) | pH | X TOC (%) | DQO | X DQO (%) | AOS | Absorbancia 254nm | Absorbancia 280 nm | Absorbancia 310 nm | Absorbancia 500 nm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| AGUA INICIAL | 5,5 | - | 25800 | - | -2,07 | 7,14 | 7,17 | 6,96 | 5,33 |
| PRETRARADA | 4,3 | 42 | 10320 | 60 | -0,76 | 5,51 | 7,11 | 5,59 | 3,67 |
| 80 | 4,2 | 52 | 4025 | 61 | 0,12 | 4,00 | 4,48 | 4,08 | 1,17 |
| 60 | 4,1 | 24 | 6604 | 36 | 0,81 | 4,89 | 5,97 | 5,08 | 2,57 |
| 40 | 4,1 | 9 | 7740 | 25 | 0,06 | 5,35 | 7,10 | 5,13 | 3,25 |

De igual manera, se realizó un ensayo Zahn-Wellens, cuyos resultados se muestran en la figura 27. De los resultados obtenidos, se puede apreciar como el aumento de la temperatura favorece la biodegradabilidad del agua alcanzando valores óptimos, para considerar el agua óptima en un proceso biológico en el caso de un tratamiento térmico a una temperatura de 80 ºC.

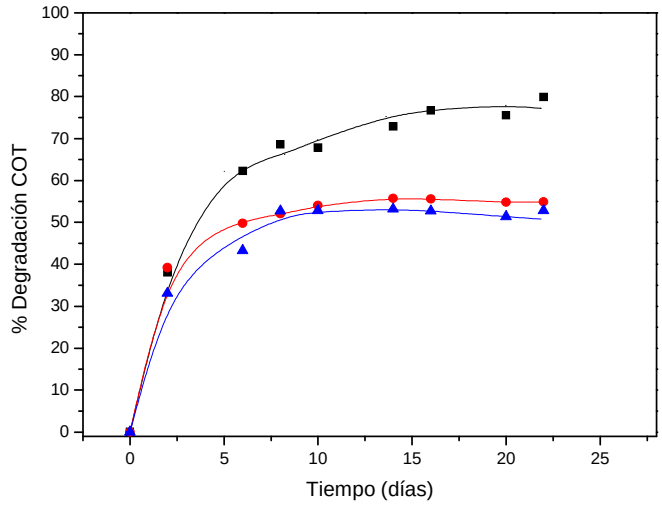


**Figura 27: Ensayo Zahn-Wellens para el tratamiento térmico; -■-Conversión para una temperatura de 80 ºC, -●- Conversión para una temperatura de 60 ºC, -▲- Conversión para una temperatura de 40 ºC.**

En la figura 28 se muestra la relación existente entre la degradación obtenida mediante el proceso Fenton y la alcanzada mediante el efecto térmico. Con el fin de comprobar que sistema es el más indicado para el tratamiento del agua residual objeto de estudio.

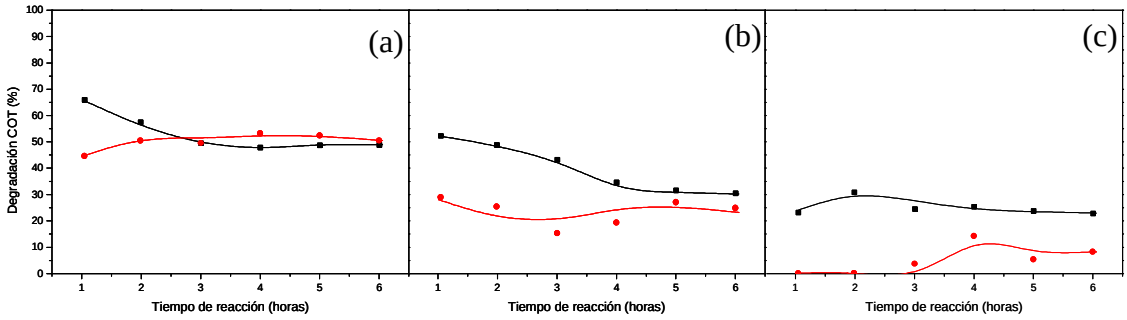


**Figura 28: Estudio de la relación entre el proceso Fenton y el efecto térmico;(a) Temperatura de 80 ºC; (b) Temperatura de 60 ºC; Temperatura 40 ºC; -■-Conversión proceso Fenton, -●- Conversión efecto térmico.**

De las gráficas representadas en la figura 28, se aprecia como la temperatura tiene un efecto muy relevante, aumentando la degradación de COT en ambos procesos (Fenton y térmico) según se produce un incremento de la temperatura. De igual manera se observa que el proceso Fenton tiene más importancia cuando se trabaja a una menor temperatura, pues se produce una diferencia de degradación superior con el tratamiento térmico, siendo esta diferencia muy significativa a una temperatura de 40 ºC e inexistente para una temperatura de 80 ºC. Esto puede deberse a que el uso previo de un tratamiento de coagulación-floculación haya eliminado la materia susceptible de ser degradada mediante el proceso Fenton, dado que como se ha visto en la figura 14, el proceso Fenton genera mejores resultados que el tratamiento térmico cuando no ha existido un pretratamiento previo del agua residual.

De igual manera, se compararon los ensayos de biodegrabilidad de ambos tratamientos, los cuales se representan en la figura 29.

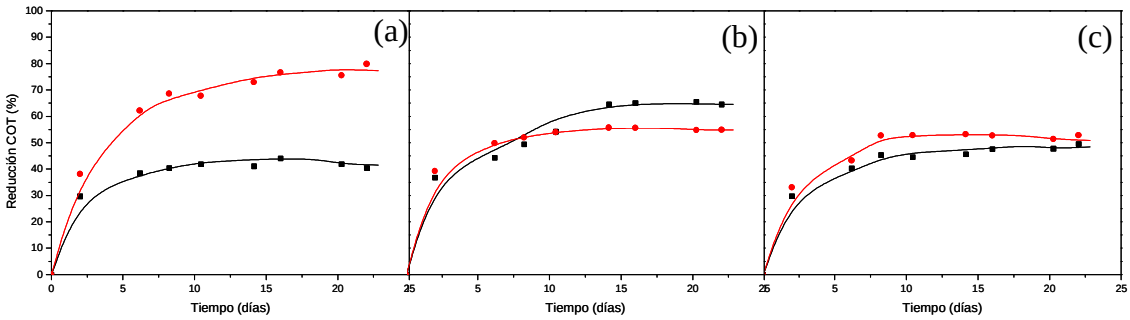


**Figura 29: Ensayo Zahn-Wellens para el estudio de la relación entre el proceso Fenton y el efecto térmico;(a) Temperatura de 80 ºC; (b) Temperatura de 60 ºC; Temperatura 40 ºC; -■-Conversión proceso Fenton, -●- Conversión efecto térmico.**

El hecho de que la biodegradabilidad sea superior para el tratamiento térmico, pese a que la degradación de COT ha sido similar que en el proceso Fenton, se puede deber, a la presencia de peróxido de hidrógeno residual, el cual afecta de manera significativa en el proceso de degradación biológica al ser nocivo para una gran cantidad de microorganismos (Gogate y Pandit., 2004). Exceptuando en el caso de una temperatura de 60 ºC, donde el tratamiento Fenton presenta una biodegradabilidad superior que en el caso del tratamiento térmico debido a que se dan unas condiciones en el medio mejores.

Analizado los datos, se concluye que el método más eficaz en cuanto a eliminación de contaminantes como en costes, se basa en un tratamiento térmico a 80 ºC, dado que genera degradaciones muy elevadas y elimina el coste del peróxido de hidrógeno que se tiene en las reacciones Fenton.

Por ello, se concluye que, una combinación de un tratamiento de floculación – coagulación junto con un tratamiento térmico a 80 ºC, es el método más eficaz y rentable para el tratamiento del agua residual. Una vez realizado el tratamiento, se procedió a la caracterización del resto de parámetros. De los resultados obtenidos en la tabla 14, se aprecia que tras el tratamiento de coagulación- floculación y un tratamiento térmico, se ha conseguido reducir los valores de nitritos, nitratos y especialmente de nitrógeno total, haciendo que estos parámetros se encuentren dentro del rango marcado por la legislación vigente tras la combinación de ambos procesos. De igual manera, se ha reducido notablemente la cantidad de carbono orgánico total y DQO con valores de 4.025 y 1.559 ppm, alcanzando una conversión del 75 % y 84 % respectivamente. A su vez, como se ha visto en los ensayos Zahn-Wellens, el agua ha aumentado su biodegradabilidad hasta valores tales, que hace posible utilizar tratamientos de oxidación biológica (80 %). Aún así sigue sin cumplirse algunos de los parámetros que dicta la legislación, pero el aumento de la biodegradabilidad hace que el tratamiento pueda terminar de completarse acoplando los sistemas de coagulación-floculación y proceso térmico a un tratamiento biológico final.

**Tabla 14: Caracterización del agua residual tras el tratamiento térmico.**

| | UNIDADES | LIMITES DE VERTIDO | FILTRADA | Pretratada | Térmico |
|---|---|---|---|---|---|
| **Valores máximos instantáneos** | | | | | |
| **pH** | **unid. de pH** | **6-10** | 5,53 ± 0,12 | 4,34 ± 0,08 | 4,24± 0,10 |
| **$DBO_5$** | **mg/L** | **1000** | 3681 ± 1125 | 4183 ± 47 | - |
| **DQO** | **mg/L** | **1750** | 25800 ± 2000 | 10320 ± 70 | 4025± 150 |
| **Conductividad** | **µS/cm2** | **7500** | 4420 ± 370 | 4121 ± 285 | 4120 ± 290 |
| **Sulfatos** | **mg/L** | **1000** | < L.D. | < L.D | < L.D |
| **SUSTANCIAS QUE CONTRIBUYEN A LA EUTROFIZACIÓN** | | | | | |
| **Nitrógeno total** | **mg N/L** | **125 mg N/L** | 680 ± 85 | 173 ± 7 | 108 ± 9 |
| **OTROS PARÁMETROS** | | | | | |
| DBO/DQO | **-** | - | 0,14 ± 0,05 | 0,26 ± 0,01 | - |
| Sólidos totales mg/L | **mg/L** | - | 7176 ± 360 | 3695 ± 75 | - |
| Salinidad g/L | **g/L** | - | 1,9 ± 0,07 | 1,8 ± 0,08 | 2,3 ± 0,08 |
| Carbono Orgánico Total (COT) mg/L | **mg/L** | - | 6370 ± 880 | 3248± 188 | 1559 ± 95 |
| Carbono Inorgánico mg/L | **mg/L** | - | 26,9 ± 3,3 | 21,3 ± 2,8 | - |
| Turbidez NTU | **NTU** | - | 201,5 ± 3,5 | 607 ± 7 | 454 ± 5 |
| $NO_2^-$ mg/L | **mg/L** | - | 0,08 ± 0,01 | < L.D | < L.D |
| $NO_3^-$ mg/L | **mg/L** | - | 9,6 ± 0,6 | 4,8 ± 0 | < L.D |

# 6 CONCLUSIONES

En este apartado, se realiza un análisis y resumen de los resultados obtenidos en los diferentes procesos usados para el tratamiento de un agua residual procedente de una industria agroquímica. De igual modo, se extraen una serie de consideraciones a tener en cuenta en futuros trabajos que sigan la misma línea de investigación.

A partir de los resultados obtenidos, se concluye que:

- Pretratamientos de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno generan buenos resultados en la degradación de contaminantes del agua residual, obteniendo una reducción de COT del 39 %. A su vez, da lugar a un aumento de la biodegradabilidad del agua, llegando a valores de reducción del 60 % de COT en el ensayo Zahn-Wellens, frente al 20 % conseguidos en el agua inicial.

- La utilización de un pretratamiento de coagulación – floculación da lugar a una elevada reducción del Carbono Orgánico Total (COT) y DQO. Siendo además el pretratamiento más económico y eficaz respecto a pretratamientos de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno. Las condiciones óptimas, pueden fijarse una concentración de 1.000 ppm de sulfato de aluminio y 75 ppm de poliacrilamida, para el agua residual objeto de estudio.

- En todos los casos, se ha comprobado como el catalizador $Fe_2O_3$/SBA-15 aglomerado demuestra una gran estabilidad térmica y mecánica, sin la generación de lixiviado de hierro.

- Del estudio de las concentraciones de peróxido de hidrógeno en el proceso Fenton con el agua pretratada mediante coagulación-floculación se ha visto que la utilización de una dosis de 1,4 g$H_2O_2$/COT, es la que mejores resultados proporciona, en cuanto a eficacia en su uso.

- Un aumento de la temperatura, da lugar a una mayor degradación de COT, DQO y de los contaminantes del agua residual, dado que se favorece la cinética de la reacción, así como la degradación térmica del agua.

- El tratamiento de oxidación húmeda catalítica presenta mejores resultados en la degradación de contaminantes respecto al tratamiento térmico, cuanto más baja es la temperatura, encontrándose la mayor diferencia cuando se trabaja a una temperatura de 40 ºC.

- La utilización de un pretratamiento de coagulación-floculación, seguido de un tratamiento térmico, se ha visto como el sistema más eficaz para el agua residual estudiada, dado que

consigue reducir considerablemente parámetros tales como COT, DQO, junto con un aumento de la biodegradabilidad, lo que podría permitir acoplar el sistema a un proceso biológico.

Para trabajos relacionados se recomiendan las siguientes consideraciones:

- El estudio del acoplamiento de un tratamiento biológico tras el pretratamiento de coagulación – floculación y el tratamiento térmico, con el fin de comprobar si tras él, el agua cumple con los requisitos fijados por la legislación en el ámbito de vertido.

- Estudio del mecanismo en el tratamiento térmico para explicar si se da lugar un proceso de degradación térmica de los componentes o evaporación de los mismos.

- Estudio de los diferentes compuestos (herbicidas, pesticidas) presentes en el agua objeto de estudio.

# 7 BIBLIOGRAFÍA

- Abramov V.O., Abramov O.V., Gekham A.E., Kuznetsov V.M., Price G.J. (2006) *Ultrasonic intensification of ozone and electrochemical destruction of 1,3-dinitrobenzene and 2,4-dinitrotoluene*. Ultrason. Sonochem. 13, 303-307.

- Aguilar M.I., Sáez J., Lloréns M., Soler A., Ortuño J.F. (2002) *Tratamiento físico-químico de aguas residuales coagulación-floculación*. Universidad de Murcia, Servicio de Publicaciones.

- Andreozzi R., Raffele M., Nicklas P. (2003) *Pharmaceuticals in STP effluents and solar photodegradation in aquatic environment.* Chemosphere. 50, 1319-30.

- Badawy M.I., Ali M.E.M. (2006) *Fento's peroxidation and coagulation processes for the treatment of combined industrial and domestic wastewater*. Journal of Hazardous Materials B. 136, 961-966.

- Barrault J., Abdellaoui M., Bouchoule C., Majesté A., Tatibouët J.M., Louloudi A., Papayannakos N., Cangas N.H. (2000[a]) *Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays*. Appl. Catal. B. Environ. 27, 225-230.

- Barrault J., Taibouët J.M., Papayannakos N. (2000[b]) *Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron or copper species*. Sur. Chem. Catal 3, 777-783.

- Bautista P., Mohedano A.F., Casas J.A., Zaro J.A., Rodriguez J.J. (2008) *Review an overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment.* Chem Technol Biotechnol 83, 1323-1338.

- Beltrán F.J., Encinar J.M., Alonso M.A. (1998) *Nitroaromatic hydrocarbon ozonation in water. Combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation*. Ind. Eng. Chem. Res. 37, 32-40.

- Benitez F.J, Acero J.l, Real F.J. (2002) *Degradation of carbofuran by using ozone. UV radiation and advanced oxidation processes*. J Hazard Mater. B89, 51-65.

- Blair A., Dosemeci M., Hineman E.F. (1993) *Cancer and other causes of death among male and female farmers from twenty-three states*. Am J Ind Med 23, 729-42.

- Chelme-Ayala P., Gamal El-Din M., Smith D.W. (2010) *Degradation of bromoxynil trifluralin in natural water by direct photolysis and UV plus $H_2O_2$ advanced oxidation processes*. Water Res. 44, 2221-8.

- Contreras S., Rodrígyez M., Al Momani F., Sans C., Esplugas S. (2003) *Contribution of ozonation pre-treatment to the biodegradation of aqueous Solutions of 2,4-dichlorophenol*. Water Res. 37, 3164-3171.

- Degrémount (1979) *Manual Técnico del Agua*, 4ª Edición española, Cap. 3 57-65, Cap. 5, 135-155, Ed. Degrémount.

- Dentel S.K. (1991) *Coagulant control in water treatment*. Crit. Rev. Environ. Control. 21. 1, 41-135.

- Fajerwerg K., Castan T., Foussard J.N., Perrard A., Debellefontaine H. (2000) *Dependency of some operating parameters during wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide with Fe-ZSM-5*. Environ Technol .21, 337.

- Flox C., Ammar S., Arias C., Brillas E., Vargas-Zavala A.V., Abdelhedi R. (2006) *Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium.* Appl. Catal. B. Environ. 67, 93-104.

- Gogate P.R., Pandit A.B. (2004[a]) *A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions*. Adv. Environ. Res. 8, 501-551

- Gogate P.R., Pandit A.B. (2004[b]) *A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods*. Adv. Environ. Res. 8, 553-597.

- Glaze W.H., Kang J. W., Chapin D.H (1987) *The Chesmistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation.* Ozone Sci. Eng. 9, 335-352.

- Gray L.E., Ostby J.S., Kelcee W.R. (1994) *Developmental effects of an environmental antiandrogen: the fungicide vinclozolin alters sex differentiation of the male rat*. Toxicol Appl Pharmacol 129, 46-52.

- Gromboni C.F., Kamogawa M.Y., Ferreira A.G., Lóbrega J.A., Nogueira A.R.A. (2007) *Microwave-assisted photo-Fenton decomposition of chlorfenvinphos and cypermethrin in residual water*. J. Photochem. Photobio. A. 18, 32-37.

- Guittoneau S., De Laat J., Duguet J.P., Bonnel C., Doré M. (1990) *Oxidation of parachloronitrobencene in dilute aqueous solution by $O_3$ + UV and $H_2O_2$ + UV: A comparative study*. Ozone Sci. Eng. 12, 73-93.

- Hartman M., Kullmarn S., Keller H. (2010) *Wastewater treatment with heterogeneous Fenton-type catalyst based on porous materials*. Journal of Materials Chemestry.

- Hileman B. (1994) *Enviromental estrogens linked to reproductive abnormalities and cancer*. Chem Eng News 31, 19-23.

- Hoigné J. (1982) *Mechanisms, rates and selectivites of oxidations of organic compounds initiated by ozonation of water* Handbook of Ozone Techonology and Applications. And Arbor Science Publ. vol I, 341-349.

- Jara C.C., Fino D., Specchia V., Saracco G., Spinelli P. (2007) *Electrochemical renoval of antibiotics from wastewaters*. Appl. Catal. B. Environ 70, 479-487.

- Kang Y.W., Cho M-J., Hwang K-Y., (1999) *Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test*. Water Res. 33, 1247-1251.

- Kitsiou V., Filippidis N., Mantzavinos D., Poulios I. (2009) *Heterogeneous and homogeneous photocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid in aqueous solutions*. Appl Catal B Environ 86, 27-35.

- Kolaczkowski S.T., Plucinski P., Beltrán F.J., Rivas F.J., McLurgh D.B., (1999) *Wet air oxidation: A review of process technologies and aspects in reactor desing*. Chem. Eng. J. 73, 143.

- Kusic H., Koprivanac N., Bozic A.L. (2006) *Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs*: *UV-and-ozone-based* Chem. Eng. J.123, 127-137.

- Lapertot M, Pulgarín C, Fernández-Ibañez P, Maldonado M.I, Pérez-Estrada L, Oller I. (2006). *Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar Photo-Fenton*. Water Res. 40, 1086-94.

- Legube B., Vel Leitner N.K. (1999) *Catalutic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment.* Catal. Today 53, 61-72.

- Mantzavinos D., Laurer E., Sahibzada M., Livingstone A.G., Metcalfe I.S. (2000) *Assessment of partial treatment of polyethylene glycol wastewaters by wet air oxidation*. Water Res. 34, 1620-1628.

- Martínez F., Calleja G., Melero JA., Molina R. (2007) *Iron species incorporated over different silica supports for the heterogenous photo-Fenton oxidation of phenol*. Appl. Cat. 70, 452-460.

- Matatov-Meytal Y.I., Sheintuch M. (1998) *Catalytic abatement of water pollutants*. Ind. Eng. Chem. Res. 37, 309-326.

- Melero J.A., Calleja G., Martínez F., Molina R. (2006) *Nanocomposite of crystalline $Fe_2O_3$ and CuO particles and mesostructured SBA-15 silica as an active catalyst for wet oxidation processes*. Catal. Comm. 7, 478-483.

- Melero J.A., Calleja G., Martínez F., Molina R., Pariente M.I., (2007) *Nanocomposite $Fe_2O_3$-SBA-15: An efficient and stable catalyst for the catalytic wet peroxidation of phenolic aqueous solutions*. Chem. Eng. J. 131, 240-256.

- Melero J.A., Martínez F., Botas J.A., Molina R., Pariente M.I. (2009) *Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation Systems for the treatment o fan industrial pharmaceutical wastewater*. Wat. Res. 43, 4010-4018.

- Minhalma M., Dominguez J.R., de Pinho M.N. (2006) *Cork processing wastewaters treatment by an ozonization/ultrafiltration integrated process*. Desalination. 191, 148-152.

- Molina R. *Catalizadores heterogéneos funcionalizados con hierro para su aplicación en el tratamiento de disoluciones acuosas de fenol. Tesis doctoral*. Universidad Rey Juan Carlos, 2006.

- Molina R., Martínez F., Melero J.A., Bremner D.H., Chakinala A.G. (2006) *Mineralization of phenol by a heterogeneous ultrasound/Fe-SBA-15/$H_2O_2$ process: Multivariate study by factorial design of experiments*. Appl. Catal. B. Environ 66, 198-207.

- Nemerow N.L., Dascupta A. (1991) *Industrial and hazardous waste treatment*. Ed Van Nostrand Reinhold. New York. Cap 11, 141-148.

- Neyens E., Baeyens J. (2003[a]*) A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique*. J.Hazard. Mater. 98, 91-106.

- Rajkumar D., Song B.J., Kim J.G. (2007) *Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds*. Dyes and Pigment. 72, 1-7.

- Rebhun M., Lurie M. (1993) *Control of organic matter by Coagulation and floc separation*. Wat. Sci. Technol. 27, 5-6, 1229-1237.

- Rodrigues A.C., Boroski M., Shimada N.S., Garcia J.C., Nozaki J., Hiroka N. (2008) *Treatment of Paper pulp and paper mill wastewater by coagulation-floculation followed by heterogeneous photocatalysis*. Journal of Photochemistry and Photobiology A. Chemistry. 194, 1-10.

- Tanner R.W., Laangston J.W. (1990) *Do environmental toxins cause parkinson's disease? A critical review*. Neurology 40, 17.

- Voncina D.B., Majcen-Le-Marechal A. (2003) *Reactive dye decolorization using combined ultrasound/$H_2O_2$.* Dyes Pigment. 59, 173-179.

- Weber W.J (1979) *Control de la calidad del agua. Procesos fisicoquímicos*. Caps. 2 y 3, 64-144. Ed. Reverté, SA., Barcelona.

- Yuan R., Guan R., Liu P., Zheng J. (2007) *Photocatalytuic treatment of wastewater from paper mill by $TiO_2$ loaded on activated carbon fibers. Colloid Surf. A-Physicochem*. Eng. Asp. 293, 80-87.