





**Universidad Rey Juan Carlos**

**Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología**



**TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES  
MEDIANTE ACOPLAMIENTO DE  
PROCESOS FÍSICO-QUÍMICOS Y BIOLÓGICOS**

MEMORIA

Que para optar  
al grado de Doctor  
presenta

**Iván Rodríguez Hernández**

Febrero 2017



**Juan Antonio Melero Hernández**, Catedrático de Universidad en el área de Ingeniería Química del Departamento de Tecnología Química y Energética, Tecnología Química y Ambiental y Tecnología Mecánica y Química Analítica de la Universidad Rey Juan Carlos,

y

**Fernando Martínez Castillejo**, Profesor Titular de Universidad en el área de Ingeniería Química del Departamento de Tecnología Química y Energética, Tecnología Química y Ambiental y Tecnología Mecánica y Química Analítica de la Universidad Rey Juan Carlos,

**CERTIFICAN:**

Que el presente trabajo de investigación titulado "**Tratamiento de aguas residuales industriales mediante acoplamiento de procesos físico-químicos y biológicos**" constituye la memoria que presenta el Licenciado en Ciencias Ambientales **Iván Rodríguez Hernández** para optar al grado de Doctor por la Universidad Rey Juan Carlos, y ha sido realizado en los laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos bajo nuestra dirección.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Móstoles, a 7 de Febrero de 2017.

Fdo. Juan Antonio Melero Hernández

Fdo. Fernando Martínez Castillejo



## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero agradecer a toda la gente que ha estado a mi lado todos estos años. Especialmente quiero expresar mi agradecimiento a mis directores, Dr. D. Juan Antonio Melero y Dr. D. Fernando Martínez por su gran apoyo y su motivación, ya que siempre han supuesto para mí una fuente de inspiración por su brillantez, esfuerzo y entrega como investigadores. Porque me han orientado y motivado para trabajar de forma inteligente y esmerada, suponiendo para mí un ejemplo de dedicación y profesionalidad.

Gracias también a Dra. D<sup>a</sup>. Isabel Pariente ya que me enseñó y guió desde el primer día que empecé a trabajar con ella, apoyándome en todo momento, ofreciéndome siempre su ayuda y conocimiento, confiando en mí y ejerciendo como una gran maestra. También quiero agradecer a Dr. D. Raúl Molina por todo lo que he aprendido a su lado, por su incesante ayuda, apoyo y por haber podido contar con él en todo momento a lo largo de estos años. Este agradecimiento quería hacerlo extensible también a Dra. D<sup>a</sup>. Yolanda Segura por su ayuda cuando la he necesitado y su apoyo a mi investigación. Asimismo, quiero agradecer a Daniel, Tim, Damien, Rob, Sergi, Ed, Juan José y Jinyuan por lo que aprendí de ellos y hacer de Australia una estancia maravillosa y productiva.

Muchas gracias a todos mis compañeros y amigos del grupo, y en especial a toda la gente que trabaja y ha trabajado conmigo en el Centro de Apoyo Tecnológico por todos los momentos y vivencias compartidas durante estos años.

A mi familia, especialmente a mis padres y mi hermano por todo lo que me quieren, por los valores que me han aportado y que me hacen ser quien soy, por apoyarme en todo lo que he hecho a lo largo de mi vida y creer en mí siempre.

A Andrea, por ser mi gran apoyo durante estos años, por escucharme, quererme, comprenderme, animarme, aguantarme, compartir buenos y malos momentos y por hacerme tan feliz.





**A mi padre**

**A mi madre**

**A mi hermano**

**A Andrea**



**“Quiero compartir con ustedes el secreto que me ha  
llevado a alcanzar todas mis metas: mi fuerza reside  
únicamente en mi tenacidad”**

**(Louis Pasteur)**



## **TRABAJOS CIENTÍFICOS FRUTO DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN**

### **Artículos publicados en revistas científicas**

- Molina R., Pariente M.I., Rodríguez I., Martínez F., Melero J.A. Treatment of an agrochemical wastewater by combined coagulation and Fenton oxidation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 89 (8), 2014, 1189-1196.
- Pliego G., Zazo J.A., Pariente M.I., Rodríguez I., Petre A.L., Leton P., García J. Treatment of a wastewater from a pesticide manufacture by combined coagulation and Fenton oxidation. *Environmental Science and Pollution Research*. 21 (21), 2014, 12129-12134.
- Molina R., Pariente M.I., Vasiliadou I., Rodríguez I., Martínez F., Melero J.A. A friendly-biological reactor simulator (BioReSIM) as teaching tool for studying biological processes in wastewater treatment processes. @tic. *Revista de Innovació educativa (Universitat D´Valencia)*. 13, 2014, 104-113.

En preparación:

- F. Martínez, R. Molina, M.I. Pariente, I. Rodríguez, M.E. Suárez-Ojeda, J. Carrera, E. Becerra, J.A. Melero. Integrated process of coagulation and biological degradation of a non-biodegradable industrial agrochemical wastewater.
- F. Martínez, R. Molina, Y. Segura, I. Rodríguez, M.I. Pariente, J.A. Melero. Towards an enhanced biodegradability of an actual pharmaceutical wastewater by Fenton oxidation as pretreatment.

### **Asistencia a congresos**

- Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química (Septiembre 2013, Santander (España)): Assessment of inorganic polyferric chloride as coagulant for the treatment of an agrochemical wastewater. J. A. Melero, F. Martínez, R. Molina, M. I. Pariente, I. Rodríguez. Presentación oral.

- Third European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (Octubre 2013, Almería (España)): Treatment of an agrochemical wastewater by combined coagulation and Fenton oxidation. M.I. Pariente, I. Rodríguez, J.A. Melero, F. Martínez, R. Molina. Póster.
- Third European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (Octubre 2013, Almería (España)): Treatment of a wastewater from a pesticide manufacture by Combined Coagulation and Fenton Oxidation. Pliego, G.; Zazo, J.A.; Pariente, M.I.; Rodríguez, I.; Petre, A.L.; Leton, P.; García, J. Póster.
- Eco STP (Junio 2014, Verona (Italia)): LCA study of heterogeneous and homogeneous Fenton processes for the treatment of an industrial pharmaceutical wastewater. R. Molina, R. Rodríguez, G. Subirá, M.I. Pariente, I. Rodríguez, J.J. Espada, J.A. Melero, F. Martínez. Presentación oral.
- Eco STP (Junio 2014, Verona (Italia)): Combined physicochemical and biological processes for the treatment of an agrochemical industry wastewater. R. Molina, M.I. Pariente, I. Rodríguez, E. Becerra, M.E. Suárez-Ojeda, F. Martínez, J.A. Melero. Póster.
- META (Junio 2014, Alicante (España)): Kinetic modelling of an SBR biological reactor for the treatment of phytosanitary residual wastewater. R. Molina, M.I. Pariente, I. Rodríguez, J.A. Melero, F. Martínez. Póster.
- META (Junio 2014, Alicante (España)): Advanced technologies for the treatment of a real effluent from a pharmaceutical industry. F. Martínez, I. Rodríguez, Y. Segura, S. Álvarez, A. Rodríguez, P. Letón, J.A. Perdigón, G. Pliego, Z. Martínez, V. González. Póster.
- ANQUE-ICCE-BIOTEC (Junio 2014, Madrid (España)): BioReSIM: A computer program for identification and simulation of biological reactors in wastewater treatment. R. Molina, M.I. Pariente, I. Vasiliadou, I. Rodríguez, F. Martínez, J.A. Melero. Presentación oral.

- ANQUE-ICCE-BIOTEC (Junio 2014, Madrid (España)): Removal of chemical and biological emerging pollutants in wastewater by coupling biotreatment and solar photocatalytic processes. H. Gómez-Couso, E. Ares-Mazás, I. Polo-López, P. Fernández-Ibañez, R. Timmers, I. Rodríguez, R. Molina, F. Martínez, J. Marugán. Póster.
- 7th European Meeting on Chemical Industry and Environment (EMChIE 2015, Junio 2015, Tarragona (España)): RBCs for urban wastewater treatment in decentralized areas with removal of emerging pharmaceutical pollutants. M.I. Pariente, R. Molina, I. Rodríguez, J.A. Melero, F. Martínez. Póster.
- 4th European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (Octubre 2015, Athens (Greece)): Towards an Enhanced Biodegradability of an Actual Pharmaceutical Wastewater. F. Martínez, M.I. Pariente, Y. Segura, R. Molina, I. Rodríguez, J.A. Melero. Presentación oral.
- REMTAVARES Workshop "Leading edge technologies for the removal of emerging pollutants" (Noviembre 2016, Madrid (España)): Techno economic assessment of intensive Fenton process and combination of Fenton and sequential biological processes for the treatment of a pharmaceutical wastewater. I. Rodríguez, I. Pariente, R. Molina, F. Martínez, J.A. Melero. Presentación oral.





---

## **ÍNDICE**

<b>1. RESUMEN</b> .....	<b>3</b>
<b>2. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>15</b>
<b>2.1. TIPOS DE AGUAS RESIDUALES</b> .....	<b>17</b>
<b>2.2. AGUAS RESIDUALES SECTOR AGROQUÍMICO</b> .....	<b>18</b>
2.2.1. Características físico-químicas .....	19
2.2.2. Tipos de tratamiento .....	22
<b>2.3. AGUAS RESIDUALES SECTOR FARMACÉUTICO</b> .....	<b>27</b>
2.3.1. Características físico-químicas .....	27
2.3.2. Tipos de tratamiento .....	31
<b>2.4. TECNOLOGÍAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES</b> .....	<b>38</b>
2.4.1. Tratamientos físico-químicos .....	40
2.4.2. Tratamientos avanzados de oxidación .....	43
2.4.3. Tratamientos biológicos aerobios .....	49
2.4.3.1. Tipos de biorreactores aerobios .....	50
2.4.3.2. Biorreactores secuenciales semicontinuos (SBR) .....	53
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	<b>65</b>
<b>4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>69</b>
<b>4.1. TRATAMIENTO DE LAS AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES</b> .....	<b>69</b>
4.1.1. Agua residual agroquímica .....	70
4.1.1.1. Pre-tratamiento físico-químico .....	70
4.1.1.2. Tratamiento avanzado de oxidación Fenton .....	72
4.1.1.3. Tratamiento biológico secuencial por cargas (SBR) .....	72
4.1.1.4. Valorización de fangos metálicos del tratamiento físico-químico .....	75
4.1.2. Agua residual farmacéutica .....	76

---

---

4.1.2.1. Pre-tratamiento físico-químico.....	77
4.1.2.2. Pre-tratamiento avanzado de oxidación Fenton.....	78
4.1.2.3. Tratamiento biológico secuencial por cargas (SBR).....	79
<b>4.2. INSTALACIONES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>82</b>
4.2.1. Ensayos de coagulación-floculación .....	82
4.2.2. Ensayos catalíticos avanzados de oxidación Fenton .....	83
4.2.2.1. Reactor tipo autoclave presurizado.....	83
4.2.2.2. Reactor de tanque agitado no presurizado .....	84
4.2.3. Biorreactor secuencial por cargas (SBR).....	85
4.2.3.1. Biorreactor SBR a escala laboratorio .....	86
4.2.3.2. Biorreactor SBR a escala piloto.....	88
<b>4.3. PREPARACIÓN COAGULANTES INORGÁNICOS.....</b>	<b>91</b>
<b>4.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....</b>	<b>92</b>
4.4.1. Coagulantes inorgánicos poliméricos .....	92
4.4.2. Sólidos porosos .....	94
4.4.2.1. Isotermas de adsorción/desorción de N <sub>2</sub> a 77K.....	94
4.4.2.2. Análisis termogravimétrico (TGA) .....	95
4.4.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	96
4.4.3. Efluentes líquidos de aguas residuales .....	97
4.4.3.1. Carbono orgánico total (COT) .....	97
4.4.3.2. Demanda química de oxígeno (DQO).....	98
4.4.3.3. Nitrógeno total .....	99
4.4.3.4. Determinación de cloruros, fosfatos, nitritos, nitratos y sulfatos .....	101
4.4.3.5. Contenido de sólidos.....	102
4.4.3.6. Metales disueltos .....	105
4.4.3.7. pH .....	106
4.4.3.8. Turbidez .....	106
4.4.3.9. Conductividad .....	106

---

---

4.4.3.10. Color.....	106
4.4.3.11. Peróxido de hidrógeno .....	107
4.4.3.12. Biodegradabilidad, toxicidad e inhibición mediante respirometría .....	107
4.4.4. Fangos.....	114
4.4.4.1. Índice Biótico de Fangos (IBF).....	114
4.4.4.2. Índice de fangos (IF).....	117
<b>4.5. EVALUACIÓN TECNO-ECONÓMICA DE PROCESOS .....</b>	<b>119</b>
4.5.1. Cálculo de costes de amortización.....	120
4.5.1.1. Costes totales de construcción.....	120
4.5.1.2. Costes de los equipos principales (P).....	122
4.5.2. Costes anuales de operación .....	124
4.5.2.1. Costes de materias primas y servicios auxiliares .....	124
4.5.2.2 Costes de bombas de impulsión.....	126
4.5.2.3. Costes de sistemas de agitación .....	128
4.5.2.4. Costes de estufas, hornos y cintas transportadoras.....	129
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>133</b>
<b>5.1. TRATAMIENTO DEL AGUA RESIDUAL AGROQUÍMICA .....</b>	<b>133</b>
5.1.1. Caracterización inicial de lotes 1 y 2.....	134
5.1.2. Pre-tratamiento físico-químico .....	138
5.1.2.1. Preparación y caracterización del coagulante polimérico de cloruro poliférrico (CPF) .....	139
5.1.2.2. Pre- tratamiento físico-químico del lote 1.....	142
5.1.2.3. Pre- tratamiento físico-químico del lote 2.....	151
5.1.2.4. Evaluación pre-tratamiento físico-químico .....	152
5.1.3. Tratamientos finales de afino .....	155
5.1.3.1. Tratamiento avanzado de oxidación Fenton del lote 1 .....	156
5.1.3.2. Tratamiento biológico secuencial del lote 2 .....	161
5.1.4. Valorización de los lodos metálicos del proceso físico-químico..	181

---

---

5.1.5. Evaluación tecno-económica de procesos de tratamiento.....	189
5.1.5.1. Alcance evaluación tecno-económica .....	190
5.1.5.2. Diagramas de flujo y balances .....	190
5.1.5.3. Coste unitario de los procesos de tratamiento .....	197
<b>5.2. TRATAMIENTO DEL AGUA RESIDUAL FARMACÉUTICA .....</b>	<b>201</b>
5.2.1. Caracterización inicial.....	201
5.2.2. Pre-tratamiento físico-químico .....	204
5.2.3. Pre-tratamiento avanzado de oxidación Fenton .....	206
5.2.4. Tratamiento biológico secuencial.....	219
5.2.5. Evaluación tecno-económica de procesos de tratamiento.....	244
5.2.5.1. Alcance evaluación tecno-económica .....	245
5.2.5.2. Diagramas de flujo y balances .....	245
5.2.5.3. Coste unitario de los procesos de tratamiento .....	252
<b>6. <u>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</u> .....</b>	<b>259</b>
<b>7. <u>ANEXOS</u>.....</b>	<b>269</b>
<b>7.1. INVENTARIO DE REACTIVOS.....</b>	<b>269</b>
<b>7.2. MODELO DE SIMULACIÓN DEL TRATAMIENTO BIOLÓGICO SECUENCIAL.....</b>	<b>271</b>
<b>7.3. EVALUACIÓN TECNO-ECONÓMICA DE LOS PROCESOS DE TRATAMIENTO DE LAS AGUAS RESIDUALES.....</b>	<b>276</b>
7.3.1. Procesos de tratamiento del agua residual agroquímica.....	276
7.3.1.1. Lote 1: Proceso combinado de tratamiento físico-químico de coagulación-floculación y tratamiento avanzado de oxidación tipo Fenton.....	276
7.3.1.2. Lote 2: Proceso combinado de tratamiento físico-químico de coagulación-floculación y tratamiento biológico secuencial .....	281
7.3.2. Procesos de tratamiento del agua residual farmacéutica.....	286

---

7.3.2.1. Proceso combinado de tratamiento avanzado de oxidación tipo Fenton y tratamiento biológico secuencial en SBR .....	286
7.3.2.2. Proceso avanzado de oxidación tipo Fenton en condiciones intensivas .....	290
<b>8. <u>ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS</u> .....</b>	<b>297</b>
<b>8.1. <u>ÍNDICE DE TABLAS</u> .....</b>	<b>297</b>
<b>8.2. <u>ÍNDICE DE FIGURAS</u>.....</b>	<b>301</b>
<b>9. <u>BIBLIOGRAFÍA</u>.....</b>	<b>309</b>

---



## **1. RESUMEN**

---

---





El presente trabajo se engloba dentro de la línea de investigación que se desarrolla en el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos en procesos de depuración de aguas residuales. Este trabajo ha sido financiado por la Comunidad de Madrid a través de los proyectos de la Red Madrileña de Tratamientos Avanzados de Aguas Residuales, S2009/AMB-1588 y S2013/MAE-2716 enfocados en el estudio del tratamiento de aguas residuales industriales con contaminantes no biodegradables, y por el Ministerio de Educación, Cultura y Deporte a través de un contrato F.P.U. (Formación de Profesorado Universitario, AP2010-0746) durante el período 2012-2015.

El agua es un recurso natural necesario y a la vez escaso en el mundo. En concreto, tres cuartas partes de la superficie terrestre están cubiertas por agua, sin embargo sólo un 0,007% es agua dulce, que pueda ser aprovechada fácilmente para las necesidades de la sociedad. Por otro lado, el incremento de la población trae consigo un aumento de las necesidades de agua cada vez mayor, que provoca su contaminación tras su aplicación en actividades urbanas, agrícolas o industriales. Esto hace necesario la búsqueda de nuevas tecnologías o combinaciones de éstas para su tratamiento con el fin de obtener un agua que pueda ser reutilizada o vertida cumpliendo la actual normativa. La Unión Europea ha elaborado

una legislación muy restrictiva. La Directiva 2013/39/UE establece la política de aguas comunitaria. En esta Directiva se define la contaminación como una alteración de la calidad del agua debida a la actividad humana y el daño que esto puede causar en el medio ambiente.

Las aguas residuales industriales suelen ser más peligrosas que las urbanas ya que suelen poseer una mayor carga orgánica pudiendo contener sustancias tóxicas y no biodegradables, así como una mayor variabilidad en su composición y producción. Por tanto, estos efluentes son una prioridad y es necesario desarrollar nuevas soluciones que permitan su depuración hasta alcanzar los límites de vertido. Asimismo, la viabilidad económica de estos tratamientos es otro factor determinante a tener en cuenta para su implantación a escala real.

Entre las aguas residuales, las procedentes de las industrias del sector agroquímico y farmacéutico tienen un importante peso en el mundo. Asimismo presentan una elevada peligrosidad para el medio ambiente, y por ello son el objetivo de la presente investigación.

Ambos efluentes industriales se caracterizan por poseer una carga orgánica superior a la de las aguas residuales urbanas y una variabilidad composicional importante debido a la variedad de procesos que se emplean en función de los productos que se fabrican. Asimismo, son efluentes que contienen sustancias tóxicas y no biodegradables, con una relación de Demanda Biológica de Oxígeno (DBO) y Demanda Química de Oxígeno (DQO) inferior a 0,2. Por tanto, la naturaleza de estos efluentes industriales impide su tratamiento mediante sistemas de depuración convencionales basados en tratamientos biológicos finales de menores costes de operación, teniendo que recurrir a tratamientos específicos de mayor coste. En este sentido, la presente investigación se ha centrado en el desarrollo y evaluación de diferentes estrategias de tratamiento desde un punto de vista tecno-económico con el fin de alcanzar los límites legales de vertido.

Por tanto, el objetivo principal de esta investigación ha sido evaluar una estrategia de tratamiento basada en un pre-tratamiento de un agua residual agroquímica y farmacéutica que permita alcanzar un efluente biodegradable para su posterior tratamiento biológico. Asimismo, se ha

planteado un estudio tecno-económico comparativo entre las estrategias propuestas y el coste del tratamiento real.

Los pre-tratamientos estudiados han sido tratamientos físico-químicos, así como procesos avanzados de oxidación Fenton. Los primeros se basan en la separación de la carga contaminante mediante un proceso de coagulación-floculación, mientras que en los segundos se reduce la carga contaminante mediante su oxidación a subproductos más biodegradables.

Tras los pre-tratamientos, se ha evaluado la viabilidad del tratamiento biológico, optándose por la utilización de los reactores secuenciales semicontinuos (de sus siglas en inglés Sequencing Batch Reactor, SBR) los cuales son una modificación del proceso de fangos activos, en los que todas las etapas de operación tienen lugar en el mismo reactor. Su modo de operación, por cargas, es muy versátil y permite el tratamiento de efluentes con posibles fluctuaciones de carga, así como atenuar el impacto de sustancias tóxicas en un tratamiento biológico.

## **Tratamiento del agua residual agroquímica**

En este primer apartado se aborda el tratamiento de un agua residual procedente de una empresa agroquímica de formulación de productos fitosanitarios. Para este primer agua residual se trataron dos lotes diferentes correspondientes a dos períodos de producción, para evaluar la variabilidad composicional del agua y la posibilidad de emplear estrategias diferentes. En ambos casos, las aguas residuales fueron caracterizadas tras ser recibidas. En el caso del lote 1, se determinaron concentraciones de carbono orgánico total (COT), nitrógeno total (NT) y sólidos totales de 5.116, 520 y 5.277 mg/L, respectivamente. En el caso del lote 2, las concentraciones de esos parámetros variaron a 5.898, 325 y 5.792 mg/L, respectivamente. Asimismo, ambos efluentes se caracterizaron también por una baja biodegradabilidad. La relación DBO/DQO fue de 0,13 y 0,06 para los lotes 1 y 2, respectivamente, y ensayos respirométricos revelaron también bajos porcentajes de biodegradabilidad (en torno al 15% en ambos lotes), así como valores de toxicidad de 11% y 37% para los lotes 1 y 2, respectivamente. Los valores obtenidos en ambos efluentes no permitían su tratamiento directo en un proceso biológico.

De la concentración de sólidos totales obtenida se observó que más de un 95% en ambos lotes se debía a sólidos disueltos, lo que hizo plantear un tratamiento físico-químico de coagulación-floculación como posible pre-tratamiento para reducir la carga contaminante y/o aumentar la biodegradabilidad.

Dentro del tratamiento físico-químico se evaluó el rendimiento de un coagulante inorgánico polimérico como el cloruro poliférrico (CPF). Se prepararon diferentes disoluciones de coagulantes poliméricos modificando la relación molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  desde valores de 0,5 hasta valores de 3. La modificación de esta relación molar tiene como consecuencia la formación de diferentes especies de hierro (III), denominadas monoméricas ( $\text{Fe}_a$ ), polinucleares de reducido número de átomos de hierro ( $\text{Fe}_b$ ) y agregaciones polinucleares de elevado peso molecular ( $\text{Fe}_c$ ).

En el lote 1, se determinó una composición óptima de la solución coagulante de cloruro poliférrico de relación molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  de 2 y una dosis de hierro de 1.000 mg/L. Los resultados obtenidos con dicha composición fueron eliminaciones de COT y NT de 81% y 72%, respectivamente, lo cual permite obtener un efluente con valores de COT de 956 mg/L y NT de 144 mg/L. Para el lote 2 se utilizó también el coagulante con  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  de 2 y resultó en eliminaciones de COT y NT, del 49% y el 11%, respectivamente, alcanzando una concentración de COT de 3.000 mg/L y de NT de 288 mg/L.

La aplicación de estos coagulantes demostró ser una alternativa viable en ambos lotes de agua residual agroquímica, proporcionando eliminaciones de COT de 81% y 49%, para los lotes 1 y 2 respectivamente, superiores a las obtenidas con un coagulante inorgánico convencional (cloruro de hierro). Asimismo, se observó que la presencia de diferentes especies polinucleares de hierro en el coagulante polimérico permite aumentar la eficacia del proceso de coagulación-floculación puesto que cada una de las especies de hierro se ven involucradas en diferentes mecanismos de coagulación y floculación. De este modo, se evidenciaron no sólo las propiedades coagulantes sino también floculantes de los coagulantes poliméricos de cloruro poliférrico.

En el caso del lote 1, debido a la carga orgánica moderada del efluente en forma de COT de 956 mg/L, se decidió realizar un tratamiento de oxidación avanzada tipo Fenton con condiciones moderadas de peróxido de hidrógeno y a diferentes temperaturas (50°C, 70°C y 90°C). El tratamiento de oxidación a 90°C y con la dosis estequiométrica de peróxido permitió reducir la carga contaminante de DQO y NT hasta valores de 1.394 y 92 mg/L, respectivamente, ambos por debajo de los límites exigidos (Decreto 57/2005).

En el caso del segundo lote la mayor carga de COT de 3.000 mg/L tras el pre-tratamiento de coagulación-floculación hace que la aplicación de un proceso avanzado de oxidación tipo Fenton pueda ser menos viable económicamente al requerir un mayor consumo de peróxido (concentración de peróxido de hidrógeno es proporcional a la carga contaminante de COT). Por tanto, en este caso se planteó un tratamiento biológico secuencial, dado que la biodegradabilidad del efluente pre-tratado aumentó también hasta un 63%. La estrategia propuesta en este caso fue introducir el agua residual pre-tratada en un reactor biológico combinando este efluente con un agua residual sintética urbana simulada con una carga de COT similar a la que se tiene en una estación depuradora de aguas residuales convencional. Así, para una carga de COT constante en el alimento de 1000 mg/d, se procedió a incrementar de manera progresiva la cantidad de la carga de COT procedente del agua residual agroquímica pre-tratada en el alimento alcanzando porcentajes de 4%, 10%, 20% y 50% en peso. El rendimiento y estabilidad del tratamiento biológico fueron buenos en cuanto a la reducción de COT y la concentración de biomasa (SSV). A partir de los índices característicos de fangos (Índice Biótico de Fangos (IBF) e Índice de Fangos (IF)) se pudo determinar una disminución de la calidad con el incremento de la carga de COT de agua residual pre-tratada en el alimento, si bien en el caso del IF se obtuvieron valores satisfactorios (70,5/100) para la carga de 50% de COT de agua residual agroquímica pre-tratada. En el caso del IBF se obtuvo una valoración peor (3/10), si bien se observa una adaptación del fango desde los 20 hasta los 60 días de operación (de 1/10 a 3/10, respectivamente). Asimismo, el efluente obtenido tras el tratamiento biológico cumple con los requisitos de vertido marcados por la legislación de la Comunidad de Madrid en cuanto a valores de DQO, SS y NT (Decreto 57/2005).

Por otro lado, se propuso un modelo matemático matricial inspirado en "Activated Sludge Model No 1" (ASM1) que usa el COT disuelto como fuente de carbono con el objetivo de evaluar el incremento de la carga orgánica del agua residual pre-tratada sobre los parámetros del modelo. El rendimiento ( $Y_c$ ) y la tasa máxima de crecimiento específico ( $\mu_{max}$ ) de la biomasa, como parámetros del modelo biológico propuesto, disminuyen ligeramente con el incremento de la carga de COT del agua residual agroquímica pre-tratada, poniendo de manifiesto una buena adaptación del proceso biológico a la carga contaminante del agua residual agroquímica.

También se propuso un proceso de valorización del fango metálico generado en el proceso de coagulación-floculación del agua agroquímica. Este proceso de valorización se realizó mediante diferentes métodos resultando el más eficaz la activación química con KOH (relación KOH:sólido seco de 3:1) y térmica a 750°C. Este método permitió obtener un sólido poroso con una superficie BET de 1.240 m<sup>2</sup>/g similar a la de un carbón activado comercial y con una capacidad máxima de adsorción de 163 mg COT/g adsorbente, superior a la de un carbón activado comercial, aunque con una cinética de adsorción más lenta, cuando se empleó en el tratamiento del agua residual agroquímica sin pre-tratar.

Finalmente, se realizó una evaluación tecno-económica de los procesos de tratamiento propuestos para los lotes 1 y 2, evaluando los costes de inversión y operación. El resultado del estudio determinó que ambas estrategias son más económicas que la retirada del agua residual a través de un gestor autorizado que es lo que está haciendo actualmente la empresa agroquímica generadora de este agua residual con un coste de 90 euros/m<sup>3</sup>. De las dos estrategias de tratamiento estudiadas, resultó más económica la combinación del tratamiento físico-químico de coagulación-floculación con un tratamiento de oxidación avanzada tipo Fenton en condiciones suaves de operación (36 euros/m<sup>3</sup>), debido a unos menores costes de inversión y operación para la construcción y funcionamiento del proceso de tratamiento. Este proceso combinado de tratamiento físico-químico con un tratamiento de oxidación avanzada tipo Fenton supone una reducción del 60% del coste de la empresa a través de un gestor autorizado. Este ahorro permitiría la recuperación de los costes de inversión en 5 años aproximadamente.

## **Tratamiento del agua residual farmacéutica**

En este segundo apartado se aborda el tratamiento de un agua residual procedente de una industria farmacéutica de síntesis orgánica. El agua residual fue caracterizada tras su recepción determinando valores de carga orgánica total (COT) de 1.440 mg/L, así como valores de nitrógeno total (NT) de 207 mg/L. Asimismo, el agua residual se caracterizaba por su elevada concentración de sólidos totales de 17.615 mg/L. El agua residual mostró, a partir de ensayos respirométricos, una baja biodegradabilidad (17%), junto con una capacidad inhibitoria del 30% y una toxicidad del 14%. De la elevada concentración de sólidos totales se determinó que un 96% eran sólidos disueltos. Debido a la elevada concentración de sólidos disueltos se propuso un pre-tratamiento físico-químico de coagulación-floculación. Por otra parte, también se planteó un proceso avanzado de oxidación Fenton debido a que la propia empresa emplea esta tecnología para su tratamiento, aunque en este caso se estudiaron condiciones suaves de operación para evaluarlo como tratamiento previo a un proceso biológico final.

En el tratamiento físico-químico, se emplearon tanto coagulantes inorgánicos tradicionales de sulfato de aluminio y cloruro férrico, como coagulantes inorgánicos poliméricos de hierro como el cloruro poliférrico empleado para el agua agroquímica, y el sulfato poliférrico. Sin embargo, ninguno de los coagulantes resultó efectivo alcanzando eliminaciones de COT muy bajas (11%), y un incremento de biodegradabilidad poco significativo (del 17% al 35%).

El tratamiento avanzado de oxidación Fenton como pre-tratamiento se estudió con el objetivo de alcanzar un efluente biodegradable en unas condiciones de temperatura y consumo de peróxido de hidrógeno como oxidante más bajas de las empleadas en el proceso Fenton implantado en la empresa farmacéutica para el tratamiento de sus aguas. Así, se consiguió reducir la temperatura de 120°C a 70°C y la dosis de peróxido hasta un 35% del valor del proceso industrial. En estas condiciones, se alcanzó una eliminación de COT del 34%, una biodegradabilidad del 97%, lo cual permitía su tratamiento posterior mediante un proceso biológico.

El tratamiento biológico se realizó en un reactor SBR mediante un incremento progresivo de la proporción de agua residual pre-tratada del proceso Fenton en un agua residual real procedente de la salida del tratamiento primario de la planta piloto de depuración de aguas residuales del Campus de Móstoles de la Universidad Rey Juan Carlos. La proporción de agua residual pre-tratada respecto al agua residual real del tratamiento primario se incrementó en porcentajes volumétricos de 20%, 35%, 50% y 100%. Los resultados de COT, NT y SSV demostraron una progresiva adaptación del proceso biológico a las cantidades crecientes de agua residual pre-tratada. El tratamiento biológico fue capaz de eliminar un 94% y un 32% de COT y NT, respectivamente. Los índices microbiológicos IBF e IF revelaron una estabilidad de la calidad del fango cuando se incrementa la carga de COT del agua residual farmacéutica pre-tratada en el alimento, alcanzando valores óptimos para el IF (85/100) cuando únicamente se alimenta agua farmacéutica pre-tratada. En el caso del índice IBF, se obtiene una valoración más baja (4/10), sin embargo, existe una gran estabilidad en el parámetro durante todas las etapas experimentales fluctuando entre valores de 4/10 y 5/10 y con una población de protozoos muy similar y estable.

El estudio cinético del sistema de tratamiento biológico mediante un modelo matricial inspirado en ASM1 propuesto, empleando COT disuelto como fuente de carbono permitió observar las variaciones de los parámetros del modelo. El rendimiento ( $Y_c$ ) y la tasa máxima de crecimiento específico ( $\mu_{max}$ ) de la biomasa, disminuyen ligeramente con el incremento de la carga de COT del agua residual farmacéutica pre-tratada, como consecuencia de la adaptación del proceso biológico a una mayor carga contaminante del agua residual farmacéutica. El valor de la tasa de eliminación de nitrógeno asociada a la eliminación de COT ( $i_{xb}$ ) disminuye a medida que se incrementa la carga del agua residual farmacéutica pre-tratada. Esta variación se ha atribuido a un ligero incremento de la tasa de biodegradación de la materia orgánica en detrimento de la eliminación de NT a través de procesos de nitrificación/desnitrificación. La predominancia de una elevada degradación de la carga contaminante de materia orgánica, así como la mayor dificultad de eliminar el nitrógeno incorporado a través del agua residual farmacéutica pre-tratada, justifican la disminución del parámetro  $i_{xb}$ .



Finalmente, se realizó una evaluación tecno-económica comparativa de un proceso Fenton en condiciones suaves acoplado a un proceso biológico respecto al proceso Fenton intensivo que utiliza la empresa como proceso único. La estimación de los costes de inversión y de los costes de operación revelaron que si bien el proceso combinado supone mayores costes de inversión debido a un mayor número de equipos, también conduce a unos menores costes unitarios de tratamiento (33% inferiores), principalmente debido al menor consumo de peróxido de hidrógeno (24 euros/m<sup>3</sup> frente a 16 euros/m<sup>3</sup>). Asimismo, la reducción de los costes unitarios permite compensar la inversión inicial de la planta en seis años aproximadamente.



## **2. INTRODUCCIÓN**

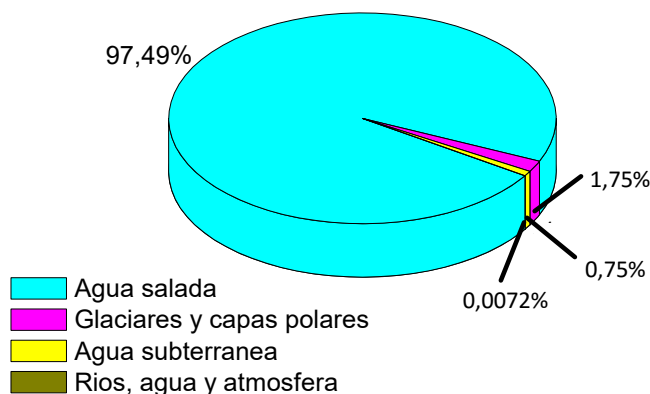
---



El agua es un recurso natural, imprescindible para la vida humana y animal, y escaso a nivel mundial. El planeta posee tres cuartas partes de su superficie cubiertas de este preciado bien, sin embargo, el acceso a un agua de calidad es complicado para gran parte de una población mundial en aumento, que supera ya los 7.000 millones de habitantes (FAO, 2002).

De toda esta masa acuosa que supone en total  $1.386 \text{ km}^3$ , la mayor parte del agua forma parte de los mares, un agua salada que supone  $1.351 \text{ km}^3$  o lo que es lo mismo 97,5% de los recursos hídricos mundiales. El resto del agua, es decir,  $35 \text{ km}^3$  es el agua dulce (2,5% del agua total), que es el que usa el hombre para sus necesidades fisiológicas, sociales (beber, cocinar, cultivar, agricultura, aseo personal, etc.) e industriales. De estos recursos de agua dulce,  $24,4 \text{ km}^3$  (1,75%) están en forma de glaciares y capas polares por lo cual, no están disponibles de manera directa para el ser humano. Otros  $10,5 \text{ km}^3$  (0,75%) son los acuíferos subterráneos, parte de los cuales debido a su profundidad no son explotados por el ser humano por razones tecnológicas. Finalmente,  $0,1 \text{ km}^3$  de agua dulce (ríos, embalses, lagos y atmósfera) que suponen el 0,0072% del total de la masa acuosa del planeta que puede ser aprovechada fácilmente para las necesidades de la sociedad (Figura 2-1).

La baja disponibilidad de agua y el crecimiento gradual de su demanda para fines industriales y domésticos, junto con un aumento de los efluentes contaminados, ha dado lugar a la necesidad de nuevos métodos de tratamientos de aguas residuales para su regeneración y reutilización.



**Figura 2-1. Distribución del agua salada y dulce en el mundo.**

En consecuencia, en la Unión Europea se ha establecido una legislación cada vez más restrictiva empezando por la Directiva 2000/60/CE y su modificación la Directiva 2013/39/UE en la que se desarrolla un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas, y por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas.

En primer lugar sería necesario definir que es la contaminación de las aguas. Según la Directiva 2013/39/UE se define la misma como *"la introducción directa o indirecta, como consecuencia de la actividad humana, de sustancias o calor en la atmósfera, el agua o el suelo, que puedan ser perjudiciales para la salud humana o para la calidad de los ecosistemas acuáticos, o de los ecosistemas terrestres que dependen directamente de ecosistemas acuáticos, y que causen daños a los bienes materiales o deterioren o dificulten el disfrute y otros usos legítimos del medio ambiente"*. Asimismo, se define contaminante como *"cualquier sustancia que pueda causar contaminación"*.

## 2.1. Tipos de aguas residuales

Entre las múltiples clasificaciones de las aguas residuales la que más se emplea es la que tiene en cuenta su procedencia. De esta manera, las aguas residuales según su origen se clasifican en:

- Aguas residuales urbanas

Según la Directiva 91/271/CEE y su modificación la Directiva 98/15/CE las aguas residuales urbanas, son por una parte, las aguas residuales domésticas producidas básicamente por el metabolismo humano y las actividades domésticas, o bien la mezcla de las mismas con aguas residuales procedentes de locales comerciales o industriales (con la misma composición que las domésticos) y/o con las aguas de escorrentía pluvial.

Las aguas residuales urbanas contienen compuestos orgánicos de origen animal, vegetal o sintético, siendo las proteínas, hidratos de carbono y lípidos los más habituales. Asimismo, contienen compuestos inorgánicos que incluyen los sólidos de origen generalmente mineral, y ciertos compuestos como sulfatos o carbonatos (Martín García y col., 2006).

- Aguas residuales agrícolas

Son las aguas procedentes de la actividad ganadera y agrícola. Estas aguas poseen gran cantidad de materia orgánica, nitrógeno, fósforo y materia en suspensión. Asimismo, en estas aguas se suelen encontrar residuos orgánicos de pesticidas usados para la eliminación de plagas en el campo. Estas aguas pueden incorporarse al conjunto de aguas superficiales (ríos, lagos y mares) o bien acabar en las aguas subterráneas (embalses subterráneos y acuíferos) a las que llegan por infiltración en el terreno (Liu, 2007).

- Aguas residuales industriales

En la Directiva 91/271/CEE y su modificación la Directiva 98/15/CE, el agua residual industrial se define como todas las aguas residuales vertidas desde locales utilizados para efectuar cualquier actividad comercial

o industrial, que no sean aguas residuales domésticas ni aguas de escorrentía pluvial.

En general, hay que destacar que este tipo de aguas tienen una composición mucho más heterogénea que las aguas residuales urbanas como consecuencia de las diferentes actividades industriales. Asimismo, los efluentes industriales poseen una carga variable en función de la procedencia de los mismos y resultan mucho más peligrosos que los domésticos debido a que las cargas orgánicas que contienen en términos de demanda química de oxígeno (DQO) y carbono orgánico total (COT) superan con creces los de estas últimas. Además, en ocasiones pueden contener compuestos de elevada toxicidad y no biodegradables, lo cual convierte estos efluentes en prioritarios y hace necesario la búsqueda de fórmulas de tratamiento cada vez más eficientes para su vertido a la red de saneamiento (Von Sperling, 2007).

A continuación, este apartado de introducción se va a centrar en dos tipos de aguas residuales industriales que son el objeto de la presente memoria de investigación: aguas residuales de origen agroquímico y farmacéutico.

## **2.2. Aguas residuales sector agroquímico**

La industria agroquímica juega un importante papel en la economía mundial, debido a su elevada producción vinculada a las necesidades alimenticias mundiales. Esta necesidad de suministrar alimentos a una población mundial creciente, y a un precio asequible es el motivo del aumento en el uso de fertilizantes, fitosanitarios o biocidas y productos químicos para la agricultura. Según el Reglamento UE nº 528/2012 relativo a la comercialización y el uso de biocidas, los biocidas se definen como *"aquellas sustancias activas y preparados que contienen una o más sustancias activas, presentados en la forma en que son suministrados al usuario, destinados a destruir, contrarrestar, neutralizar, impedir la acción o ejercer el control de otro tipo sobre cualquier organismo nocivo por medios químicos o biológicos"*. Los productos fitosanitarios se pueden clasificar como insecticidas, herbicidas, fungicidas, acaricidas, nematocidas, molusquicidas o antibióticos según el organismo objetivo al que van dirigidos.



La industria agroquímica ha experimentado un crecimiento de un 11% anual los últimos cinco años, y no cesa en la fabricación de nuevos fertilizantes y pesticidas cada vez más eficaces en el control de las plagas y la mejora de las cosechas (Cheremisinoff y Rosenfeld, 2011). En este sentido, cabe destacar que el sector fitosanitario español obtuvo en 2015 ventas por valor de 1.000 millones de euros, en Europa en 2015 fueron de unos 12.000 millones de euros, mientras que en el mundo, se estima que alcanzarán los 59.000 millones de dólares en 2016 (Brocos, 2012; Peñalba, 2015; Lafuente Torregrosa, 2015; Pozo, 2015).

Esta producción creciente también conlleva la aparición de una serie de problemas e impactos sobre el medio ambiente, los recursos naturales y la salud humana, y una importante producción de efluentes acuosos contaminados. La regulación de este tipo de vertidos industriales en la Comunidad de Madrid, se produce a través de la Ley 10/1993 de 26 de octubre, y su modificación en el Decreto 57/2005. En cuanto a los productos fitosanitarios, la legislación europea incluye algunos de ellos en la lista de sustancias prioritarias de la Directiva Marco 2013/39/UE, como por ejemplo los plaguicidas tipo ciclodieno, diurón, endosulfán, isoproturón, DDT o clorpirifós entre otros. Asimismo, la Directiva 98/83/CE relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano, y su modificación el Reglamento (CE) nº 596/2009, establece una concentración máxima total de plaguicidas en este tipo de aguas de 0,5 µg/L.

### **2.2.1. Características físico-químicas**

La industria del sector agroquímico para la producción de fitosanitarios es muy diversa y en ella confluyen diferentes tipos de plantas pudiéndose agrupar fundamentalmente en plantas de síntesis de los principios o ingredientes activos que componen los productos de este sector y las plantas de formulación, que a partir de los principios activos preparan el producto final mediante mezcla con otros constituyentes como disolventes, surfactantes, tensioactivos, estabilizantes y/o colorantes.

Respecto a la industria encargada de la fabricación, su producción se puede clasificar en las siguientes categorías de productos: inorgánicos, organoclorados, organofosforados, organonitrogenados, metales, organometálicos, fenólicos, carboxilatos metálicos, amonio cuaternario,

otros compuestos orgánicos, biológicos y piretroides. Como se puede observar es una industria con una producción muy amplia y por lo tanto requiere un gran número de materias primas entre las que destacan disolventes, ácidos, bases y gases industriales. Asimismo, se utilizan metales (arsénico, cobre, cromo, manganeso, zinc, mercurio, antimonio), compuestos inorgánicos (cianuro, nitrato, fosfato, sulfato, cloruro, amina, anilida), una amplia gama de precursores orgánicos (ácido acético, ácido benzoico, fenoles clorados, ácido nafténico) y en algunos casos se usan aceites.

En las plantas de formulación de fitosanitarios, los materiales de entrada los conforman los concentrados de fitosanitarios, procedentes de las plantas de fabricación o síntesis, así como diluyentes y otros aditivos químicos como son los materiales de formulación y preparación según el tipo de fitosanitario formulado. En el caso de las formulaciones líquidas se añaden disolventes, tensioactivos o emulsionantes para conseguir tanto la disolución, como la dispersión adecuada del reactivo sólido en la preparación líquida obtenida. En el caso de las formulaciones sólidas incluyen como ingredientes inertes, necesarios para modificar sus características de dosificación o de aplicación: azufre, óxido de silicio, cal, yeso, talco, bentonita, caolines y ceniza volcánica. Los ingredientes activos presentes son los insecticidas, herbicidas orgánicos e inorgánicos, etc., siendo todos ellos venenos y fuentes de fugas, escapes o contaminación de aguas, recipientes y atmósfera.

La corriente acuosa mayoritaria generada en las plantas de formulación se debe a la limpieza de equipos y zonas de proceso relacionadas. La limpieza de los equipos de mezcla y almacenamiento genera un agua residual con productos fitosanitarios. Esta limpieza y descontaminación es realizada al terminar la fabricación de un tipo de fitosanitario para evitar contaminación cruzada y también cuando los equipos son parados de manera previa a una revisión técnica. La limpieza se lleva a cabo normalmente mediante el uso de agua a alta presión, con generadores de vapor, o mediante baños de disolvente. Durante la limpieza, se producen fugas y vertidos, por lo tanto, es necesario limpiar el suelo, paredes y exterior de los equipos. Esta parte de la limpieza se realiza con mangueras de agua e incluso con mopas y escobillas de goma. En esta limpieza también se generan aguas residuales que contienen pesticidas y disolventes. Entre estos disolventes se encuentran compuestos como

xilenos (derivados del benceno), y disolventes clorados que se encuentran en la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas de la Directiva Marco 2013/39/UE. En España esta ley ha sido traspuesta a través de la Ley 62/2003, de 30 de diciembre, de medidas fiscales, administrativas y del orden social que incluye en su artículo 129 la modificación del texto refundido de la Ley de Aguas, aprobado por Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, por la que se incorpora al derecho español la Directiva 2000/60.

La Tabla 2-1 muestra las características de aguas residuales procedentes de los diferentes tipos de plantas agroquímicas descritas.

**Tabla 2-1. Características de las corrientes de industrias agroquímicas de diferente tipo.**

Tipo de planta	Características					
	DQO (mg/L)	DBO (mg/L)	pH	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	DBO:DQO	Sólidos (mg/L)
Síntesis	7000	-	7-8	-	Baja	5200
Formulación	28000	2100	5-6	-	0,07	-

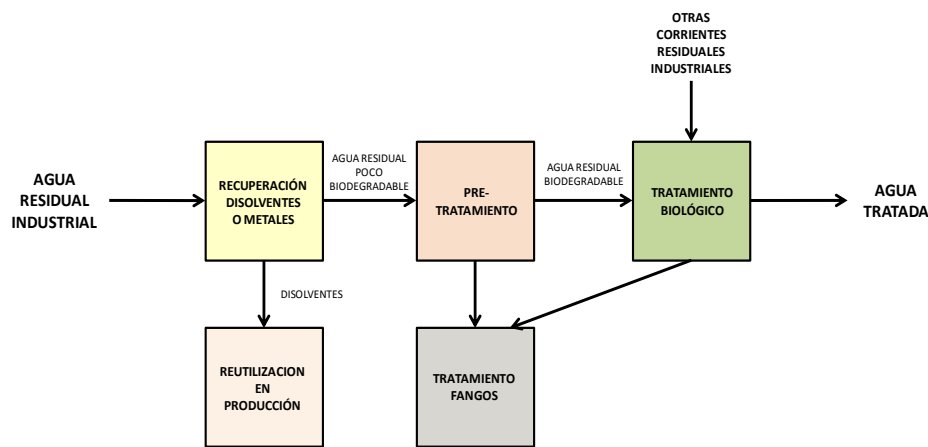
Como se puede observar, las aguas residuales procedentes de la industria agroquímica presentan problemas debido a los componentes tóxicos que poseen en su seno, las elevadas DQO de estas aguas hasta 30.000 mgO<sub>2</sub>/L (Pariente y col., 2013) y DBO baja comparada con la DQO. Asimismo, presentan altos contenidos de sólidos en muchos casos (Singare y Dhabarde, 2014), presencia de principios activos de los productos fitosanitarios sintetizados y resultan en muchos casos aguas de proceso no biodegradables, y que presentan una elevada toxicidad, por lo cual en la mayoría de los casos, no pueden ser tratadas de manera directa en un tratamiento biológico convencional. Los productos fitosanitarios, como se ha comentado anteriormente forman parte de las corrientes acuosas en cualquier proceso de fabricación o limpieza de esta industria, por lo tanto, las aguas residuales generadas deben presentar un tratamiento acorde. Estos productos tienen normalmente un efecto directo y adverso sobre los organismos vivos, se disuelven fácilmente en el agua, por lo que su entrada en el ciclo hidrológico es muy sencilla, y son altamente tóxicos, carcinogénicos, neurotóxicos y persistentes en la naturaleza incluso en

concentraciones de picogramos (IARC, 1986; Al Hattab y Ghaly, 2012). Las concentraciones en las que se pueden encontrar estos contaminantes en estas aguas residuales se encuentran entre 1 mg/L y 1.000 mg/L (Ballesteros y col., 2009) lo que unido a su elevada peligrosidad para los seres vivos hace que estos efluentes deban ser tratados de manera prioritaria (Oller y col., 2010).

## **2.2.2. Tipos de tratamiento**

Las aguas residuales de la industria agroquímica presentan una composición muy variable presentando en su seno disolventes, surfactantes, tensioactivos, metales y principios activos fitosanitarios lo cual les confiere una elevada toxicidad. Esto hace necesario la utilización de tratamientos específicos que permitan eliminar aquellas sustancias tóxicas y no biodegradables. Como se muestra en la Figura 2-2 el tratamiento más sugerido se basa en la eliminación previa de disolventes y metales. Como el fin último es tratar de gestionar el agua como un efluente susceptible de tratamiento biológico, en ocasiones es necesario un pre-tratamiento adicional para la reducción de la toxicidad y aumentar la biodegradabilidad del agua residual (Figura 2-2; World Bank, 2007).

En el caso de las tecnologías para la eliminación de metales empleadas en la industria agroquímica predominan aquellas que se basan en la conversión del metal a una forma insoluble para separarla del agua mediante procesos de floculación, sedimentación y filtración. Para ello se utilizan agentes químicos como el ácido sulfhídrico, óxido de calcio, sosa caustica, sulfuro de sodio, compuestos ferrosos o férricos. Además, es posible añadir polímeros para mejorar la floculación y sedimentación. Otros métodos alternativos para la eliminación de metales en este tipo de efluentes industriales incluyen intercambio iónico, oxidación-reducción, ósmosis inversa y carbones activos (Wang y col., 2005). Las tecnologías más empleadas para la separación de disolventes, son la destilación o la evaporación (CPCB, 2007). Asimismo, se precisa un tratamiento para los fangos obtenidos en el proceso de pre-tratamiento y en el tratamiento biológico, existiendo diferentes posibilidades entre las que se encuentra la deshidratación mediante filtros o centrifugación, digestión anaerobia y/o secado natural (Wang, 2011).



**Figura 2-2. Esquema típico de tratamiento de aguas residuales de la industria agroquímica (World Bank, 2007).**

Para la eliminación de productos fitosanitarios que se encuentran en estas aguas tras el proceso de limpieza de los tanques de formulación, se pueden encontrar multitud de tratamientos destacando los de precipitación, coagulación-floculación, sedimentación, flotación, filtración, procesos de membrana, técnicas electroquímicas, procesos biológicos, reacciones de oxidación, adsorción e intercambio iónico (Foo y Hameed, 2010). Lapertot y col., (2006) usando un proceso foto-Fenton homogéneo para una combinación de pesticidas en un agua residual sintética alcanzaron un 80% de eliminación de COT. La coagulación ha sido probada por Cheng y col., (2007) eliminando un 17% de triazina de aguas residuales con una dosis de 0,5 g/L de cloruro de polialuminio. En el caso de los procesos de membrana, Ahmad y col., (2008) utilizaron membranas de nanofiltración para eliminar atrazina, uno de los pesticidas más usados, y dimetoato alcanzando rechazos de 90 y 80% respectivamente. Memon y col., (2008) eliminaron metil paratión con residuos de piel de sandía alcanzando adsorciones de 99% de este compuesto con 0,1 g de adsorbente en 20 mL de disolución. Asimismo, la adsorción ha mostrado ser eficiente con diferentes tipos de materiales de bajo coste, por ejemplo Islam y col., (2009) eliminaron pesticidas organofosforados de aguas residuales sintéticas mediante el uso de hojas de té llegando a una eliminación de 96% de quinalfos.

Sin embargo en lo que respecta a aguas residuales de la industria agroquímica, que cuentan como se ha comentado previamente con una elevada complejidad, al combinar en su seno disolventes, restos de aditivos químicos y restos de productos fitosanitarios adquiriendo una elevada DQO, el tipo de tecnologías empleadas abarcan normalmente tratamientos térmicos, de oxidación, coagulación o tratamientos biológicos (Tabla 2-2). La elevada toxicidad de este tipo de aguas hacen que el tratamiento biológico directo sea complicado (Chen y col., 2007). Una alternativa directa de tratamiento es la incineración del residuo resultante a temperaturas mayores a 1.000°C evitando la formación de intermedios tóxicos (Felsot y col., 2003). Misra y col., (2013) emplearon un tratamiento de coagulación-floculación para un agua residual procedente de la producción de fitosanitarios con una DQO de 6.000-7.000 mg O<sub>2</sub>/L, obteniendo los mejores resultados con 300 mg/L de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y 0,25 mg/L de floculante y una eliminación de DQO del 55%. También se ha probado como primer tratamiento un proceso de oxidación, así se pueden encontrar trabajos que usan únicamente esta tecnología, por ejemplo, Li y col., (2009) utilizaron el proceso Fenton homogéneo para el tratamiento de aguas agroquímicas con una DQO de 3,2 gO<sub>2</sub>/L obteniendo una eliminación de 96% con 2,5 g/L de Fe y una dosis 100 mL/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30%v/v. Gar Alalm y col., (2015) emplearon el proceso foto-Fenton para tratar el agua de una industria agroquímica consiguiendo en un tiempo de 120 minutos y utilizando 3 g/L de catalizador de hierro y 1 g/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, una reducción de un 91% de la DQO alimentada de 84.000 gO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>·d.

Por otro lado, el uso de tratamientos biológicos de manera aislada ha sido estudiado por Jin y col., (2010) mediante un reactor de fangos activos presurizado consiguiendo eliminar un 92% de la DQO del agua residual agroquímica alimentada con concentraciones de la misma de 5.800 a 7.600 gO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>·d, con una concentración de biomasa en forma de sólidos en suspensión (SS) de 6.000 mg/L, una aireación de 25 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>·h durante 6 h y una presión de 0,3 MPa. Por su parte, Karkare y Murthy (2012) trataron un agua residual de una industria de productos fitosanitarios mediante un sistema biológico de fangos activos. En concreto, mediante una concentración elevada de biomasa de 25.000 mg SS/L, un TRH de 8 horas, una relación DQO:N:P de 100:10:1, una concentración de oxígeno disuelto de 1 a 2,5 mg/L y una velocidad de agitación de 600 rpm, fueron capaces de reducir en un 81% la DQO inicial del agua (1.300 mgO<sub>2</sub>/L) que había

sido tratada previamente en un tratamiento primario de coagulación-floculación en origen.

Finalmente, se destacan aquellos trabajos en los que se ha estudiado la viabilidad de un pre-tratamiento seguido de un tratamiento biológico. Por ejemplo, Chen y col., (2007) usaron un sistema combinado Fenton homogéneo y un reactor de fangos. En el sistema Fenton a pH 3 se elimina un 64% de la DQO inicial (40 mmol Fe/L y 97 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/L) con un tiempo de residencia de 2 horas, aumentando su relación DBO/DQO de 0,18 a 0,47, y en el posterior sistema biológico con biomasa inmovilizada, pH 7,5 y un TRH de 1 día se consigue un 85% de eliminación de DQO con una concentración de biomasa de 7.000 mg/L y una carga orgánica de entrada de 3.000 g DQO/m<sup>3</sup>·d. Zapata y col., (2010) trataron un agua residual de limpieza de tanques de una industria de producción de pesticidas mediante un sistema acoplado de un reactor foto-Fenton con luz solar (pH 3 y 20 mg/L de hierro) y una carga de entrada de 500 g COT/m<sup>3</sup>·d seguido de un reactor biológico de biomasa inmovilizada con condiciones de pH controladas (7-7,5), oxígeno disuelto de 4 a 6 mg/L y un TRH de 20 h. La eliminación fue del 50% de COT en el tratamiento foto-Fenton y un 84% en el sistema combinado. Pariente y col., (2013) proponen el acoplamiento de un tratamiento de oxidación avanzado tipo Fenton en heterogéneo utilizando un reactor de lecho fijo, y a continuación un reactor de contactores biológicos rotativos con 0,71 m<sup>2</sup> de biomasa fijada, 40% de superficie sumergida de los discos y 30 r.p.m. de velocidad de rotación. Este tratamiento es capaz de reducir el COT del influente un 78% de una alimentación de 25.000 g COT/m<sup>3</sup>·d, siendo decisivo el tratamiento de oxidación para incrementar la biodegradabilidad del influente en el proceso biológico de una relación DBO/DQO de 0,07 a 0,13 y disminuyendo la concentración de COT a la mitad. Finalmente, Manekar y col., (2013) proponen un diseño de planta completa para el tratamiento del agua residual de otra industria de síntesis de pesticidas y para ello ensayaron un aireador capaz de eliminar el amonio presente (90%), seguido de un sistema de dos reactores tipo SBR a un pH de 7,2 y una concentración de oxígeno disuelto de 2,5 mg/L: en el primero con una concentración de biomasa de 3.350 mg SS/L se produjo un 90% de eliminación de DQO en un TRH de 3 días, y un segundo reactor SBR para nitrificación del resto de amonio presente en un TRH de 3 días en el que se eliminó un 72% de DQO adicional y la eliminación del 99% del amonio.

Tabla 2-2. Tratamientos empleados en aguas residuales de la industria agroquímica.

Referencia	Descripción agua	Tratamiento	Carga orgánica (kg DQO o COT/m <sup>3</sup> · d)	Resultado
Gar Alalm y col., (2015)	Agua industria agroquímica de síntesis de pesticidas; DQO <sub>0</sub> = 7000 mg O <sub>2</sub> /L	Foto-Fenton (3 g FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O/L y 1 g H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /L) y Foto-catálisis con TiO <sub>2</sub> (2 g/L TiO <sub>2</sub> y pH 3,8)	84 (tiempo de residencia (TR) = 120 min)	X <sub>DQO</sub> = 91% foto-Fenton; X <sub>DQO</sub> = 80% foto-catálisis
Pariente y col., (2013)	Agua industria agroquímica de formulación de pesticidas; COT <sub>0</sub> = 9040 mg/L	Fenton heterogéneo (0,23 g H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /g COT, 80°C, pH 3) + CBR (30 rpm, TRH 8,75 d)	25 (TRH = 8,75 h)	X <sub>COT</sub> = 78%
Manekar y col., (2013)	Agua industria agroquímica síntesis y formulación de pesticidas; DQO <sub>0</sub> = 3300 mg O <sub>2</sub> /L	Aireador + SBR dos etapas + filtración/adsorción	0,55 (diluida) (TRH = 6 d)	X <sub>DQO</sub> = 87%
Misra y col., (2013)	Agua industrial agroquímica de síntesis de pesticidas; DQO <sub>0</sub> = 6500 mgO <sub>2</sub> /L	Coagulación-floculación: Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	153 (TR = 61 min)	X <sub>DQO</sub> = 55%
Karkare y Murthy., (2012)	Agua industria agroquímica de síntesis de pesticidas tratada en un primario; DQO <sub>0</sub> = 1275 mg O <sub>2</sub> /L	Reactor de fangos activos	3,8 (TRH = 8 h)	X <sub>DQO</sub> = 81%
Zapata y col., (2010)	Agua residual industria agroquímica de síntesis de pesticidas; COT <sub>0</sub> = 500 mg/L	Foto-Fenton homogéneo (Fe <sup>2+</sup> 20 mg/L, pH 2,8) + reactor biológico biomasa inmovilizada (TRH 32 h).	0,5 (TRH = 20 h)	X <sub>COT</sub> = 84%
Jin y col., (2010)	Agua residual agroquímica de síntesis de pesticidas con alta concentración de pesticidas; DQO <sub>0</sub> = 2500-5000 mg O <sub>2</sub> /L	Reactor de fangos activos a presión (0,3 MPa) y 25°C	5,8-7,6 (TRH = 6-8 h)	X <sub>DQO</sub> = 85-92,5%
Li y col., (2009)	Agua industrial agroquímica de síntesis de pesticidas (triazophos); DQO <sub>0</sub> = 3200 mgO <sub>2</sub> /L; 0,06% p/p triazophos	Fenton homogéneo: pH =4; 2,5 g FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O; 1,5 h	28,8 (TR = 1,5 h)	X <sub>DQO</sub> = 96%
Chen y col., (2007)	Agua residual agroquímica de formulación pesticidas organofosforados; DQO <sub>0</sub> = 33700 mg O <sub>2</sub> /L	Fenton-homogéneo (Fe <sup>2+</sup> 40 mmol/L, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 97 mmol, pH 3, 2 h) + coagulación (3,2 g/L Ca(OH) <sub>2</sub> ) + reactor película biomasa inmovilizada (TRH 1d, pH 7,5, 7,2 g/L SSV)	3 (TRH = 1 d y 2 h)	X <sub>DQO</sub> = 64% Fenton; X <sub>DQO</sub> = 25% coagulación; X <sub>DQO</sub> = 85% biológico



## **2.3. Aguas residuales sector farmacéutico**

La industria farmacéutica es la segunda industria en cuanto a productividad en España, muy por encima de la media nacional. La producción en el año 2013 en España fue de 14 mil millones de euros. Asimismo, es el quinto mercado farmacéutico a nivel europeo (Farmaindustria, 2014). En la Unión Europea, esta industria alcanza 164 mil millones de euros en cuanto a su producción (2013), y a nivel mundial se mueve en torno a los 1.000 billones de dólares (IMS Health, 2015).

Los motivos de este gran nivel productivo se encuentran en el incremento del uso de fármacos en los países desarrollados, el incremento del gasto farmacéutico tanto de fármacos comerciales en los países desarrollados, como de genéricos en los emergentes y la aparición de nuevos fármacos para tratar diferentes patologías (Constantino, 2015). En cualquier caso, todo ello es debido al incremento del nivel de vida y desarrollo en los diferentes países y al aumento de la población mundial. Por lo tanto, cada año se fabrican en el mundo ingentes cantidades de estos productos (Díaz-Cruz y Barceló, 2005; Klavarioti y col., 2009) y su fabricación provoca que se generen enormes volúmenes de agua residual farmacéutica (Laera y col., 2011).

### **2.3.1. Características físico-químicas**

Los residuos de la industria farmacéutica se encuentran entre los más complejos que existen (Gadipelly y col., 2014). Este tipo de industrias poseen diferentes procesos en los que se emplean gran cantidad de materias primas para producir una amplia gama de productos finales con el fin de satisfacer la demanda de cada país. Este tipo de efluentes contiene, además de los residuos de los productos sintetizados en la industria, disolventes e intermedios que pueden no ser biodegradables e incluso tóxicos para los ecosistemas y poblaciones que los comprenden. Como consecuencia de su actividad, se generan un elevado número de efluentes residuales en volúmenes variables y con características diferentes, los cuales varían según el tipo de planta y momento del año. Por lo tanto, es complicado generalizar los efluentes producidos por este tipo de industrias (Kwang Ng y col., 2014).

En el caso de la legislación aplicable a este tipo de corrientes residuales, la Comunidad de Madrid cuenta con la Ley 10/1993, de 26 de octubre, sobre vertidos líquidos industriales al sistema integral de saneamiento, en cuyos anexos se regulan valores de ciertos parámetros que se deben cumplir antes de poder verter las aguas residuales industriales a la red general. Esta ley es modificada por el Decreto 57/2005, de 30 de junio en el cual se revisan los valores de los parámetros legislados recogidos en sus anexos.

Por otro lado, está el problema de los disolventes empleados durante la producción, algunos de los cuales se encuentran presentes en la lista de sustancias prioritarias de la Directiva 2013/39/UE, que modifica la Directiva Marco 2000/60/CE y la Directiva 2008/105/CE, en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, como el benceno y el 1-2-dicloroetano.

Los diferentes principios activos se obtienen a través de procesos puramente de síntesis química o mediante procesos biológicos de fermentación.

Si bien, hay una gran variedad de procesos, materias primas, productos finales y diferencias entre plantas de producción, es posible establecer una clasificación de la industria farmacéutica agrupándola en torno a aquellas plantas que poseen procesos, formas de deposición de residuos y métodos de tratamiento similares:

1. Plantas de fermentación.
2. Plantas de síntesis de química orgánica.
3. Plantas de fermentación y síntesis de química orgánica.
4. Plantas de producción biológica.
5. Plantas de formulación, combinación y preparación de medicamentos.

Las plantas de fermentación usan procesos de fermentación partiendo de microorganismos seleccionados para obtener productos farmacéuticos de química fina como vitaminas, enzimas o antibióticos. Los procesos típicos incluyen la producción de inóculos, fermentación (proceso de crecimiento), ajuste químico de los medios de cultivo, evaporación, filtración y secado. El residuo generado en el proceso se conoce como cultivo de fermentación agotado y representa los contenidos restantes del

tanque de fermentación tras la extracción del contenido farmacéutico activo. Este residuo puede contener elevadas concentraciones de disolventes y la parte de biomasa responsable de la fermentación. El agua residual obtenida con alto contenido orgánico se caracteriza por su elevada DBO, elevado contenido en amonio y restos de biomasa (proteínas, grasas, fibras, carbohidratos, etc.).

Las plantas farmacéuticas de síntesis química elaboran diversos compuestos químicos orgánicos (ingredientes activos) para la producción de una amplia gama de fármacos. En estas plantas, se realizan procesos de síntesis, extracciones con disolventes, cristalizaciones, filtraciones y secados. Los residuos que se generan en este tipo de procesos suelen ser aguas de refrigeración, vapor condensado, licores madre, lavados de productos cristalizados y disolventes obtenidos en el proceso. Como se ha comentado previamente, estos efluentes se caracterizan por una elevada carga orgánica, son difíciles de tratar y de manera habitual pueden provocar toxicidad o inhibición en sistemas biológicos (Gupta y col., 2006).

La mayoría de plantas son realmente combinaciones de las dos anteriores.

Por otro lado, las plantas de producción biológica parten de materias primas naturales como plantas o animales, que son extraídas y purificadas para la producción de antitoxinas, antisueros, vacunas, sueros, toxoides y antígenos. Para su producción se parte de materias primas naturales como animales o plantas y se realiza una extracción en sucesivas etapas hasta que se obtiene el producto final (Gadipelly y col., 2014). En estos procesos se utilizan disolventes para eliminar aceites o grasas y extraer el producto final, el pH es ajustado mediante ácidos o bases y se usan metales como agentes precipitantes. Las aguas residuales que se producen en este tipo de plantas contienen estiércoles animales, órganos de animales, fluidos, grasas, sangre, granos gastados, cultivo biológico, disolventes, antisépticos, herbicidas y lavados de equipos y suelos. Los tipos de residuo generado incluyen: residuos de animales de prueba; residuos de patógenos infecciosos de investigaciones de laboratorio sobre enfermedades animales; residuos tóxicos químicos de investigación bacteriológica, botánica y zoológica; residuos de producción de antitoxinas y antisueros. Son corrientes que presentan elevada DQO, DBO, sólidos totales, toxicidad, color y olor. Sin embargo, la relación DBO:DQO suele ser alta.

Finalmente, las plantas de preparación y formulación de fármacos que se dedican a la mezcla, encapsulación y empaquetado en las cuales se obtienen los productos farmacéuticos en sus diferentes formatos: cápsulas, pastillas, etc. Estas aguas pueden contener compuestos como azúcar, maíz, cacao, lactosa, calcio, gelatina, alcohol, glicerina, aspirina, penicilina, etc. Las aguas residuales de estas plantas se caracterizan por ser ligeramente ácidas y por poseer una elevada carga orgánica, baja concentración de sólidos en suspensión y cierto grado de toxicidad. De cualquier forma, la cantidad de agua residual que procede de estas plantas es mucho menor que la que se genera en las anteriores.

En la Tabla 2-3 se muestran las características de las corrientes de cada una de los tipos de industria farmacéutica.

**Tabla 2-3. Características de las corrientes de industrias farmacéuticas de diferente tipo (Gupta y col., 2006).**

Tipo de planta	Características					
	DQO (mg/L)	DBO (mg/L)	pH	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	DBO:DQO	Sólidos (mg/L)
<b>Fermentación</b>	-	5000-20000	3-7	100-250	Elevada	18600-23900
<b>Síntesis química</b>	4377	2221	3-8	-	0,2-0,4	-
<b>Biológica</b>	21200	14200	6	2200	0,7	20000
<b>Formulación</b>	-	750-2000	-	Bajo	-	200-400

Respecto a los disolventes utilizados en la industria farmacéutica, y que pueden formar parte de las corrientes residuales, se encuentran por un lado los disolventes de reacción y purificación, utilizados para disolver reactivos sólidos, gaseosos y viscosos entre los que se encuentran el benceno, fenol, tolueno, disolventes halogenados y cianuros. Por otro lado, se usan otro tipo de disolventes no convencionales como el metanol, etanol, isopropanol, acetona o acetato de etilo (Gadipelly y col., 2014).

Las características comunes que presentan normalmente estas aguas son (Schröder, 1999; Lefebvre y Moletta, 2006; Zalakain y Manterola, 2011; Mowla y col., 2014):

- La presencia simultánea de una fracción no biodegradable que integran disolventes, intermedios y productos de síntesis, y una fracción que si resulta fácilmente biodegradable (alcoholes o glicoles).
- Elevada DQO y COT.
- Alto contenido en sólidos totales.
- Elevado contenido salino debido a las etapas de acidificación y neutralización en los procesos de producción.
- Producción periódica y variabilidad de la composición de manera diaria o según el período del año.
- Pueden contener compuestos tóxicos y persistentes (disolventes, intermedios y productos de síntesis) lo que dota a estas aguas de una elevada toxicidad.
- Fuerte olor debida a la presencia de disolventes.

Por tanto, este tipo de aguas no pueden ser tratadas con tratamientos convencionales y es necesaria la aplicación de nuevas tecnologías con el objeto de alcanzar los límites de vertido marcados por la legislación.

### **2.3.2. Tipos de tratamiento**

A modo de ejemplo, en la Figura 2-3 se muestra un esquema general de tratamiento de aguas residuales de la industria farmacéutica (Verma, 2011). Como se observa en el esquema, el agua residual generada puede ser conducida directamente a un tratamiento biológico, combinado con las otras corrientes residuales procedentes de la planta, cuando su fracción fácilmente biodegradable es lo suficientemente elevada. En los casos en que no es así, se precisan otro tipo de tratamientos, como tratamientos avanzados de oxidación, así como tratamientos físico-químicos para la eliminación de materia coloidal mediante coagulación-floculación, y la recuperación de disolventes o metales, procedentes de los procesos de lavado de tanques de preparación.

Debido a la gran variabilidad existente en la composición de este tipo de efluentes, se han ensayado diferentes estrategias para su tratamiento. En el caso de los tratamientos biológicos, los procesos anaerobios principalmente, los aerobios, así como las combinaciones entre

ambos, han demostrado ser una alternativa para este tipo de aguas cuando se utilizan elevados tiempos de retención hidráulicos (TRH). Mayabhate y col., (1988) utilizaron un reactor biológico aerobio para el tratamiento de un agua residual farmacéutica de síntesis química cuyo efluente presentaba una relación DBO/DQO elevada de 0,6, logrando una eliminación de DQO entre 86-91% con una concentración de SSV de 3.600 mg/L. Por su parte, Oz y col., (2004) llegaron a degradar en un reactor anaerobio hasta un 71% de la DQO del agua residual farmacéutica con una carga orgánica alimentada de 6 kg DQO/m<sup>3</sup>·d (corriente diluida 60% p/v con agua sintética), un TRH de 3,5 días y una concentración de SSV de 150.000 mg/L. También, se ha probado la combinación de un reactor aerobio seguido de un reactor anaerobio de membrana, alcanzándose hasta un 95% de eliminación de DQO cuya carga orgánica alimentada al reactor de membrana osciló entre 0,01 y 0,4 kg DQO/m<sup>3</sup>·d, para un TRH de 1 día en el reactor aerobio más 1 día en el anaerobio y una carga másica de 0,0,1-0,6 en el reactor aerobio y de 0,003-0,08 kg DQO/kg SSV·d en el anaerobio (Chang y col., 2008). Chelliapan y col., (2011) también utilizaron un reactor anaerobio de flujo ascendente para un agua residual farmacéutica de las industrias de fermentación y síntesis química. Se alimentaron cargas de 0,4 a 1,9 kg DQO/m<sup>3</sup>·d y se lograron eliminaciones de 70-75% con un TRH de 4 días. Por su parte, Shi y col., (2014) utilizaron una combinación de reactores anaerobio (de flujo ascendente) y aerobio (membrana) para tratar 8 kg DQO/m<sup>3</sup>·d, un TRH de 2 días y una concentración de SSV de 2.300 mg/L. El sistema consiguió una eliminación de un 95% de DQO y un 51% de nitrógeno total (NT). Finalmente, Kwang Ng y col., (2014) utilizaron un reactor de membrana anaerobio modificado usando unos soportes esféricos para la biomasa tratando aguas con cargas entre 8 y 37 kg DQO/m<sup>3</sup>·d y un TRH de 42,6 h, así como una concentración de sólidos en suspensión volátiles (SSV) de 2.000 mg/L. El problema de este tipo de reactores es el ensuciamiento que se corrige con el uso de estas esferas.

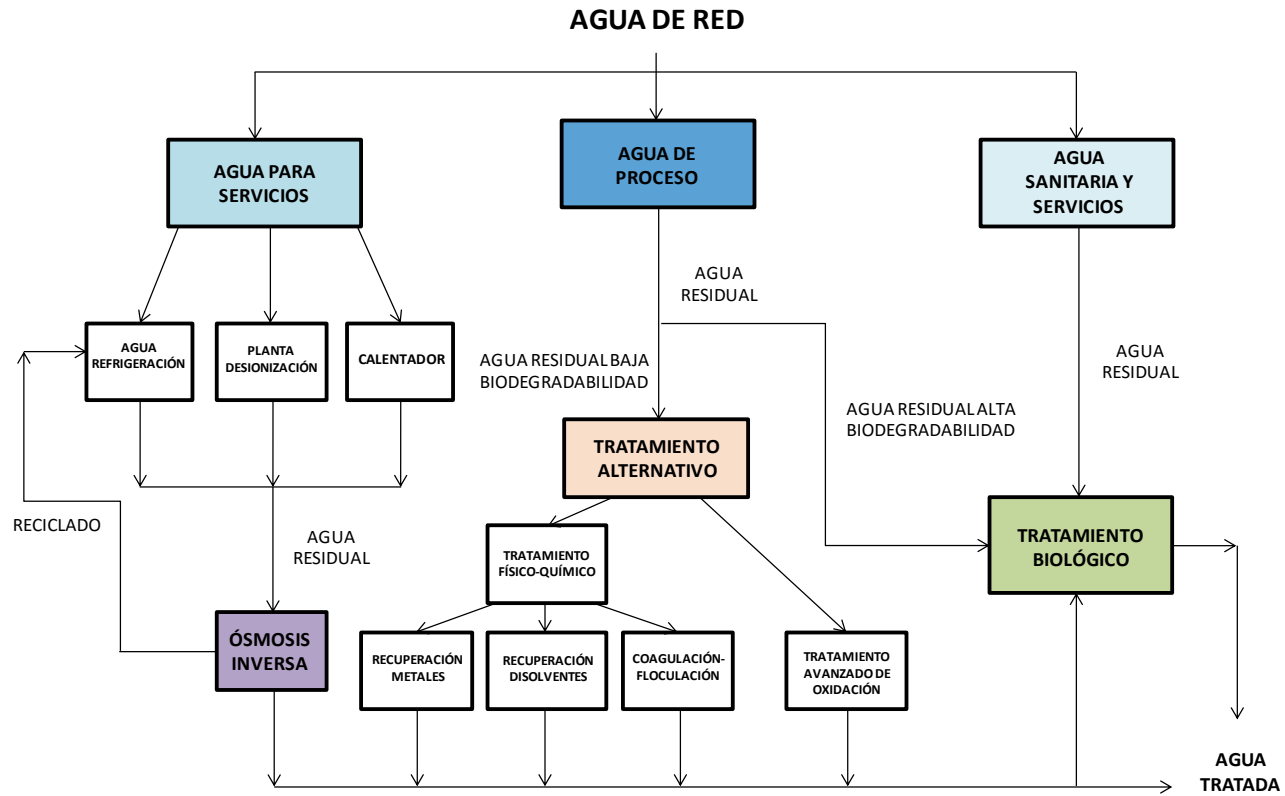


Figura 2-3. Esquema típico de tratamiento de aguas residuales de la industria farmacéutica (Verma, 2011).

En este sentido, si bien los tratamientos biológicos son la opción más barata disponible, en el caso de estas aguas, especialmente en el caso de los efluentes de plantas de síntesis orgánica o de producción de antivirales o antiseros, la presencia de un gran número de compuestos orgánicos tóxicos, no biodegradables y refractarios para los microorganismos hacen que en términos generales no sean muy aconsejables como primera línea de tratamiento, siendo precedidos o sustituidos por otros tratamientos convencionales (Strenn y col., 2004; Gupta y col., 2006). Entre ellos, se pueden citar tratamientos físico-químicos como la coagulación-floculación, o los tratamientos para la recuperación o eliminación de disolventes y metales. Torres y col., (1997) analizaron diversos coagulantes inorgánicos comerciales de composición desconocida, cloruro férrico, sulfato férrico y sulfato de aluminio, así como el efecto del tipo de agitador y el mezclado realizado a la hora de tratar unas aguas residuales de una industria farmacéutica alcanzándose en el mejor de los casos un 40% de reducción de una DQO inicial de 60 g/L y una dosis óptima de coagulante de entre 600-800 mg/L en coagulantes comerciales. En este caso, se muestra que el rendimiento depende del tipo de coagulante, la velocidad de mezcla y el agitador empleado. Jain y col., (2001) emplearon diferentes coagulantes como sulfato de aluminio, sulfato férrico, cloruro férrico, cloruro de polialuminio y carbonato de calcio eliminando un 70% de la DQO utilizando una combinación de carbonato de calcio:sulfato de aluminio:polielectrolito de 300:100:0,1 mg/L, respectivamente. En el caso de la eliminación de metales, uno de los tratamientos típicos empleados en la industria farmacéutica es la precipitación química (Cheremisnoff, 1998). Ibigbami y col., (2016) con una combinación de peróxido de hidrógeno (0,75% v/v), sulfato de aluminio (30% v/v) y un lecho de bentonita eliminaron un 89% del hierro (pH 8), un 92% del zinc y un 94% del níquel (pH 10) presentes en un efluente de una industria farmacéutica. Asimismo, la Universidad de Alicante ha desarrollado procesos electroquímicos para la recuperación de metales pesados (Pb, Zn, Ni, etc.) con un elevado grado de pureza y suponiendo un bajo impacto ambiental (SGITT-OTRI Universidad de Alicante). En el caso de la recuperación de disolventes como acetona, cloruro de metilo, isobutanol, etil acetato o diclorometano, el método más utilizado en la industria farmacéutica actualmente sigue siendo la destilación con recuperaciones mayores al 95%. Otros procesos más complejos como la integración de destilación-pervaporación-destilación han comenzado a utilizarse con elevadas recuperaciones (92%) de mezclas azeotrópicas (Salveski y Slater,



2013). También se han ensayado procesos de purificación y recuperación de disolventes mediante cascadas de membranas de nanofiltración (Abejón y col., 2015). Asimismo, se utilizan procesos de evaporación con elevados costes (Galitsky y col., 2005) o la extracción líquido-líquido para la recuperación de antibióticos en procesos de fermentación, siendo una opción más cara que la destilación, al tener que separar el producto del disolvente (Gadipelly y col., 2014).

Otra opción menos implementada a escala industrial pueden ser los tratamientos avanzados de oxidación, debido a su elevada capacidad para oxidar y mineralizar de manera no selectiva cualquier tipo de contaminante orgánico (Parsons, 2004; Gogate y Pandit, 2004a, 2004b; Xu y col., 2016), y hacerlos compatibles con un tratamiento biológico o bien un vertido directo. Los tratamientos avanzados de oxidación son procesos muy intensivos que llevan asociados normalmente altos costes de operación relacionados con el consumo de oxidante, el tipo de catalizador y los requerimientos de energía necesarios de cada una de sus modalidades. Por ello, su utilización es recomendable en los casos en los que otras tecnologías menos costosas no puedan ser aplicadas. Cokgor y col., (2004) utilizaron tratamientos de ozonización a pH elevado (11) para mejorar la biodegradabilidad de corrientes farmacéuticas de síntesis de penicilina alcanzando un 34% de eliminación de DQO tras un tiempo de residencia de 40 minutos. Otra posibilidad de tratamiento es la utilización de sonofotólisis (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Ultrasonidos), para un agua residual farmacéutica de síntesis, como demostraron Monteagudo y col., (2014) obteniendo un 100% de mineralización de COT en 90 minutos, a pH 7 y una dosis de 6.500 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Asimismo, se han utilizado procesos Fenton heterogéneos como tratamientos independientes consiguiendo un 50-60% de mineralización para un agua residual farmacéutica diluida con concentraciones iniciales de 900 mgO<sub>2</sub>/L y un tiempo de residencia de 3,8 minutos (Melero y col., 2009). El empleo del proceso Fenton homogéneo ha sido probado con éxito para el tratamiento de aguas residuales de la industria farmacéutica de la producción de berberina (Cui y col., 2015). En este caso una relación molar de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/DQO de 1,25, una relación molar de Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 0,1, un tiempo de residencia de 2,5 horas y un pH de 3 dio lugar a una eliminación de DQO de 36% y de un 91% de la berberina presente. Además, la biodegradabilidad expresada mediante la relación DBO/DQO aumentó de 0 a 0,3. Por su parte, Zeng y col., (2015) trataron un agua residual farmacéutica de producción de amantadina utilizando una dosis de peróxido

de hidrógeno de 2 mol/L, una dosis de sulfato de hierro de 0,1 mol/L, un tiempo de residencia de 1 hora y un pH de 3. En este caso obtuvieron un 17% de eliminación de COT y redujeron la toxicidad del efluente un 50%. Un resumen de estudios relevantes para el tratamiento de aguas residuales farmacéuticas se describe en la Tabla 2-4. Si bien, como se ha visto, existe la posibilidad de utilizar el proceso de oxidación como un tratamiento único, también es posible utilizarlo como un tratamiento previo para su acoplamiento con un proceso biológico posterior, con objeto de disminuir los costes de tratamiento. Padoley y col., (2011) utilizaron un proceso Fenton convencional homogéneo con alta concentración de hierro y un tiempo de residencia de 3 horas, junto con un tratamiento biológico aerobio con *Pseudomonas pseudoalcaligenes* para tratar aguas residuales de producción de piridinas y 3-cianopiridinas, reduciendo en el proceso Fenton la DQO de ambos efluentes en un 66% y en un 85% respectivamente. Asimismo, se reduce el contenido de piridina en un 62% y el de 3-cianopiridina en un 80%. Por su parte, el tratamiento biológico es capaz de eliminar las piridinas y 3-cianopiridinas en un 84% y un 99%, respectivamente. Xu y col., (2016) utilizaron en primer lugar un proceso de micro-electrólisis aerobio para generar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y dar lugar a radicales hidroxilo en presencia de un electrodo de hierro. A continuación, utilizaron un proceso de neutralización y un tratamiento biológico aerobio reduciendo la DQO del efluente de 15.000 mgO<sub>2</sub>/L a 90 mgO<sub>2</sub>/L (99%). En otros casos, también se han utilizado combinaciones de tratamiento inversas a las mencionadas, con el tratamiento biológico seguido del tratamiento avanzado de oxidación. En este caso, el objetivo es eliminar una gran parte de la carga orgánica de un efluente biodegradable en el tratamiento biológico, y alcanzar un elevado grado de mineralización de compuestos refractarios en el tratamiento avanzado de oxidación. Por ejemplo, Sirtori y col., (2009) evaluaron la combinación de un tratamiento biológico y un sistema foto-Fenton aprovechando la energía solar. En este caso para valores iniciales de DQO de 3.400 mgO<sub>2</sub>/L el sistema consigue una eliminación total del carbono orgánico presente, así como la eliminación del compuesto mayoritario en el agua (ácido nalidíxico). Por su parte, Mascolo y col., (2010) acoplaron un proceso biológico en un reactor de membrana con un proceso de ozonización con recirculación. El tratamiento biológico consiguió un 99% de eliminación de DQO con valores alimentados de 10.000 gO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>·d, utilizando el proceso de ozonización con recirculación de nuevo al reactor de membrana para alcanzar una mayor mineralización de compuestos específicos y un TRH total de 1 día.

Tabla 2-4. Investigaciones relevantes sobre el tratamiento de aguas residuales de origen farmacéutico.

Referencia	Descripción agua	Tratamiento	Carga orgánica (kg DQO/m <sup>3</sup> ·d)	Resultado
Xu y col., (2016)	Agua farmacéutica de síntesis química de hormonas; DQO <sub>0</sub> = 15000 mgO <sub>2</sub> /L	Micro-electrólisis/Fenton-coagulación y biológico aerobio	-	X <sub>DQO</sub> = 99%
Cui y col., (2015)	Agua industria farmacéutica de producción de berberina; DQO <sub>0</sub> = 4061 mgO <sub>2</sub> /L	Fenton homogéneo	- (tiempo de residencia (TR) = 2,5 h)	X <sub>DQO</sub> =36%
Zeng y col., (2015)	Agua industria farmacéutica de producción de amantadina; COT <sub>0</sub> =3903 mg/L	Fenton homogéneo	97 (TR = 1 h)	X <sub>COT</sub> =17%
Kwang Ng y col., (2014)	Agua farmacéutica síntesis química; DQO <sub>0</sub> = 15000 mgO <sub>2</sub> /L	Biológico anaerobio membrana (MBR)	8,7 (TRH = 42,6 h)	X <sub>DQO</sub> =37-51%
Monteagudo y col., (2014)	Agua farmacéutica síntesis química; COT <sub>0</sub> =125 mg/L (diluida)	Sonofotólisis (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Ultrasonidos)	- (TR = 1,5 h)	X <sub>COT</sub> = 100%
Shi y col., (2014)	Agua farmacéutica síntesis de antibióticos; DQO <sub>0</sub> =17000 mgO <sub>2</sub> /L	Biológico secuencial anaerobio (fangos flujo ascendente)-aerobio (MBR y SBR)	8,1 (TRH = 2 d)	X <sub>DQO</sub> =95%
Chelliapan y col., (2011)	Agua residual farmacéutica de síntesis química; DQO <sub>0</sub> =12000 mgO <sub>2</sub> /L	Reactor anaerobio de flujo ascendente	1,9 (TRH = 4 d)	X <sub>DQO</sub> =75%
Padoley y col., (2011)	Agua residual farmacéutica de síntesis de piridinas y 3-cianopiridinas; DQO <sub>0</sub> = 65000 mgO <sub>2</sub> /L agua residual piridina y DQO <sub>0</sub> =25600 mgO <sub>2</sub> /L agua residual 3-cianopiridina	Fenton (piridina: 3 g Fe/L, 900 mg/L de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH 3, 3h de reacción; 3-cianopiridina: 2,4 g Fe/L, 600 mg/L de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH 3, 2,5 h de reacción) + reactor biológico con <i>Pseudomonas pseudoalcaligenes</i> (288 h)	520 (piridina) y 205 (3-cianopiridina) (TRH = 3 h)	X <sub>DQO</sub> = 84% piridina; X <sub>DQO</sub> = 99% 3-cianopiridina
Mascolo y col., (2010)	Agua farmacéutica de producción anti-virales; DQO <sub>0</sub> =10900 mgO <sub>2</sub> /L	Reactor de membrana y ozonización (recirculación del reactor membrana)	10 (TRH = 1 d)	X <sub>DQO</sub> =99%
Melero y col., (2009)	Agua industria farmacéutica; DQO <sub>0</sub> = 900 mgO <sub>2</sub> /L (diluido)	Fenton heterogéneo lecho fijo	0,0003 (TR = 3,8 min)	X <sub>DQO</sub> =82%
Sirtori y col., (2009)	Agua farmacéutica con ácido nalidíxico; COT <sub>0</sub> = 3400 mg/L y 38 mg/L de ácido nalidíxico	Tratamiento aerobio biológico, y Solar foto-Fenton	-	X <sub>COT</sub> =96%
Chang y col., (2008)	Agua industrial farmacéutica; DQO <sub>0</sub> = 6300 mgO <sub>2</sub> /L	Biológico secuencial aerobio y membrana	0,4 (reactor membrana) (TRH = 2 d)	X <sub>DQO</sub> =95%
Oz y col., (2004)	Agua industrial farmacéutica de síntesis química; DQO <sub>0</sub> = 15000 mgO <sub>2</sub> /L	Biológico anaerobio mezcla perfecta	6 (diluido) (TRH = 3,5 d)	X <sub>DQO</sub> =71%
Cokgor y col., (2004)	Agua farmacéutica industrial de formulación de penicilina; DQO <sub>0</sub> =710 mgO <sub>2</sub> /L	Ozonización (O <sub>3</sub> )	26 (TR = 40 min)	X <sub>DQO</sub> =34%; X <sub>COT</sub> = 24%
Jain y col., (2001)	Agua residual farmacéutica de proceso biológico; DQO <sub>0</sub> = 2000 mg O <sub>2</sub> /L	Coagulación-floculación	-	X <sub>DQO</sub> =70%
Torres y col., (1997)	Agua industrial farmacéutica de síntesis química; DQO <sub>0</sub> = 60000 mgO <sub>2</sub> /L	Coagulación-floculación	-	X <sub>DQO</sub> =40%
Mayabhate y col., (1988)	Agua residual farmacéutica de síntesis orgánica; DQO <sub>0</sub> =2500 mgO <sub>2</sub> /L	Tratamiento biológico en balsa de oxidación	- (TRH = 1-3 días)	X <sub>DQO</sub> =86-91%

## **2.4. Tecnologías de tratamiento de aguas residuales industriales**

Como ya se ha mostrado en esta introducción, en muchas ocasiones el uso de un único tratamiento puede no resultar efectivo debido a la elevada complejidad de los efluentes industriales, permaneciendo el agua residual en valores de DQO de vertido, o toxicidad elevada, por lo cual seguirían resultando efluentes que no cumplen la legislación y peligrosos para el medio ambiente. En este sentido, resulta muy importante remarcar la importancia de la utilización de tecnologías combinadas para abordar la problemática de estas aguas. De todas formas, la estrategia combinada de depuración debe estar basada en una buena caracterización del efluente (contenido en materia orgánica (COT y DQO); biodegradabilidad y toxicidad a través de un análisis respirométrico; composición química; presencia de metales; sólidos y fracción coloidal). Los resultados de estos análisis permitirán planificar la estrategia de acoplamiento de los tratamientos. En la Figura 2-4 se muestran a modo de ejemplo los diferentes esquemas de tratamiento de un agua residual en función de su carga orgánica, toxicidad y biodegradabilidad, y en el que se combinan procesos físico-químicos de coagulación-floculación, tratamientos avanzados de oxidación (TAOs) y tratamientos biológicos.

En el caso de las aguas de origen farmacéutico y agroquímicas que serán objeto de estudio en la presente investigación, diversos autores han planteado la necesidad de un tratamiento combinado para solventar su problemática como se ha mostrado en los apartados 2 y 3. En muchos de los trabajos descritos en bibliografía (Tabla 2-2 y Tabla 2-4) se observa la combinación de un primer tratamiento cuyo objetivo es reducir la carga orgánica inicial, así como el incremento de su biodegradabilidad, seguido de un tratamiento biológico, alcanzando en todos ellos excelentes niveles de degradación.

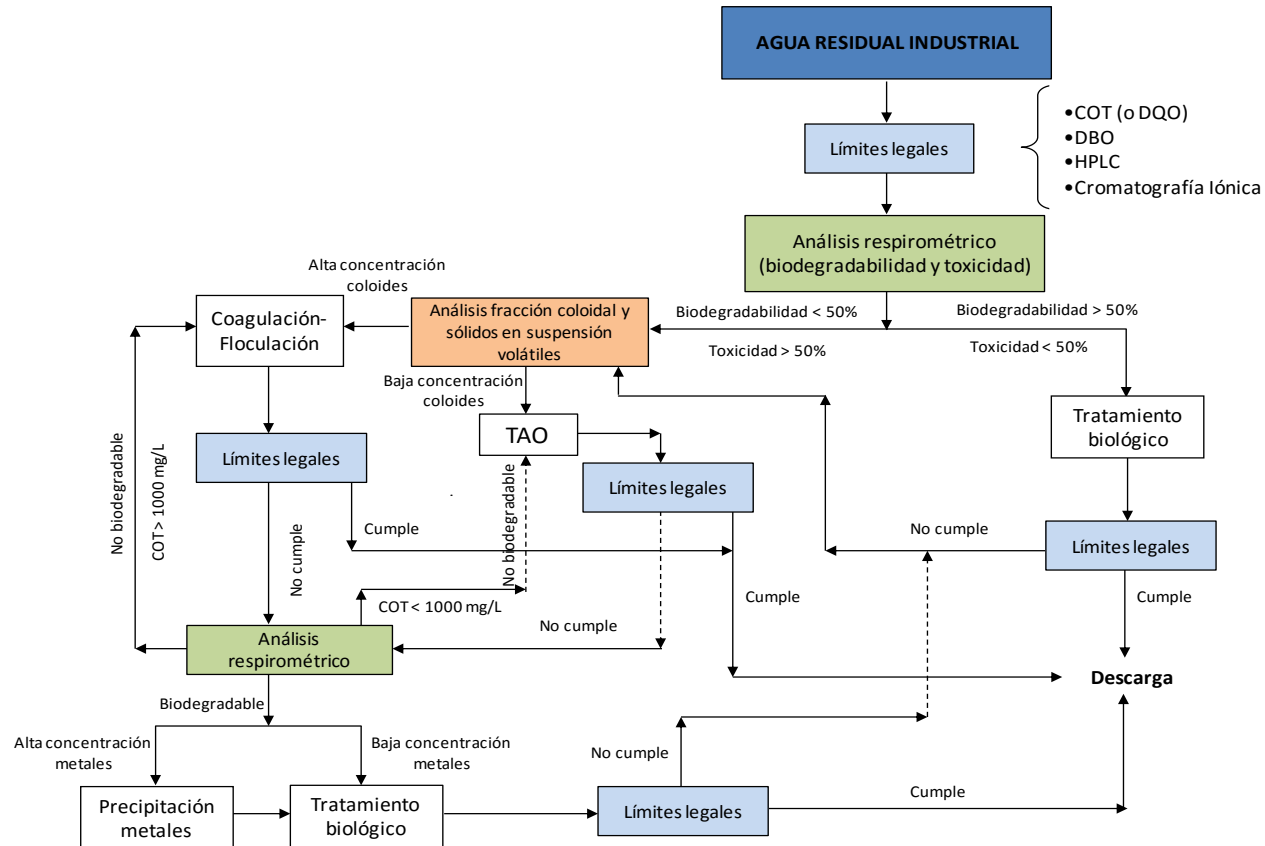


Figura 2-4. Esquema de tratamiento de un agua residual en función de sus características.

### **2.4.1. Tratamientos físico-químicos**

Los tratamientos físico-químicos son muy utilizados a nivel industrial. Para tener una definición completa del un tratamiento físico-químico, ésta se debe realizar mediante diferentes aproximaciones. En primer lugar se basan en la asistencia química para procesos de separación, que se definen como físicos, entre los que se encuentran la flotación, sedimentación y la filtración, utilizados fundamentalmente para la eliminación de sólidos en suspensión y deshidratación de fangos. En este grupo, la asistencia química de la sedimentación se denomina coagulación-floculación. También se refiere al uso de reactivos químicos para eliminar o modificar químicamente compuestos orgánicos o inorgánicos presentes en el agua residual como en el caso de la neutralización mediante la modificación de pH. Finalmente, se refiere al tratamiento físico empleado para eliminar compuestos químicos no deseados mediante la flotación con aire, o para el reciclado y recuperación de compuestos a través de la filtración con membrana o el intercambio iónico (Verdier y col., 2000).

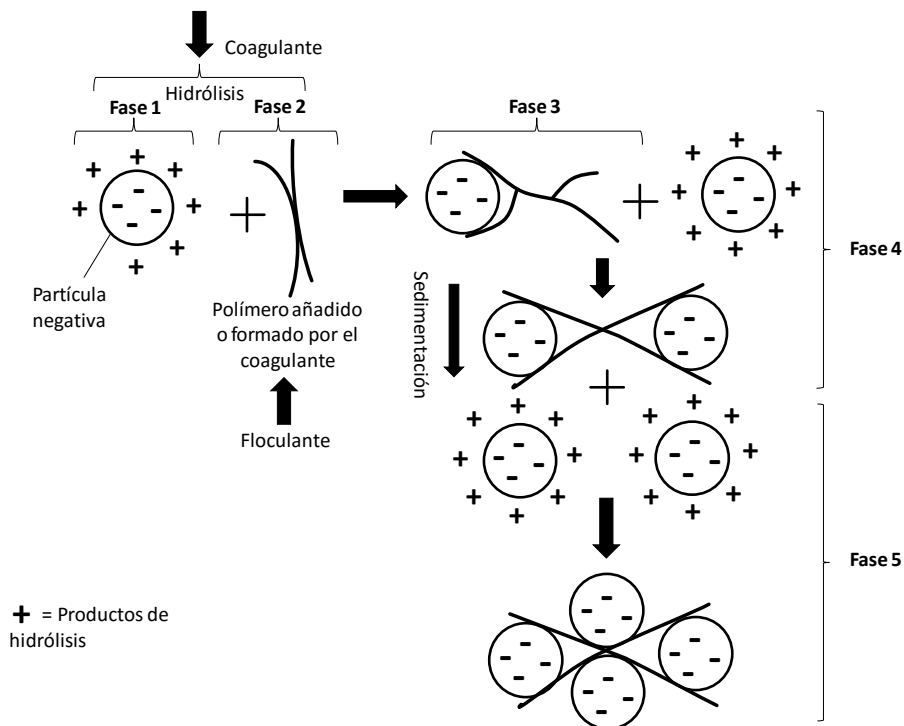
Uno de los principales problemas de contaminación de las aguas es la presencia de sólidos en suspensión, siendo además, uno de los requisitos marcados por la legislación a cumplir para el vertido de aguas a la red de saneamiento. Algunos de estos sólidos de gran tamaño son eliminados mediante tratamientos de tamizado de manera sencilla. También pueden ser eliminados por decantación o flotación. Otros, sin embargo, se presentan en suspensión en las aguas y su pequeño tamaño no permite que queden retenidos en los tamices. Dentro de este tipo de sólidos, se encuentran las partículas coloidales que tienen un tamaño inferior a 1  $\mu\text{m}$  (Spellman, 2013; Teh y col., 2016). Una de sus particularidades reside en la presencia en su superficie de cargas del mismo signo que evitan que estas partículas se puedan agregar por medio de métodos físicos convencionales.

Los tratamientos físico-químicos de coagulación-floculación mediante la adición de coagulantes y floculantes, permiten eliminar los sólidos en suspensión de las aguas residuales, entre los que se encuentran, como se ha citado previamente, los sólidos orgánicos coloidales. Asimismo, la neutralización mediante la modificación de pH permite la eliminación de compuestos inorgánicos como los metales presentes en los efluentes industriales. Además, este tipo de tratamientos consiguen reducir la DQO

de los efluentes industriales, pudiendo incluso modificar su biodegradabilidad (Cheremisinoff, 1998; Golob y col., 2005; Wang y col., 2005; Teh y col., 2016).

La coagulación-floculación es uno de los tratamientos físico-químicos más empleados a nivel mundial, el cual permite en ciertos casos la eliminación de la turbidez y el color de las aguas. El proceso de coagulación-floculación se describe en Figura 2-5 y está basado en la desestabilización de los coloides presentes en el agua mediante la adición de un agente químico conocido como coagulante. Al añadir el coagulante, éste se hidroliza y provoca la desestabilización de las partículas (Fase 1), además el coagulante añadido puede dar lugar a cadenas poliméricas de poca carga específica o precipitados. Esta fase 1 es la coagulación propiamente dicha y se realiza a una elevada velocidad de agitación. Durante la Fase 2 comienza el proceso de floculación, en el cual se puede añadir un agente floculante, o bien se utilizan las cadenas poliméricas formadas previamente mediante el coagulante añadido. Este proceso se debe a que el ión metálico se hidrata y por un proceso de coordinación con las moléculas de agua va formando especies hidroxometálicas que dependen de la concentración y del pH del medio (Addai-Mensah y Prestidge, 2005). Esta etapa de floculación se realiza a una baja velocidad de agitación. Durante la Fase 3, se produce la adsorción de los coloides por parte de las cadenas poliméricas formadas a partir del coagulante añadido o por parte del polímero floculante añadido, y durante la Fase 4 tiene lugar el crecimiento de los complejos adsorbidos. En esta fase finaliza la floculación y comienza la sedimentación. Finalmente durante la Fase 5, se da un efecto de barrido por parte de las cadenas poliméricas.

Este proceso es muy utilizado en el tratamiento de aguas residuales que contienen fármacos y productos cosméticos (Carballa y col., 2005), de fabricación de tintes (Yuan y col., 2006), hospitalaria (Suárez y col., 2009), de la industria petroquímica (Santo y col., 2012), de síntesis de polímeros (Sher y col., 2013), de la industria textil (Albuquerque y col., 2013; Rodrigues y col., 2014), de la industria agrícola (Teh y col., 2014), de la industria papelera (Teng y col., 2014), así como aguas de la industria alimentaria (Michael y col., 2014). En todos los casos, la aplicación de este tipo de tratamientos conducen a una eliminación de sólidos notable, así como de turbidez, y también de DQO y color en algunos casos.



**Figura 2-5. Fundamentos del proceso de coagulación-floculación (Arboleda, 1972).**

Los coagulantes pueden ser orgánicos e inorgánicos, aunque los más usados son los inorgánicos, y entre ellos el cloruro de hierro ( $\text{FeCl}_3$ ) y el sulfato de aluminio ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ). El uso directo de estas sales provoca su hidrólisis rápida e incontrolada, y de manera frecuente, su precipitación (Zouboulis y Moussas, 2008).

En los últimos años, se ha producido el desarrollo de nuevos coagulantes para el tratamiento de aguas residuales (Gao y col., 2007; Moussas y Zouboulis, 2009; Lee y col., 2012). Entre ellos destacan los coagulantes inorgánicos poliméricos como es el cloruro poliférrico o el sulfato poliférrico, y que serán objeto de estudio en la presente investigación. Estos coagulantes se preparan a partir de la hidrólisis parcial de sales de hierro y aluminio, y el control de la basicidad (relación molar  $\text{OH}/\text{Fe}$  u  $\text{OH}/\text{Al}$ ). Durante la hidrólisis, tienen lugar diferentes reacciones de polimerización dando lugar a numerosas especies de hierro o aluminio (Moussas y Zouboulis, 2009; Tzoupanos y Zouboulis, 2011) en función del





sólo por debajo del ión fluoruro, pero por encima de otros oxidantes como el oxígeno atómico, ozono, peróxido de hidrógeno o hipoclorito (Glaze y col., 1987; Petri y col., 2011). Por último, se caracterizan por una baja selectividad por lo que puede oxidar cualquier compuesto independientemente de su biodegradabilidad. Estos tratamientos avanzados de oxidación han probado ser tecnologías muy eficientes para degradar compuestos recalcitrantes o compuestos estables, tóxicos e inhibitorios (Barhouri y col., 2016; Peng y col., 2016; Moussavi y col., 2016).

En la mayoría de los casos, estos tratamientos avanzados de oxidación son procesos catalíticos homogéneos o heterogéneos según la fase en la que se encuentre el catalizador empleado. Asimismo, dentro del tipo de catalizador empleado destaca la intensificación que se ha realizado en algunos de ellos mediante la aportación de energía en forma de calor, radiación UV-Vis, ultrasonidos o incluso corriente eléctrica para aumentar la producción de radicales. Por otro lado, los oxidantes empleados son diversos como el ozono, peróxido de hidrógeno o persulfatos. En los últimos años, la tendencia es emplear catalizadores heterogéneos que eviten la retirada de las sales metálicas administradas después del tratamiento, y por otro lado estudiar sistemas lo más eficientes posibles desde el punto de vista energético, intentando trabajar en condiciones ambientales o usando materiales activos en el espectro de radiación visible, que permita el aprovechamiento de la radiación solar (Navalon y col., 2010; Abu Amr y col., 2013; Babuponnusami y Muthukumar, 2014).

En cuanto a los tres oxidantes mencionados previamente, se ha comprobado que el peróxido presenta ciertas ventajas sobre el ozono y el persulfato. En el caso del ozono, se ha comprobado que el peróxido de hidrógeno presenta mejores rendimientos de eliminación, así como menores costes debido a que el ozono se debe producir de manera continua en el lugar de utilización (Vogelpohl y Kim, 2004; Cortez y col., 2011; Balabanic y col., 2012; Riaño y col., 2014). Si se compara el peróxido de hidrógeno con el persulfato, éste último presenta eficacias de eliminación inferiores, así como mayores costes que el peróxido de hidrógeno. Asimismo, el persulfato activado es altamente corrosivo y debido a que su actividad está favorecida a pH básico, la utilización de hierro como catalizador provoca su precipitación cuando se oxida de Fe (II) a Fe (III) (PeroxyChem, 2010; Shabiimam y Dikshit, 2012; NAVFAC, 2016).

El proceso Fenton es una tecnología implantada a nivel mundial que se puede usar para el tratamiento de aguas residuales industriales. En España se ha utilizado en diferentes aplicaciones a nivel industrial, por ejemplo en la empresa de síntesis de intermedios farmacológicos de Servier (Toledo), en el tratamiento de aguas residuales de la producción de aceite de oliva en Baeza (Jaén) por parte de la Asociación de Organizaciones de Productores del Aceite de Oliva (Martínez Nieto y Hodaifa, 2005), así como el tratamiento de aguas residuales del complejo químico de Lantarón (Cantabria) por parte de Repsol.

Asimismo, es importante remarcar el rango de aplicación de las tecnologías previamente destacadas, puesto que cada una estará indicada en diferentes situaciones en función de la carga orgánica del efluente y del caudal de alimentación. Así, el proceso Fenton es adecuado para el tratamiento de efluentes que poseen una carga de COT de 100 a 1.000 mg/L y caudales no superiores a 30 m<sup>3</sup>/h. La ozonización se puede utilizar entre 1 y 100 mg/L de COT y caudales de hasta 30 m<sup>3</sup>/h (Domenech, 2004). En el caso de los tratamientos de oxidación con persulfatos, su aplicabilidad es similar a la de la ozonización (Shi, 2015).

Finalmente, se debe destacar que si bien el proceso Fenton puede realizarse a temperatura ambiente, éste se puede potenciar de diferentes maneras. En primer lugar, se puede incrementar la temperatura del proceso de oxidación lo cual incrementa la velocidad de formación de radicales hidroxilo y por lo tanto la cinética del proceso de degradación catalítica (Pliego y col., 2012). Asimismo, se puede combinar el proceso Fenton con la radiación UV (foto-Fenton), la cual favorece de manera directa la generación de radicales hidroxilo (Hermosilla y col., 2009; Bañuelos y col., 2014). También se puede aplicar un potencial eléctrico entre dos electrodos en un agua residual para generar en el ánodo radicales hidroxilo a partir del agua, y para generar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en un proceso de reducción en el cátodo. A este proceso se le conoce como electro-Fenton. Finalmente, la aplicación de ultrasonidos al proceso Fenton (sono-Fenton) provoca la degradación de compuestos orgánicos mediante dos mecanismos: el primero, de descomposición o pirólisis debido a las altas temperaturas y presiones que se producen en el proceso de implosión de las microburbujas, y el de oxidación debido a los radicales formados en el proceso de cavitación (Ma, 2012; Zhang y col., 2013).

En la Figura 2-7 se muestra una clasificación de las diferentes tecnologías de oxidación avanzada en función del sistema catalítico, tipo de oxidante y fuente de energía utilizada para activar el proceso.

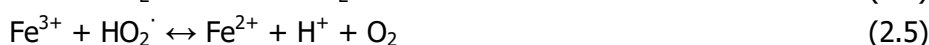
La presente memoria de investigación se ha centrado en la utilización de este tipo de procesos avanzados de oxidación y en particular en los procesos tipo Fenton.

### a) Procesos tipo Fenton

Para llevar a cabo el proceso Fenton, la carga contaminante se trata con una combinación de peróxido de hidrógeno y sulfato ferroso (reactivo Fenton). El mecanismo de reacción consiste en la generación catalítica de radicales hidroxilo a partir de la reacción en cadena entre el ión ferroso y el peróxido de hidrógeno (Walling, 1975; Neyens y Baeyens, 2003):



El ión ferroso inicia y cataliza la descomposición del peróxido de hidrógeno, resultando la generación de radicales hidroxilo, según la reacción (2.1). Pero la generación de estos radicales envuelve una compleja secuencia de reacciones en disolución acuosa, como se muestra en las reacciones (2.2 a 2.5) (De Laat y Gallard, 1999).



Los iones de Fe(III) reaccionan según la reacción 2.2 con el peróxido de hidrógeno para producir el correspondiente hidroperóxido de hierro. A continuación, estos compuestos, según la reacción 2.3, se descomponen fácilmente a Fe(II) y a radicales hidroperóxidos que pueden reaccionar con los iones Fe(II) o Fe(III) para dar lugar a iones de Fe(III) o Fe(II) según las reacciones 2.4 y 2.5, respectivamente.

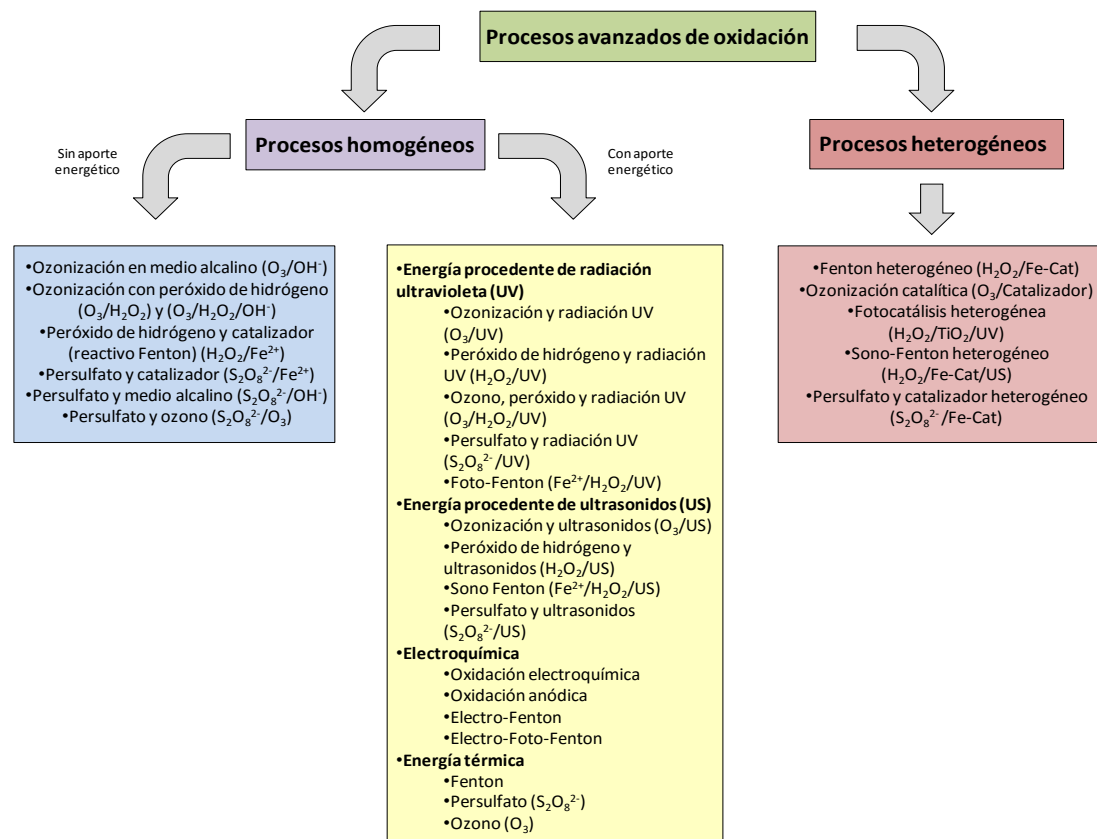
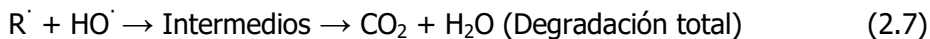
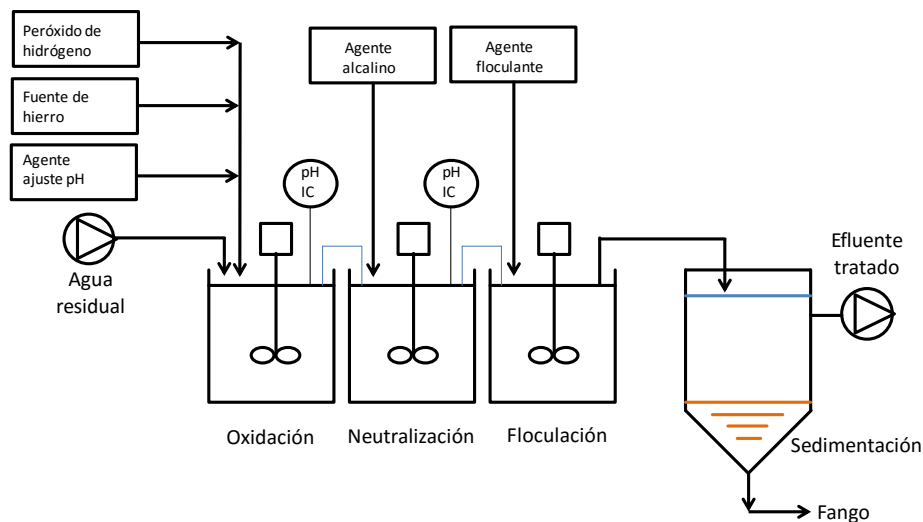


Figura 2-7. Clasificación de los procesos avanzados de oxidación (Adaptada de Rodríguez Fernández-Alba y col., 2006).

Los radicales hidroxilo formados por descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno son los responsables de la rápida degradación y mineralización de la materia orgánica como se muestra en la siguiente reacción (Walling y Goosen, 1973).



El proceso Fenton puede llevarse a cabo utilizando otros iones metálicos de transición de baja valencia, destacando iones de Fe (III), Cu (II), Co (II) y Mn (II). Un esquema de una instalación industrial típica de un proceso Fenton en homogéneo se presenta en la Figura 2-8.



**Figura 2-8. Esquema de tratamiento Fenton homogéneo (Gogate y Pandit, 2004a).**

Como se puede observar en la Figura 2-8, el tratamiento cuenta con una etapa de oxidación donde se añaden y mezclan el agua residual a ser tratada, el catalizador de hierro, el agente oxidante ( $H_2O_2$ ) y se realiza un ajuste de pH. En esta etapa se produce la degradación de los compuestos orgánicos del agua gracias al efecto del radical hidroxilo. Posteriormente, es necesario eliminar el hierro añadido que ha quedado disuelto tras el tratamiento Fenton, por ello se tiene una etapa de neutralización en la cual

se eleva el pH hasta el intervalo 6-7 donde se forman hidróxidos de hierro que precipitan ayudados por un agente floculante en la etapa de floculación. Por último, las aguas del proceso pasan a un decantador donde se produce la separación del sobrenadante líquido del hierro precipitado (sedimentación).

Finalmente, cabe destacar el coste ( $\text{€/m}^3$ ) de este tipo de tratamientos en algunas investigaciones publicadas para aguas residuales de diferente naturaleza. En concreto, se ha encontrado una gran variación de costes desde 1,32 hasta 45  $\text{€/m}^3$  en función del grado de mineralización que se quiera alcanzar, lo cual conlleva un mayor consumo de peróxido de hidrógeno. Por ejemplo, Cañizares y col., (2009) calcularon un coste de 5  $\text{€/m}^3$  para un agua residual de molienda de aceitunas obteniendo una eliminación de DQO del 70% y un consumo de peróxido de 18.000 mg/L. Cortez y col., (2011) estimaron un coste de 8,2  $\text{€/m}^3$  para las aguas de lixiviado de un vertedero obteniendo una eliminación de un 46% de la DQO y un consumo de peróxido de 400 mg/L. Martínez y col., (2013) encontraron un coste de 45  $\text{€/m}^3$  para el agua residual de un laboratorio obteniendo un 88% de eliminación de COT y una dosis de peróxido de hidrógeno de 1.600 mg/L. Riaño y col., (2014) obtuvieron un coste de 1,32  $\text{€/m}^3$  en un agua residual procedente de una granja obteniendo una eliminación de DQO del 78% y un consumo de peróxido de 800 mg/L. Finalmente, la empresa Greentec (Taiwán) estima unos costes para un tratamiento tipo Fenton convencional de aguas residuales industriales de 2,5 a 6,25  $\text{€/m}^3$ .

### **2.4.3. Tratamientos biológicos aerobios**

En las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales el tratamiento biológico aerobio forma parte del tratamiento secundario de la línea de aguas. Este tipo de tratamientos destaca por sus bajos costes de operación, ya que la biomasa crece gracias al sustrato orgánico y nutrientes disueltos en el agua residual. Sin embargo, el tratamiento biológico presenta serias limitaciones cuando existen contaminantes tóxicos, no biodegradables o incluso inhibitorios, y son sensibles a los picos de carga en el sistema, así como a los cambios bruscos de temperatura (Nazaroff y Álvarez-Cohen, 2001).

Investigadores e ingenieros han desarrollado numerosos diseños de reactores biológicos, y hoy en día se siguen desarrollando nuevos e innovadores diseños. En el siguiente apartado, se describen las tecnologías más empleadas para el tratamiento de aguas residuales.

### 2.4.3.1. Tipos de biorreactores aerobios

De manera general existen dos tipos de biorreactores en función de la localización de la biomasa (Leslie Grady y col., 2011; Jenkins y Sanders, 2012). Por un lado, los biorreactores de crecimiento en suspensión, que son los más comunes, en los cuales la población de microorganismos crece y se mantiene en suspensión en el reactor. Las condiciones aerobias en este caso se consiguen mediante aporte de oxígeno puro o aire, a través de difusores y sistemas de agitación mecánica. Por otro lado, están los biorreactores de película fija en los que la biomasa se inmoviliza sobre diferentes tipos de soportes fijos o móviles. Este tipo de reactores presentan una menor sensibilidad a los cambios bruscos de carga orgánica que los reactores de crecimiento en suspensión debido a que poseen una mayor concentración de biomasa (Williams, 2011), así como un menor coste energético de aireación ya que poseen normalmente una menor superficie, o bien consiguen la aireación mediante el movimiento de las partes móviles. También se debe destacar que en los primeros es necesario utilizar un sistema de impulsión/agitación mecánico que permita la mezcla y suspensión de la biomasa, además de un sedimentador posterior para decantar la biomasa. Por otro lado, en los de película fija se requiere el decantador para separar la biomasa inmovilizada que se desprende del soporte.

El ejemplo más habitual de biorreactores de crecimiento en suspensión son los **fangos activos**. Un esquema clásico de este tipo de biorreactores se muestra en la Figura 2-9 en los que el agua residual se introduce en el reactor biológico, donde entra en contacto con un fango que contiene la población bacteriana y que se mantiene en suspensión (Le Moullec y col., 2011). 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. Los parámetros de diseño de procesos de fangos activos habituales son una carga másica de 0,2 a 0,4 kg DBO/kg SSV·d, una carga volumétrica de 0,3 a 0,6 kg DBO/m<sup>3</sup>·d, una concentración de lodos de 1.500 a 3.000 mg SS/L y unos tiempos de residencia hidráulicos de 4 a 8 horas (Mohedano, 2015). Además de la eliminación de carga orgánica, es posible realizar en el mismo reactor operaciones de nitrificación/desnitrificación, para lo cual sería necesario trabajar con bajas cargas orgánicas como demostraron Bernat y col., (2003), logrando un 79% de nitrificación y un 50% de desnitrificación para una carga orgánica de 0,11 g DQO/g SSV·d, y una relación carbono:nitrógeno de 3,5. Por su parte, Huang y Tseng (2001) también lograron la desnitrificación aerobia en un reactor de fangos activos con *Citrobacter diversus* y una relación C/N de 4-5, superior a un desnitrificador anóxico.

Como se ha comentado con anterioridad se utilizan para el tratamiento de diversos tipos de efluentes como aguas de la industria petroquímica (Yu y col., 2005), alimentaria (Chastain y col., 2011) y farmacéutica o papelera (Eckenfelder y Cleary, 2013). Sin embargo, este tipo de tratamientos requieren, en general, un pre-tratamiento en el caso de que las aguas alimentadas contengan sustancias tóxicas o de baja biodegradabilidad: coagulación-floculación, intercambio iónico, etc., y un tanque de homogenización para regular la carga y el caudal de entrada al reactor.

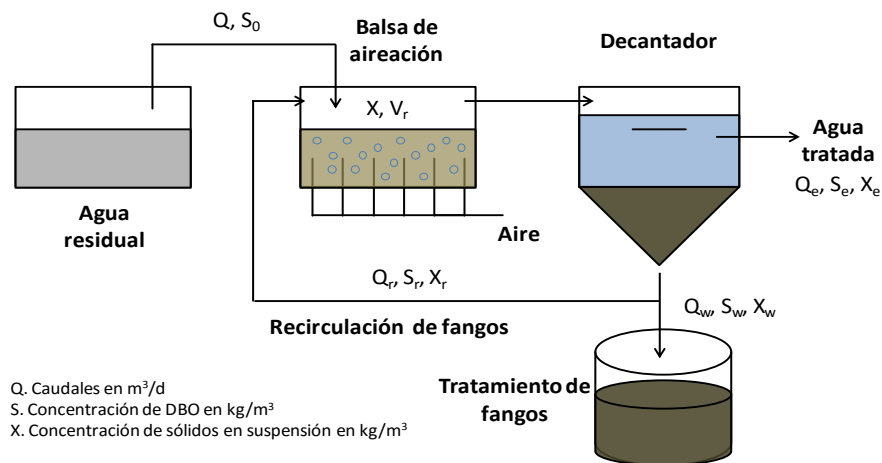
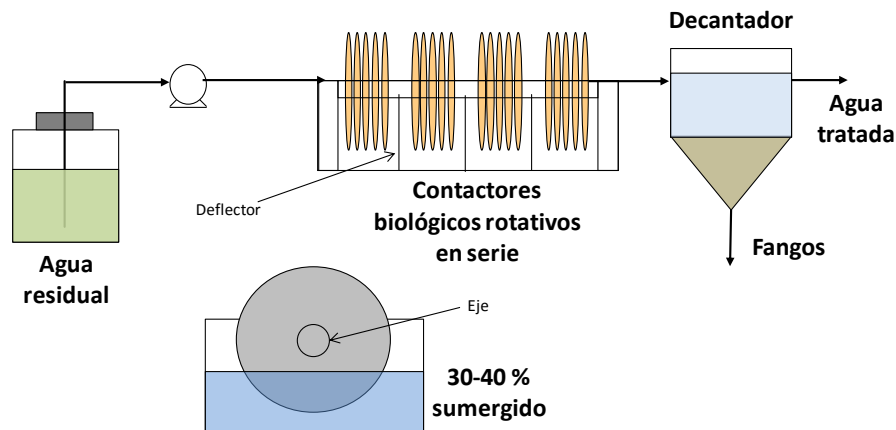


Figura 2-9. Esquema de un reactor de fangos activos (Le Moullec y col., 2011).

Además, existen los **reactores biológicos de membrana** (reactor biológico + ultrafiltración) que se encuentran dentro de las denominadas tecnologías de membrana, que han experimentado un gran desarrollo en la última década debido al descenso del precio de las membranas. Gracias a la aplicación de estas tecnologías en este tipo de reactores, es posible la separación del fango y el líquido clarificado mediante membranas, obteniendo ventajas importantes frente a la separación en los decantadores secundarios. Estos sistemas presentan, normalmente, elevados tiempos de retención de los fangos lo que les hace ideales para el tratamiento de compuestos orgánicos al trabajar con altas concentraciones de biomasa (Sipma y col., 2010; Ferrero y col., 2012). En ellos se combinan el tratamiento biológico con la filtración en membrana (Martín-Pascual y col., 2016) por lo que se consiguen efluentes de elevada pureza con valores de DBO inferiores a 5 mg/L y valores de turbidez menores de 0,2 UNT (Eckenfelder y Cleary, 2013). Sin embargo, requiere un pre-tratamiento del agua de entrada que elimine impurezas, así como aceites y grasas. Los parámetros de diseño de los reactores biológicos de membrana habituales son una carga orgánica de 0,2 kg DQO/kg SSV·d, una carga volumétrica de hasta 20 kg DQO/ m<sup>3</sup>·d, una concentración de fangos de 5000 a 25000 mg SS/L y un tiempo de residencia hidráulico de 1 a 9 horas (Yang, 2013). Se ha usado especialmente para el tratamiento de aguas residuales industriales de la industria papelera, alimentaria y textil con altas concentraciones de DQO y sólidos en suspensión (Lin y col., 2012). Su principal desventaja son los costes de operación, debido al ensuciamiento y limpieza de las membranas (Mittal, 2011).

Por otro lado, entre los reactores de película fija se encuentran los **contactores biológicos rotativos** (CBR) en los cuales la biomasa se encuentra formando una película sobre unos discos metálicos o de PVC que pueden estar parcialmente sumergidos, si se quiere lograr una nitrificación, o totalmente sumergidos si lo que se pretende es la desnitrificación (Teixeira y Oliveira, 2001). Las condiciones de operación habituales en este tipo de reactores son un carga volumétrica de 0,015 a 0,02 kg DBO/m<sup>2</sup>·d, el tiempo de retención hidráulico varía entre 8 y 55 horas y una velocidad de rotación de 1 a 10 r.p.m. (Water Environment Federation, 2007; Cortez y col., 2008). Han sido utilizados para el tratamiento de aguas residuales biodegradables de la industria alimentaria o papelera (Yu y col., 2005) y son muy indicados para aplicaciones descentralizadas de tratamiento de agua

de mediano o pequeño tamaño (Metcalf & Eddy, 2013). Un esquema de este tipo de reactores se muestra en la Figura 2-10.



**Figura 2-10. Esquema de un reactor de contactores biológicos rotativos.**

### 2.4.3.2. Biorreactores secuenciales semicontinuos (SBR)

El reactor secuencial semicontinuo (SBR de sus siglas en inglés, Sequencing Batch Reactor) es una variación del proceso de fangos activos (Elmolla y Chaudhuri, 2011; USEPA, 1999), diferenciándose de estos en que realizan todos los procesos y tratamientos en el mismo reactor. Aunque estos reactores se conocen desde los años 20 del siglo pasado ha existido en los últimos años un interés creciente en Europa, China y Estados Unidos para su aplicación en el tratamiento de aguas residuales urbanas e industriales (industria del papel, de curtiduría, textiles o de refinería) (Poltak, 2005; Mittal, 2011).

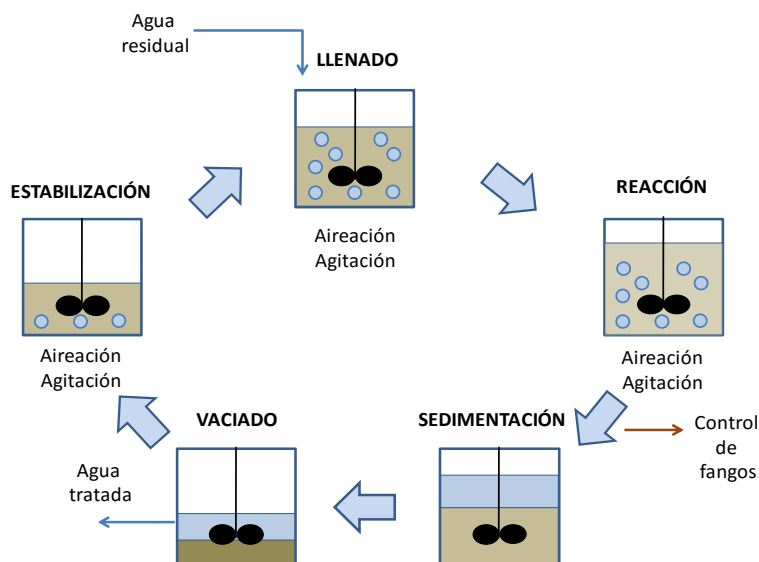
Las mejoras en el equipo y la tecnología empleada para su diseño, especialmente en los dispositivos de aireación y en el control del proceso, convierten a este tipo de reactores en una buena alternativa respecto a los sistemas tradicionales de fangos activos. Entre sus principales ventajas se pueden destacar las siguientes:

- Mayor estabilidad y flexibilidad, para adaptarse a cambios de cargas orgánicas así como variaciones de temperatura (AEMA, 2015).

- Menor sensibilidad a la presencia de sustancias tóxicas o inhibitorias (Puyol y col., 2015).
- Diseño compacto y con menor necesidad de espacio, permitiendo hacer el tratamiento biológico y la separación del fango mediante decantación en una misma unidad, a diferencia de los tratamientos convencionales de fangos activos (Dohare y Kawale, 2014).
- Alternancia de ciclos aerobios/anóxicos para la eliminación de nutrientes mediante nitrificación/desnitrificación e incluso eliminación de fósforo con biomasa acumuladora de fósforo y el uso de agentes químicos en forma de sales de hierro y aluminio (Klebs, 2008; Poltak, 2005). Otra posibilidad para lograr esto es mediante la combinación de la fase aerobia con una fase de estabilización de larga duración (Chen y col., 2013).

### Modos de operación

El proceso de tratamiento alterna 5 etapas: Llenado, reacción, sedimentación, vaciado y estabilización, y el objetivo que se persigue es el de eliminar la carga orgánica presente en los efluentes tratados. Un esquema de funcionamiento de este tipo de reactores se muestra en la Figura 2-11.



**Figura 2-11. Esquema de funcionamiento de un reactor secuencial semicontinuo.**

Llenado: Durante esta etapa, el reactor recibe el agua residual a tratar. En esta agua residual se tiene alimento para los microorganismos presentes en el reactor proporcionando un entorno en el cual empiezan a producirse diferentes reacciones bioquímicas. La aireación y el mezclado se pueden alterar durante esta etapa dando lugar a diferentes escenarios (Poltak, 2005).

Reacción: Durante esta fase los microorganismos biodegradan la materia carbonosa presente en el agua residual introducida en el reactor, así como la nitrificación del amonio en exceso añadido en función de la duración de esta etapa (Gerardi, 2002). La duración de esta fase es modificable en función del tipo de compuestos que se van a tratar, pudiendo alargarla o acortarla para conseguir mejores rendimientos o un mayor grado de nitrificación. Al final de esta etapa, se realiza la purga de fangos, en caso de fuese necesario, con el fin de controlar la cantidad de biomasa en el mismo.

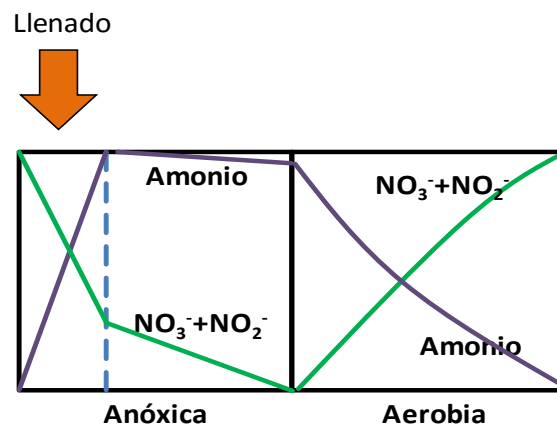
Sedimentación: Durante esta etapa se produce la decantación de la biomasa presente en el reactor cesando la aireación y la agitación. Se puede observar como la biomasa sedimenta formando flóculos y se produce una separación en dos fases claramente diferenciadas, la de fango y la de líquido clarificado. Esta fase es una de las más críticas del funcionamiento de los reactores secuenciales debido a que si el sólido no tiene buena sedimentabilidad, se puede llegar a eliminar parte del contenido de biomasa del reactor durante la siguiente etapa de vaciado afectando a la calidad del efluente.

Vaciado: En esta etapa se produce el vaciado del líquido clarificado tratado mediante una bomba. La cantidad de volumen vaciado en esta etapa debe ser igual a la entrada de agua a tratar. Por último, es interesante destacar que la distancia desde el punto de vaciado hasta el fondo del reactor debe ser máxima para evitar el movimiento de la biomasa sedimentada durante la etapa de vaciado.

Estabilización: Esta fase se produce entre el vaciado y el llenado y su duración puede variar en función del tipo de proceso. Normalmente, esta fase se utiliza para la reaireación del fango para la siguiente etapa de

llenado de modo que se alcance de nuevo la cantidad de oxígeno de equilibrio en el reactor.

Aunque este es el esquema habitual de funcionamiento en estos procesos, es posible alterarlo para conseguir diferentes eficacias y objetivos de tratamiento. De este modo han surgido modificaciones de los ciclos descritos previamente para la consecución de una mayor eliminación del nitrógeno presente (Guo y col., 2007). Una primera opción consiste en realizar el llenado con homogenización mecánica, pero sin aireación, de modo que se den condiciones anóxicas en el reactor (valores no superiores de 0,2 mg O<sub>2</sub>/L) que permitan la desnitrificación (Poltak, 2005). Otra posible modificación consiste en realizar paradas del aireador durante el llenado lo cual favorece alcanzar zonas anóxicas o anaerobias, promoviendo la nitrificación-desnitrificación (Poltak, 2005). Finalmente, otra opción sería alternar etapas anóxicas en las cuales se produzca el llenado al principio de las mismas, y por lo tanto la desnitrificación, con etapas aerobias en las cuales se produzca la nitrificación como se muestra en la Figura 2-12 (Tabares, 2006).



**Figura 2-12. Funcionamiento de SBR modificado con ciclos anóxicos y aerobios para eliminación de nitrógeno.**

### Diseño y aplicaciones de plantas de tratamiento SBR industriales

De manera ideal, el proceso SBR a nivel industrial cuenta con dos reactores como mínimo (Poltak, 2005; Wun Jern, 2006). El motivo de contar con al menos dos unidades SBR en cada planta reside en los altos caudales

que se pueden tener, las variaciones estacionales y las paradas de mantenimiento o limpieza en alguna de las unidades. Además, en el caso de que se produzca la muerte de toda la población microbiana de una de las unidades, se puede utilizar la biomasa de la otra unidad para inocular de nuevo el reactor inactivo.

Respecto al diseño de aireadores, es preferible el uso de varios aireadores en lugar de uno solo ya que, de este modo, cuando se alcance el límite de oxígeno disuelto se pueden desconectar los que no sean necesarios para ahorrar energía (Wilderer y col., 2001).

Por otro lado, las condiciones de operación habituales en los SBR son una carga másica de 0,15 a 0,7 kg DBO/kg SSV·d, una carga volumétrica de 0,02 a 11 kg DQO/m<sup>3</sup>·d, una concentración de lodos de 2.000 a 4.000 mg SS/L y unos tiempos de residencia hidráulicos de 6 horas a 10 días (USEPA, 1999; Patil y col., 2013).

Este tipo de reactores se ha utilizado para el tratamiento de diferentes tipos de aguas residuales (Tabla 2-5). Por ejemplo, se ha tratado agua residual de hornos de coque que contienen fenoles (Marañón y col., 2008) mediante un tratamiento combinando un tanque de aireación para eliminar un 96% del N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> con un TRH de 66 horas, seguido de un SBR capaz de tratar 560 g DQO/m<sup>3</sup>·d, un TRH de 58 horas y una concentración de SSV de 2.200 mg/L, con una eliminación del 69% de la DQO. Chiavola y col., (2010) descontaminaron sedimentos contaminados con hidrocarburos aromáticos policíclicos demostrando la viabilidad de sistemas SBR sólido-líquido con un TRH de 3,5 días, logrando eliminaciones del 80% para concentraciones de 70 mg/g de hidrocarburos aromáticos policíclicos en los sedimentos alimentados.

Asimismo, se han utilizado para tratar aguas residuales con presencia de compuestos tóxicos, como un agua residual de electro recubrimiento con cianuros, diluidas 1:5 con agua sintética con glucosa, y una carga de 20 g DBO/m<sup>3</sup>·d, obteniendo una eliminación del 98% de la DQO, 93% de la DBO y un 62% del nitrógeno total, utilizando concentraciones de biomasa de 2.500 mg/L y un TRH de 10 días (Sirianuntapiboon, 2013). Las aguas residuales de una refinería de petróleo también han sido tratadas en este tipo de reactor (Mizzouri y Shaaban,

2013) con un 90% de eliminación de la DQO para una carga de 300 g DQO/kg SSV·d. Estos investigadores analizaron también la necesidad de recurrir a alimentación de glucosa y un período de recuperación de biomasa, tras producirse un pico de carga tóxica (Cr (VI)) en el SBR. Por último, Lim y Vadivelu (2014) emplearon el SBR para tratar aguas residuales de la molienda del aceite de palma con cargas de 11.500 g DQO/m<sup>3</sup>·d y una eliminación del 90% de la DQO con una concentración de SSV de 4.500 mg/L y un TRH de 1 día.

Asimismo, se han utilizado tratamientos combinados con SBR para tratar diferentes tipos de aguas residuales industriales. Elmolla y Chaudhuri (2011) trataron un agua residual de una industria farmacéutica productora de amoxicilina y cloxacilina combinando fotocatalisis con TiO<sub>2</sub> y un SBR. El pre-tratamiento durante 5 horas y UV/TiO<sub>2</sub> permitió incrementar la biodegradabilidad (DBO/DQO) de 0,1 a 0,23. A continuación, un SBR con una concentración de biomasa 2.500 mg/L, pH 7 y un TRH de 2 días permitió conseguir una eliminación de la DQO del 57% en el global del tratamiento (DQO inicial de 670 mg O<sub>2</sub>/L). Por su parte, Blanco y col., (2012) ensayaron la viabilidad de un sistema combinado por un SBR y un tratamiento tipo Fenton para la depuración de un agua residual procedente de la industria textil (relación DBO/DQO = 0,35). En primer lugar, el efluente fue tratado en el SBR obteniendo un 75% de eliminación de COT de una carga inicial de 460 g COT/kg SSV·d. El subsecuente tratamiento tipo Fenton a pH 3 y temperatura ambiente permitió eliminar hasta un 53% del COT remanente para una eliminación total del 92%. Finalmente, Chiavola y col., (2014) combinaron un tratamiento SBR y uno de membranas para aguas residuales de molienda de aceitunas que contienen polifenoles. En concreto el sistema fue capaz de eliminar un 92% de la DQO con una carga de 690 g DQO/kg SSV·d con un TRH de 4,3 días y un tratamiento de ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa, para eliminar compuestos salinos y reducir la conductividad.

Por otro lado, se han investigado configuraciones inversas a las mostradas anteriormente, en las cuales se realiza en primer lugar un tratamiento de oxidación avanzado tipo Fenton para aumentar la biodegradabilidad seguido de un tratamiento biológico en un reactor SBR. Por ejemplo, Tekin y col., (2006) trataron un agua residual de una industria farmacéutica de síntesis combinando un proceso Fenton y un proceso



biológico en SBR. El tratamiento Fenton a pH 3,5, una temperatura de 50°C, una concentración de peróxido de hidrógeno 10,2 g/L y una concentración de hierro de 0,11 g/L dio lugar a un 55% de eliminación de la DQO, y un aumento de la biodegradabilidad de 0,06 a 0,21 (relación DBO/DQO). El tratamiento posterior en un SBR combinando la corriente obtenida del proceso de oxidación con un agua doméstica permitió una eliminación del 99% de la DQO. Badawy y col., (2009) trataron un agua residual farmacéutica de síntesis mediante la combinación de un tratamiento de oxidación tipo Fenton y un reactor biológico SBR. El tratamiento Fenton fue realizado a pH 3, temperatura ambiente, 1,5 horas, una relación molar  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  de 1:50 (530 mg Fe/L) y una relación molar DQO/ $\text{H}_2\text{O}_2$  de 1:2,2 (26.640 mg  $\text{H}_2\text{O}_2$ /L) consiguiendo una eliminación de 67% de la DQO. A continuación el tratamiento biológico en el SBR durante 12 horas, pH 7 y una concentración de sólidos de 3.000-4.000 mg SS/L permitió una eliminación adicional de la DQO del 76%, para una eliminación total del 92%.

Asimismo, Rodrigues y col., (2009) trataron un agua simulada de la industrial textil mediante la combinación de un proceso de oxidación tipo Fenton a 74°C, pH 3,5, una concentración de peróxido de hidrógeno de 10,4 g/L, una concentración de hierro de 0,62 g/L y obtuvieron una eliminación de DQO del 60%. Por su parte, el SBR eliminó hasta un 90% de la DQO total del efluente, y una eliminación del color del 97%, con una concentración de biomasa de 5.000 mg SSV/L. Finalmente, Wu y col., (2013) trataron un agua residual de la industria del bambú que se caracteriza por una baja biodegradabilidad (DBO/DQO = 0,13), mediante un tratamiento de oxidación tipo Fenton con una dosis de peróxido de hidrógeno de 1,8 g/L, y una dosis de hierro de 0,44 g/L y pH 4, logrando una eliminación de COT del 75% y un aumento de la biodegradabilidad hasta una relación DBO/DQO de 0,49. El efluente pre-tratado fue alimentado a un SBR con una configuración anóxico-aerobio en la misma unidad y un tiempo de residencia hidráulico de 1,5 días y una concentración de 3.500 mg SS/L logrando una reducción de COT del 94%.

La información sobre los costes de tratamiento de aguas residuales industriales en un SBR es muy escasa. Torrijos y col., (2001) estimaron un coste de 3 €/m<sup>3</sup> para el agua de una industria alimentaria en Francia eliminando un 98% de una DQO de alimento de 2.500 mg O<sub>2</sub>/L. Lavalle

(2009) estimó el coste de tratamiento de implantación de una estación depuradora de aguas residuales con un caudal de 946 m<sup>3</sup>/día mediante un SBR en Holanda con un coste medio de operación de 0,4 €/m<sup>3</sup>. Hung y col., (2012) estimaron unos costes de instalación de plantas SBR de entre 400 y 600 €/m<sup>3</sup> para volúmenes a tratar de entre 4.200 y 5.700 m<sup>3</sup>. La empresa NSU (Natural Systems Utilities, 2013; Estados Unidos) realizó una estimación de costes de operación de una planta SBR en Nueva York para un caudal de 113 m<sup>3</sup>/día de 2 €/m<sup>3</sup>. En otro estudio, SFC Environmental Technologies Pvt. Ltd. comparó diversas tecnologías a aplicar en el plan de gestión de la cuenca del río Ganga en la India, resultando el SBR en unos costes de capital, mantenimiento y operación, para un período de 15 años, de 0,04 €/m<sup>3</sup> (Kumaraguru, 2013). Por último, Kumar (2014) realizó un estudio basándose en la tecnología de la empresa C-TECH Innovation (Reino Unido) y estimó unos costes unitarios de 0,012 €/m<sup>3</sup> para una planta de tratamiento tipo SBR con una capacidad de 45.000 m<sup>3</sup>/día.

Si bien se ha comentado la enorme versatilidad que poseen los reactores SBR, la principal desventaja que presentan los sistemas biológicos respecto a otro tipo de sistemas de tratamiento de aguas citados previamente (físico-químicos) reside en la naturaleza de los contaminantes que son tratados, ya que cuando estos presentan poca biodegradabilidad, son tóxicos o inhibitorios, se puede producir un descenso de la actividad microbiológica, el cambio de las comunidades microbianas o incluso la muerte celular de la mayor parte de la biomasa reduciendo o incluso provocando la pérdida de funcionalidad del sistema biológico. Por ello, la utilización de los tratamientos biológicos es aconsejable cuando se utilizan de manera combinada con otros tratamientos previos que aumenten la biodegradabilidad del agua tratada, acortando la duración de este tratamiento previo e integrando el agua resultante con el sistema biológico.

Tabla 2-5. Tratamientos de aguas residuales en reactores secuenciales semicontinuos.

Referencia	Descripción agua	Tratamiento	Carga orgánica (kg DQO, DBO o COT/m <sup>3</sup> ·d)	Resultado
Lim y Vadivelu, (2014)	Agua de molienda de aceite de palma; DQO <sub>0</sub> = 11.500 mg O <sub>2</sub> /L	SBR	11,5 (TRH = 1 d)	X <sub>DQO</sub> = 90%
Chiavola y col., (2014)	Agua residual de molienda de aceitunas con polifenoles; DQO <sub>0</sub> = 4.500 mg O <sub>2</sub> /L; 180 mg/L polifenoles	SBR + Membranas (UF, OI, NF)	0,69 Kg DQO/Kg SSV·d (TRH = 4,3 d)	X <sub>DQO</sub> = 92%; 78% polifenoles
Wu y col., (2013)	Agua residual de la industria del bambú; COT <sub>0</sub> = 600 mg/L	Fenton (1800 mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /L, 440 mg Fe/L y pH 4) + SBR	- (TRH = 1,5 d)	X <sub>COT</sub> = 94%
Sirianuntapiboon (2013)	Agua residual de electro recubrimiento con cianuros; DQO <sub>0</sub> = 500 mg O <sub>2</sub> /L dilución 1:5 + glucosa (200 mg/L DBO); 4,8 mg CN <sup>-</sup> /L	SBR	0,02 (TRH = 10 d)	X <sub>DQO</sub> = 98%; 67% nitrógeno Kjeldahl; 74% CN <sup>-</sup>
Mizzouri y Shaaban (2013)	Agua de refinería de petróleo; DQO <sub>0</sub> = 920-1.620 mg O <sub>2</sub> /L	SBR	0,3 Kg DQO/Kg SSV·d (TRH = 12,8 h)	X <sub>DQO</sub> = 90% DQO
Blanco y col., (2012)	Agua de una industria textil; COT <sub>0</sub> = 465 mg/L; 80000 UFC <i>E.coli</i>	SBR + Fenton homogéneo (66,5 mg Fe/L, 1518 mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /L, pH 3, 25°C)	0,46 (TRH = 1 d)	X <sub>COT</sub> = 64% Fenton; >99% <i>E.coli</i> ; X <sub>COT</sub> = 92% biológico
Elmolla y Chaudhuri (2011)	Agua residual con amoxicilina y cloxacilina; DQO <sub>0</sub> = 670 mg O <sub>2</sub> /L; 138 mg/L amoxicilina y 84 mg/L cloxacilina	UV/TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (TiO <sub>2</sub> 1000 mg/L, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 250 mg/L, 5h) + SBR	- (TRH = 2d)	Eliminación total de amoxicilina y cloxacilina; X <sub>DQO</sub> = 57%
Chiavola y col., (2010)	Sedimentos con hidrocarburos aromáticos policíclicos; 30-100 mg/Kg de antraceno, pireno, fluoreno y criseno	SBR	- (TRH = 3,5 d)	80% para 70 mg/Kg
Badawy y col., (2009)	Agua residual de síntesis farmacéutica; DQO <sub>0</sub> = 11.987 mg O <sub>2</sub> /L	Fenton (26640 mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /L, 530 mg Fe/L, pH 3) + SBR	- (TRH = 13,5 h)	X <sub>DQO</sub> = 92%
Rodrigues y col., (2009)	Agua residual de la industria textil simulada similar a la empresa productora; COT <sub>0</sub> = 150 mg/L	Fenton (10400 mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /L, 620 mg Fe/L, 73,6°C y pH 3,5) + SBR	- (TRH = 3,3 d)	X <sub>COT</sub> = 90%; 97% de color
Marañón y col., (2008)	Agua residual de hornos de coque; DQO <sub>0</sub> = 1.100-1.700 mg O <sub>2</sub> /L; fenoles 180-250 mg/L	Tanque de aireación + SBR	0,56 (TRH = 58 h)	X <sub>DQO</sub> = 69%; 99% fenoles; 96% de N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Tekin y col., (2006)	Agua residual de síntesis farmacéutica; DQO <sub>0</sub> = 37.500 mg O <sub>2</sub> /L	Fenton (pH 3,5, 50°C, 10200 mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /L y de 110 mg Fe/L) + SBR	- (TRH = 1,04 d)	X <sub>DQO</sub> = 99%



### **3. OBJETIVOS**

---

---



El objetivo principal del presente trabajo de investigación es el estudio de procesos combinados, físico-químicos y biológicos, para el tratamiento de dos aguas residuales reales procedentes de la industria agroquímica y farmacéutica.

El agua residual agroquímica procede de una planta de producción de fitosanitarios, siendo sus aguas residuales evacuadas a través de un gestor autorizado. El agua farmacéutica procede de una planta de síntesis química de intermedios y principios activos, siendo sus aguas residuales tratadas en la misma planta mediante un proceso Fenton intensivo de oxidación avanzada para alcanzar una alta mineralización de la materia orgánica disuelta (reducciones de DQO del 87%).

El estudio de procesos combinados tiene como finalidad evaluar la viabilidad técnica y económica de un pre-tratamiento físico-químico que incremente la biodegradabilidad del agua residual para su posterior tratamiento biológico.

Teniendo en cuenta los diferentes sistemas de gestión o tratamiento de las aguas residuales estudiadas en este trabajo de investigación se plantean los siguientes objetivos particulares:

1. Agua residual agroquímica y farmacéutica: Caracterización físico-química y ensayos respirométricos de biodegradabilidad para determinar las posibles estrategias de tratamiento de ambas aguas residuales.
2. Agua residual agroquímica: Evaluación de tratamiento físico-químico de coagulación-floculación como pre-tratamiento para aumentar la biodegradabilidad y reducir parcialmente su carga contaminante.
3. Agua residual agroquímica: Evaluación de tratamiento biológico y tratamiento intensivo de oxidación Fenton como tratamientos finales de afino del agua residual agroquímica pre-tratada con el objetivo de cumplir la normativa vigente de vertido.
4. Agua residual farmacéutica: Evaluación del tratamiento de oxidación Fenton en condiciones más suaves de operación (temperatura y presión) y concentraciones de peróxido de hidrógeno más moderadas que el proceso Fenton actual de la planta farmacéutica con el objetivo principal de aumentar la biodegradabilidad en lugar del grado de mineralización de la materia orgánica.
5. Agua residual farmacéutica: Evaluación de tratamiento biológico como tratamiento final de afino del agua residual farmacéutica pre-tratada con el objetivo de cumplir la normativa vigente de vertido.
6. Agua residual agroquímica y farmacéutica: Evaluación tecno-económica de las estrategias de tratamiento planteadas. En el caso del agua residual farmacéutica se considerará el proceso intensivo de oxidación Fenton empleado en la propia planta farmacéutica.



## **4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

---

---



En el presente capítulo se van a describir los procedimientos experimentales empleados para la consecución de los objetivos planteados en la presente memoria de investigación. Para ello se va a estructurar el contenido en los siguientes apartados:

1. Estrategias de tratamiento de dos aguas residuales reales.
2. Instalaciones experimentales.
3. Preparación de coagulantes inorgánicos poliméricos.
4. Técnicas de caracterización.
5. Evaluación tecno-económica de procesos.

## **4.1. Tratamiento de las aguas residuales industriales**

El tratamiento de las aguas residuales industriales estudiadas se ha realizado siempre siguiendo el mismo planteamiento. En primer lugar, se ha buscado incrementar la biodegradabilidad de las aguas mediante tratamientos físico-químicos o sistemas avanzados de oxidación tipo Fenton. A continuación, se ha evaluado el tratamiento biológico posterior hasta alcanzar los parámetros de vertido. En todos los casos, las estrategias que

se estudiarán buscarán alcanzar un tratamiento viable técnica y económicamente para su implantación.

### 4.1.1. Agua residual agroquímica

El agua residual agroquímica fue suministrada por la empresa de formulación de productos ARAGONESAS AGRO S.A. (ARAGRO) dedicada a la formulación y distribución de productos fitosanitarios que tienen como fin proteger a los cultivos y cosechas. Dicha agua residual resulta del lavado de los diferentes equipos que disponen para la formulación de sus productos. En la presente memoria de investigación se ha trabajado con dos lotes de agua residual recogidos en dos períodos de tiempo diferentes. En función de la caracterización inicial del agua residual se propusieron dos estrategias de tratamiento diferentes según se muestra en la Figura 4-1, con un tratamiento físico-químico previo y un posterior tratamiento de afino basado en un tratamiento avanzado de oxidación tipo Fenton o un tratamiento biológico en un reactor secuencial que opera por cargas (SBR). Asimismo, se plantea un proceso de valorización de los fangos resultantes del tratamiento físico-químico como adsorbentes.

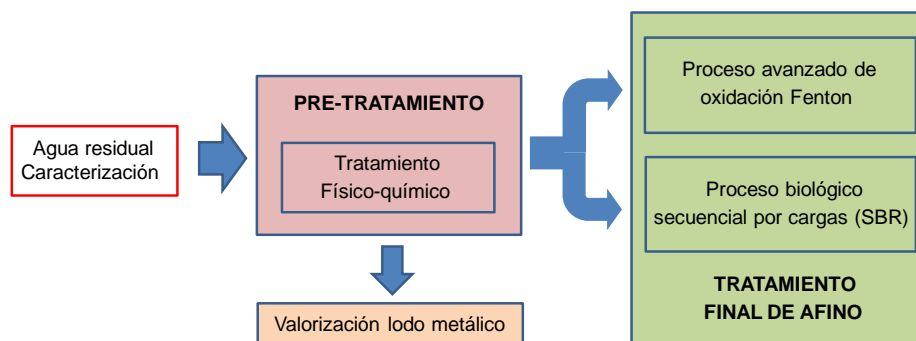


Figura 4-1. Estrategia de tratamiento del agua residual agroquímica.

#### 4.1.1.1. Pre-tratamiento físico-químico

Los tratamientos físico-químicos han consistido en ensayos de coagulación-floculación en un equipo jar-test descrito en el apartado 4.2.1. del procedimiento experimental. Se empleó un coagulante inorgánico tradicional como el cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ), así como coagulantes inorgánicos poliméricos como el cloruro poliférrico (CPF) que se compararon con el

tradicional. Los coagulantes inorgánicos poliméricos se prepararon según el procedimiento descrito en el apartado 4.3. del procedimiento experimental, basándose en la adición de un agente básico a una disolución acuosa de cloruro férrico hasta alcanzar relaciones molares de  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  entre 0,5 y 3. Como floculante se empleó una poliacrilamida catiónica (PAC) convencional, aunque para los coagulantes poliméricos inorgánicos se estudió la posibilidad de eliminar su utilización. Las condiciones de operación para las etapas de coagulación y floculación fueron 150 r.p.m. durante 30 segundos y 75 r.p.m. durante 5 minutos, respectivamente. En la Tabla 4-1 se enumeran los experimentos de coagulación-floculación realizados para el tratamiento de agua residual agroquímica de ambos lotes. Para el seguimiento de estos ensayos se monitorizó principalmente la reducción de COT en el agua residual tratada.

**Tabla 4-1. Experimentos de coagulación-floculación realizados para el agua residual agroquímica.**

Experimento	Coagulante	$[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$	[Fe] (mg/L)	Experimento	$[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$	Coagulante	[Fe] (mg/L)
<b>FeCl3</b>	FeCl <sub>3</sub>	0	100	<b>CPF1,5</b>	1,5	CPF	1000
<b>FeCl3</b>	FeCl <sub>3</sub>	0	250	<b>CPF2</b>	2	CPF	100
<b>FeCl3</b>	FeCl <sub>3</sub>	0	500	<b>CPF2</b>	2	CPF	250
<b>FeCl3</b>	FeCl <sub>3</sub>	0	1000	<b>CPF2</b>	2	CPF	500
<b>CPF0,5</b>	CPF	0,5	100	<b>CPF2</b>	2	CPF	1000
<b>CPF0,5</b>	CPF	0,5	250	<b>CPF2,5</b>	2,5	CPF	100
<b>CPF0,5</b>	CPF	0,5	500	<b>CPF2,5</b>	2,5	CPF	250
<b>CPF0,5</b>	CPF	0,5	1000	<b>CPF2,5</b>	2,5	CPF	500
<b>CPF1</b>	CPF	1	100	<b>CPF2,5</b>	2,5	CPF	1000
<b>CPF1</b>	CPF	1	250	<b>CPF3</b>	3	CPF	100
<b>CPF1</b>	CPF	1	500	<b>CPF3</b>	3	CPF	250
<b>CPF1</b>	CPF	1	1000	<b>CPF3</b>	3	CPF	500
<b>CPF1,5</b>	CPF	1,5	100	<b>CPF3</b>	3	CPF	1000
<b>CPF1,5</b>	CPF	1,5	250	<b>FeCl3_PAC</b>	0	FeCl <sub>3</sub>	1000
<b>CPF1,5</b>	CPF	1,5	500	<b>CPF2_PAC</b>	2	CPF	1000

#### **4.1.1.2. Tratamiento avanzado de oxidación Fenton**

En el caso de un lote 1 de agua residual agroquímica pre-tratada se ha estudiado un proceso avanzado de oxidación Fenton como tratamiento final de afino, aprovechando las trazas de especies de hierro del agua pre-tratada junto con peróxido de hidrógeno como agente oxidante.

Los ensayos catalíticos de oxidación avanzada tipo Fenton del agua agroquímica pre-tratada procedente del lote 1 se llevaron a cabo en un reactor discontinuo tipo autoclave que opera a presión y que se describe en el apartado 4.2.2.1. de este procedimiento experimental. La concentración de hierro en el agua (60 mg/L) y el pH (2,9) no se modificaron tras el tratamiento de coagulación-floculación, aprovechando la concentración de hierro disuelto y el pH requerido para las reacciones tipo Fenton. La variable de reacción que se estudió fue la temperatura de operación a 50, 70 y 90°C. La concentración de peróxido se mantuvo en una relación de 5,7 gramos de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por gramo de carbono orgánico total. La descripción del peróxido de hidrógeno empleado aparece recogida en el anexo 7.1. de la presente memoria de investigación. Las reacciones se realizaron a 3 bares de presión. Para el seguimiento de estos ensayos se monitorizó principalmente la conversión del oxidante y la reducción de COT en el agua residual tratada.

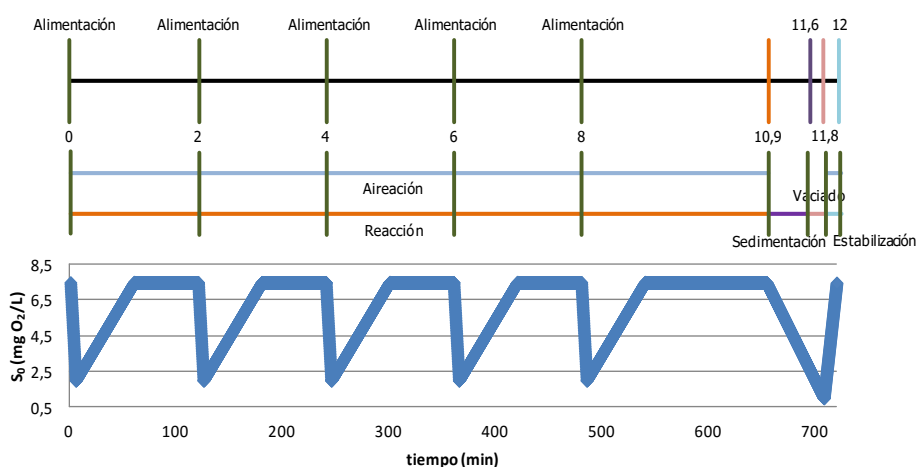
#### **4.1.1.3. Tratamiento biológico secuencial por cargas (SBR)**

Para el segundo lote de agua residual agroquímica tras el tratamiento físico-químico se propuso un tratamiento biológico secuencial por cargas como tratamiento final de afino, en un reactor de 2,5L que se describe en el apartado 4.2.3.1. de este procedimiento experimental. El biorreactor fue inoculado inicialmente con un fango procedente de la depuradora situada en Móstoles-El Soto (Madrid), y como alimento se administró durante 30 días un agua residual sintética similar a la de entrada de un tratamiento secundario de depuradora con una concentración de COT de 500 mg/L. La composición del agua residual sintética simulada se muestra en la Tabla 4-2. La descripción de los reactivos empleados aparece recogida en el anexo 7.1. de la presente memoria de investigación.

**Tabla 4-2. Concentraciones de cada reactivo en el agua residual sintética.**

Compuesto	Concentración (mg/L)	Compuesto	Concentración (mg/L)
$C_{12}H_{22}O_{11}$	420	Extracto de Levadura	3,3
$C_6H_{12}O_6$	420	NaCl	160
$NaC_2H_3O_2$	510	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	200
$KH_2PO_4$	60	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	10
$CaCl_2$	80	$MnSO_4 \cdot H_2O$	4
Urea, $CO(NH_2)_2$	20	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	10
$NH_4Cl$	149	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	3
$NaHCO_3$	140	$H_3BO_3$	0,03

La Figura 4-2 muestra las etapas de un ciclo de operación del reactor secuencial por cargas (SBR) durante la puesta en marcha. Se fijaron ciclos de 12 h con una carga de agua residual sintética de 1L. El volumen total de agua en el reactor es de 2L, por lo que el tiempo de residencia hidráulico (TRH) es de un día. La etapa de alimentación y biodegradación simultánea se prolongó durante 10,9 horas, distribuyéndose la carga de alimentación en 5 sub-etapas (5 minutos de duración cada una) en intervalos de 2 horas (tiempo inicial, 2h, 4h, 6h y 8h) como se observa en la Figura 4-2. Se diseñó este modo de alimentación con el fin de no producir un incremento de carga orgánica puntual muy elevado, y en el caso de un agua residual que llevara sustancias tóxicas, no producir una concentración elevada puntual. Tras la fase de alimentación y biodegradación se fijó una etapa de sedimentación de 0,7h para la decantación de la biomasa, una etapa de vaciado de 0,2h para la extracción de un litro de agua sobrenadante clarificada, y finalmente una etapa de estabilización de 0,2h mediante aireación para recuperar el nivel de oxígeno en el siguiente ciclo. En la Figura 4-2 se puede observar la concentración de oxígeno disuelto (OD) a lo largo del ciclo de tratamiento. Durante la puesta en marcha con el agua sintética simulada, el pH y la temperatura se mantuvieron en torno a  $7 \pm 0,5$  y  $22 \pm 2^\circ C$ , respectivamente. Asimismo, el tiempo de residencia celular ( $\theta_c$ ) se fijó en 20 días (Martín-Hernández y col., 2009; Guerrero y col., 2012).



**Figura 4-2. Secuencia temporal de las etapas de operación del SBR para el tratamiento de un agua residual agroquímica.**

Una vez finalizada la puesta en marcha, se comenzó a alimentar el agua residual pre-tratada mezclada con el agua residual sintética en proporciones crecientes para alcanzar porcentajes del 4%, 10%, 20% y 50% de la carga orgánica total del alimento (500 mg/L COT) a partir del contenido orgánico total del agua residual pre-tratada. El volumen de agua alimentada se mantuvo en 1L así como el procedimiento de alimentación.

El tiempo de residencia hidráulico y de residencia celular se mantuvieron también como en la fase previa de puesta en marcha en 1 y 20 días respectivamente. El cambio de alimentación se estableció cada 60 días correspondiéndose a aproximadamente tres veces el tiempo de residencia celular.

El tiempo de residencia celular fue controlado a partir de purgas de biomasa del biorreactor. Para ello, periódicamente se determinaron la pérdida de biomasa en el efluente de líquido clarificado ( $PBE_{lc}$ ) y la producción de biomasa en el reactor ( $Pr_{NB}$ ). Ambos parámetros se estimaron a partir de las ecuaciones 4.1 y 4.2, siendo  $SSV_{lc}$  los sólidos en suspensión volátiles en el efluente de líquido clarificado (mg/L),  $Y_n$  es el coeficiente de rendimiento de la biomasa heterotrófica con un valor estimado de 0,4 mg  $SSV/mg$  DQO (Sin y col., 2005) y  $DQO_a$  la concentración de DQO en el agua alimentada.

$$PBE_{lc} = V_{\text{líquido clarificado}} \cdot [SSV_{lc}] \quad (4.1)$$



$$PrNB = V_{alimento} \cdot [DQO_a] \cdot Y_n \quad (4.2)$$

A partir de la diferencia de PrNB y PBE<sub>ic</sub> se calculó el caudal de purga, teniendo en cuenta la definición del tiempo de residencia celular ( $\theta_c$ , ecuación 4.3), siendo  $V_r$  el volumen del reactor (L),  $SSV_r$  los sólidos en suspensión volátiles en el reactor (mg/L), y  $Q_p$  y  $Q_{lc}$  los caudales de purga y del líquido clarificado (L/d), respectivamente. La ecuación 4.4 muestra el caudal de purga. Si durante algún período del tratamiento la PBE<sub>ic</sub> fue mayor que la PrNB, no se efectuó purga (Sin y col., 2005).

$$\theta_c = \frac{V_r \cdot SSV_r}{Q_p \cdot SSV_r + Q_{lc} \cdot SSV_{lc}} \quad (4.3)$$

$$Q_p = \frac{V_r \cdot SSV_r - \theta_c \cdot Q_{lc} \cdot SSV_{lc}}{\theta_c \cdot SSV_r} \quad (4.4)$$

Durante la experimentación se realizó el seguimiento de las concentraciones de COT,  $NH_4^+$ , tanto del agua alimento como del efluente de líquido clarificado resultante del tratamiento biológico secuencial por cargas. También, se determinaron sólidos en suspensión totales (SST) y los sólidos en suspensión volátiles del reactor ( $SSV_r$ ) y del líquido clarificado del efluente resultante ( $SSV_{lc}$ ) para evaluar el crecimiento de la biomasa y definir el caudal de purga necesario para operar en el tiempo de residencia celular establecido. Por último, se llevó a cabo una caracterización microscópica de la biomasa al comenzar y terminar las fases de operación con un 20% y 50% de carga orgánica total del agua residual pre-tratada en el agua de alimento del biorreactor, con el objeto de determinar la calidad de los fangos biológicos como se describe en el apartado 4.4.4.

#### 4.1.1.4. Valorización de fangos metálicos del tratamiento físico-químico

Los fangos metálicos de hierro obtenidos tras el proceso físico-químico de coagulación/floculación se sometieron a un proceso de activación para su posterior utilización como adsorbentes.

##### a) Activación del fango metálico

La activación se realizó mediante activación química y térmica en condiciones inertes. El procedimiento seguido consistió en la activación

química del fango seco a 105°C con KOH en pellets, en una mezcla física con una proporción másica de KOH:sólido seco de 3:1. Posteriormente el material fue pirolizado en atmósfera inerte de N<sub>2</sub> a 750°C (10°C/min) durante 30 minutos y 100 mL N<sub>2</sub>/min. Finalmente, el material resultante se lavó sucesivamente con una disolución de HCl 5 M, para eliminar el KOH remanente hasta alcanzar un pH constante de la disolución de lavado para posteriormente secarse a 105°C (Monsalvo y col., 2011 y 2012).

Con objeto de evaluar la influencia del secado y la pirolisis a 750°C, se prepararon otros dos materiales mediante simplemente secado a 105°C y pirólisis a 750°C (10°C/min) durante 30 minutos en atmósfera inerte de N<sub>2</sub> (caudal de 100 mL N<sub>2</sub>/min)

En todos los casos, los materiales resultantes fueron molidos hasta alcanzar un tamaño de partícula uniforme para su posterior caracterización físico-química y textural (análisis termogravimétrico (TGA), adsorción/desorción de nitrógeno a 77K, microscopía electrónica de barrido (SEM)) y ensayos de adsorción.

## **b) Ensayos de adsorción**

La capacidad máxima de adsorción se determinó mediante las isotermas de adsorción utilizando el agua original agroquímica en un intervalo de concentraciones de COT de 1.700 mg/L a 50 mg/L. Los ensayos de adsorción se realizaron con el fin de determinar las isotermas de adsorción de los materiales preparados representando la capacidad de adsorción de equilibrio ( $q_{e,r}$ , mg COT adsorbido/g adsorbente) frente a la concentración de equilibrio en la fase líquida ( $C_e$ ) que es la concentración de COT final en disolución después de 24h. Para ello se realizaron isotermas de adsorción del material activado química y térmicamente, así como de un carbón activo comercial de Merck (AC-Merck) a 20°C.

## **4.1.2. Agua residual farmacéutica**

El agua residual farmacéutica fue suministrada por la empresa Servier dedicada a la síntesis de productos intermedios de diferentes principios activos farmacéuticos. En función de la caracterización inicial del agua residual se propusieron las estrategias de tratamiento que se

muestran en la Figura 4-3. Por una parte, se planteó un proceso físico-químico de coagulación-floculación y por otra, un proceso avanzado de oxidación tipo Fenton como pre-tratamientos para un tratamiento final de afino basado en un proceso biológico secuencial por cargas.

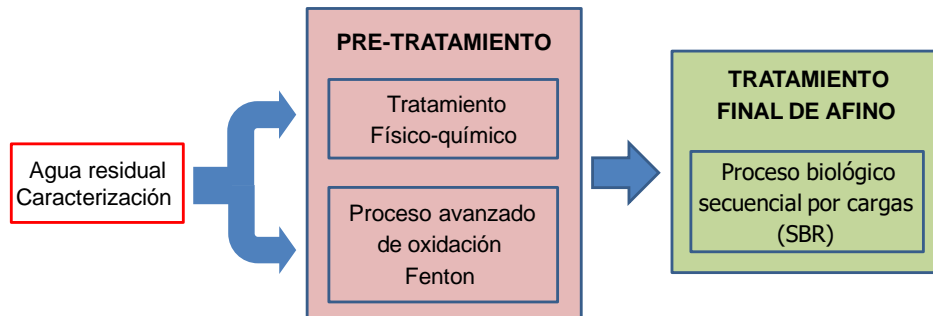


Figura 4-3. Esquema del tratamiento del agua residual farmacéutica.

#### 4.1.2.1. Pre-tratamiento físico-químico

Los ensayos físico-químicos de coagulación/floculación se realizaron con coagulantes inorgánicos de cloruro férrico (CF;  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y sulfato de aluminio (SA;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ ), e inorgánicos poliméricos de cloruro poliférrico (CPF) y sulfato poliférrico (SPF). Los coagulantes inorgánicos poliméricos empleados en este estudio se prepararon según el procedimiento descrito en el apartado 4.3. del procedimiento experimental con una relación molar de  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  de 2. En la Tabla 4-3 se resumen los experimentos realizados junto con la concentración de coagulante. En estos ensayos no se empleó ningún agente floculante. Los ensayos se llevaron a cabo en el equipo jar-test descrito en el apartado 4.2.1. del procedimiento experimental. Las condiciones de operación para las etapas de coagulación y floculación fueron 150 r.p.m. durante 30 segundos y 75 r.p.m. durante 5 minutos, respectivamente. Para el seguimiento de estos ensayos se monitorizó principalmente la reducción de COT en el agua residual tratada.

**Tabla 4-3. Experimentos de coagulación-floculación realizados para el agua residual farmacéutica.**

Experimento	Coagulante	[Fe o Al] (mg/L)	Experimento	Coagulante	[Fe o Al] (mg/L)
<b>CF_100</b>	FeCl <sub>3</sub>	100	<b>CPF_100</b>	CPF-2	100
<b>CF_250</b>	FeCl <sub>3</sub>	250	<b>CPF_250</b>	CPF-2	250
<b>CF_500</b>	FeCl <sub>3</sub>	500	<b>CPF_500</b>	CPF-2	500
<b>CF_1000</b>	FeCl <sub>3</sub>	1000	<b>CPF_1000</b>	CPF-2	1000
<b>SA_100</b>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	100	<b>SPF_100</b>	SPF-2	100
<b>SA_250</b>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	250	<b>SPF_250</b>	SPF-2	250
<b>SA_500</b>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	500	<b>SPF_500</b>	SPF-2	500
<b>SA_1000</b>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1000	<b>SPF_1000</b>	SPF-2	1000

#### 4.1.2.2. Pre-tratamiento avanzado de oxidación Fenton

Los experimentos avanzados de oxidación tipo Fenton se llevaron a cabo en un reactor de tanque agitado de 20L no presurizado descrito en el apartado 4.2.2.2. del procedimiento experimental de la presente memoria. Debe mencionarse que la planta farmacéutica actualmente tiene implantado un proceso de oxidación Fenton presurizado en autoclave para el tratamiento del agua residual. Las variables estudiadas en este proceso fueron la temperatura, la concentración de peróxido de hidrógeno y la concentración de sulfatos de hierro y cobre como catalizadores.

La temperatura de reacción se estudió entre 70 y 90°C, siendo la temperatura del tratamiento en la planta farmacéutica de 120°C. La concentración de peróxido hidrógeno se evaluó entre valores de un 35% y 15% de la concentración utilizada en el proceso de tratamiento real de la planta. La concentración de oxidante administrada en la planta es de 3,6L peróxido de hidrógeno 100% por kg de DQO eliminada (21,5 mgH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/mgCOT<sub>0</sub>), siendo la eliminación de DQO en dicho proceso de 7.000 mg/L. La concentración de catalizador en forma de sulfatos de hierro (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) y cobre (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O) se estudió en un rango de concentraciones de entre un tercio y tres veces las empleadas en el proceso industrial de la planta farmacéutica. Las dosis de catalizador que se utilizan

en el proceso industrial son de 0,025 kg  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /kg DQO eliminada ( $2,4 \cdot 10^{-2}$  mgFe/mgCOT<sub>0</sub>) y 0,0017 kg  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ /kg DQO eliminada ( $2,1 \cdot 10^{-3}$  mgCu/mgCOT<sub>0</sub>), manteniéndose una eliminación de DQO de 7.000 mg/L.

En la Tabla 4-4 se muestran los experimentos realizados y sus condiciones de operación. Todos ellos se realizaron a presión atmosférica y un pH ácido de aproximadamente 3 tras acidificación con ácido sulfúrico 98% p/p. La descripción de los reactivos empleados para el proceso avanzado de oxidación aparece en el anexo 7.1. de la presente memoria de investigación. La eficacia de los tratamientos de oxidación avanzada tipo Fenton se evaluó a partir de la reducción de la carga orgánica total (COT) y el aumento de biodegradabilidad del efluente tratado. La concentración de peróxido de hidrógeno también fue monitorizada con el objeto de alcanzar su total conversión tras el tratamiento.

**Tabla 4-4. Condiciones de reacción de los experimentos de oxidación avanzada Fenton para el agua residual farmacéutica.**

Experimento	mgFe/mgCOT <sub>0</sub>	mgCu/mgCOT <sub>0</sub>	mgH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /mgCOT <sub>0</sub>	T (°C)
1/3_Cat/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> _35%_T_70°C	$0,8 \cdot 10^{-2}$	$0,7 \cdot 10^{-3}$	7,5	70
1_Cat/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> _35%_T_70°C	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	7,5	70
3_Cat/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> _35%_T_70°C	$7,2 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	7,5	70
3_Cat/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> _25%_T_70°C	$7,2 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	5,4	70
3_Cat/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> _15%_T_70°C	$7,2 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	3,2	70
1_Cat/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> _35%/T_80°C	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	7,5	80
1_Cat/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> _35%/T_90°C	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	7,5	90

#### 4.1.2.3. Tratamiento biológico secuencial por cargas (SBR)

El efluente obtenido tras el tratamiento avanzado de oxidación Fenton previo fue tratado en un biorreactor operado de forma secuencial por cargas (SBR) de 15L descrito en el apartado 4.2.3.2. del procedimiento experimental. Previo a su alimentación al proceso biológico se realizó una

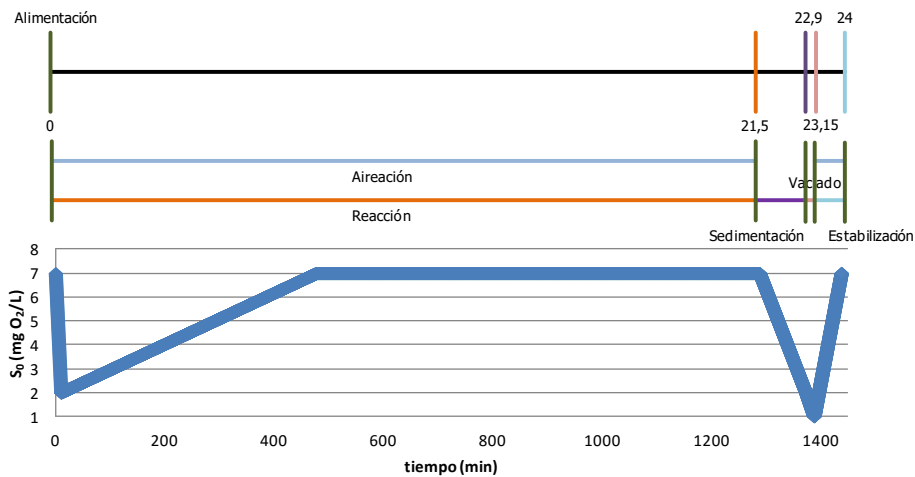
etapa de neutralización hasta un pH de 6,5 con NaOH 30% p/v y posterior decantación.

El biorreactor SBR se puso en marcha con agua procedente del tratamiento primario de la depuradora piloto de la Universidad Rey Juan Carlos e inoculación de biomasa procedente del tratamiento secundario de la depuradora de Móstoles-El Soto (Móstoles). Inicialmente, se establecieron dos ciclos diarios de alimentación de 8L cada uno y un volumen total de 15L, lo cual resulta en un tiempo de residencia hidráulico (TRH) de 0,94 días. Durante 30 días se mantuvo en operación dicho biorreactor ajustándose el tiempo de residencia celular ( $\Theta_c$ ) en aproximadamente 20 días mediante extracciones periódicas de biomasa del reactor.

Tras este periodo de puesta en marcha, se comenzó alimentar una carga de 8L de agua por ciclo y día. El tiempo de residencia hidráulico aumentó a aproximadamente 1,9 días debido al incremento progresivo de carga de agua residual pre-tratada. La composición de la carga de alimento se modificó con un incremento gradual de la contribución del agua residual farmacéutica pre-tratada sobre el agua residual procedente del primario. De este modo, la integración del agua residual pre-tratada se realiza en base al aumento del porcentaje volumétrico (%v/v) de este agua en la corriente de alimento. Los porcentajes que se estudiaron fueron de un 20%, 35%, 50% y 100%v/v de agua residual farmacéutica pre-tratada en el alimento.

La Figura 4-4 muestra las diferentes etapas del SBR durante cada ciclo de 24 horas. Como se puede observar dentro de cada ciclo la fase de reacción es la más larga con una duración total de 21,5 horas. Al principio de esta fase y durante 0,1 horas tiene lugar la alimentación de la carga de 8L de agua residual al reactor. Durante la etapa de alimentación se produce un descenso de la concentración de oxígeno disuelto en el reactor, llegando a valores de 2 mg/L. Tras esto, la concentración de oxígeno se va elevando de nuevo a medida que finaliza la degradación de la fracción orgánica biodegradable, alcanzando finalmente valores de equilibrio (7 mg/L). A continuación, tienen lugar las etapas de sedimentación (1,4 horas) para la sedimentación de la biomasa, vaciado (0,25 horas) para la extracción del sobrenadante clarificado, y estabilización (0,85 horas) para la recuperación del nivel de oxígeno disuelto en el agua (7 mg/L) mediante aireación. La

ausencia de aireación en las etapas de sedimentación y vaciado producen el descenso de la concentración de oxígeno disuelto hasta valores de 1 mg/L. El pH del agua se mantuvo en torno a 7 durante todo el ciclo sin necesidad de adición de agentes externos. El tiempo de residencia celular se controló en 20 días mediante purgas periódicas de biomasa del biorreactor. El cálculo de los caudales de purga se realizaron siguiendo el mismo procedimiento seguido para el biorreactor SBR de 2,5L empleado para el tratamiento biológico del agua residual agroquímica pre-tratada como se muestra en el apartado 4.1.1.3. del presente trabajo de investigación.



**Figura 4-4. Secuencia temporal de las etapas de operación del SBR en el tratamiento de un agua residual farmacéutica.**

Durante la experimentación realizada para el tratamiento del agua residual farmacéutica, se realizó la monitorización de las concentraciones de carbono y nitrógeno total (COT y NT) del agua alimento y el agua resultante del tratamiento. Asimismo, también se realizaron análisis de los sólidos en suspensión totales (SST) y los sólidos en suspensión volátiles del reactor ( $SSV_r$ ) y el agua efluente resultante como líquido clarificado ( $SSV_{lc}$ ) del tratamiento para conocer el crecimiento de biomasa. De este modo, se establecen las purgas de biomasa necesarias para controlar el tiempo de residencia celular del reactor. Por último, se determinó la calidad de los fangos al empezar y terminar cada una de las fases del proceso de tratamiento del agua residual farmacéutica pre-tratada con 0, 20%, 35%,

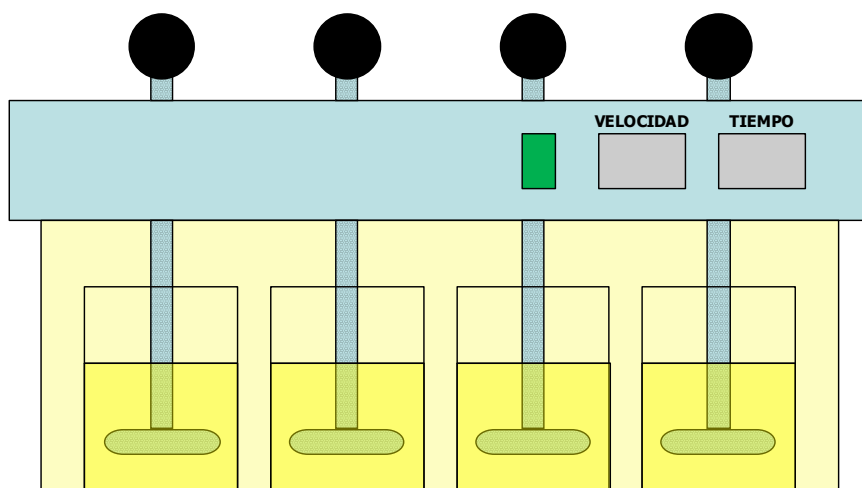
50% y 100% de esta agua en el alimento. Dicha caracterización se llevó a cabo mediante los procedimientos descritos en el apartado 4.4.4. del procedimiento experimental.

## **4.2. Instalaciones experimentales**

A continuación, se describen las instalaciones experimentales empleadas durante la realización de la presente investigación.

### **4.2.1. Ensayos de coagulación-floculación**

El equipo jar-test (Figura 4-5) es el dispositivo utilizado para la realización de los ensayos de coagulación-floculación de las aguas residuales agroquímica y farmacéutica. En el caso de la presente tesis se ha empleado un equipo de la marca VELP SCIENTIFICA y modelo JLT4 Jar test que cuenta con cuatro posiciones (volumen de 1L en cada una), cada una de las cuales posee un motor que acciona un rodete de dos palas planas. Asimismo, cuenta con un controlador de velocidad de agitación (10 a 300 r.p.m.) y un temporizador.



**Figura 4-5. Equipo jar-test para ensayos de coagulación-floculación.**



## **4.2.2. Ensayos catalíticos avanzados de oxidación Fenton**

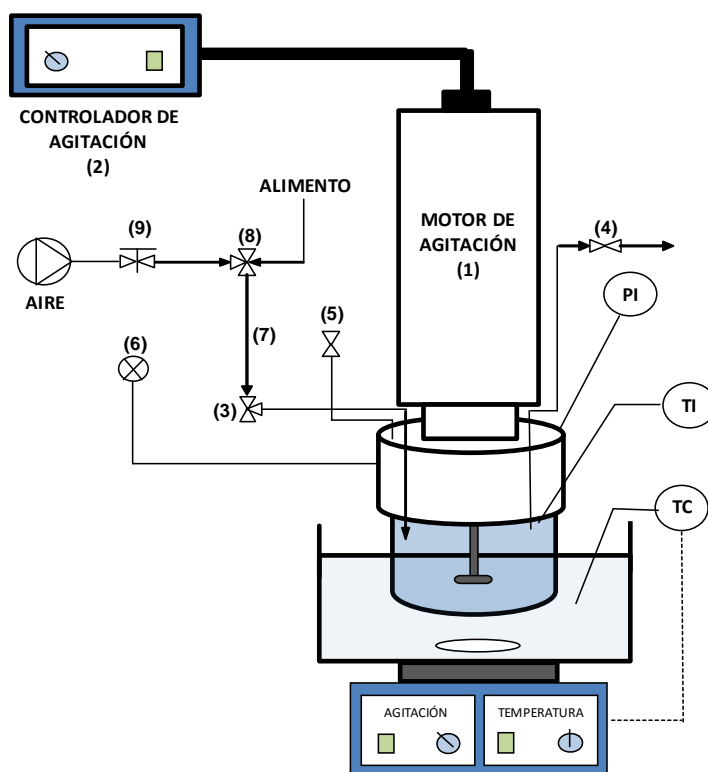
### **4.2.2.1. Reactor tipo autoclave presurizado**

Los ensayos catalíticos de oxidación tipo Fenton en discontinuo se han llevado a cabo en un reactor tipo autoclave de la marca Büchiglauster y modelo cyclone 075 (Figura 4-6). La instalación experimental consta de las siguientes partes:

-Autoclave. La vasija del reactor tiene un volumen de 100 mL, está construida en vidrio y es capaz de soportar hasta 10 bares de presión. La agitación se realiza mediante un agitador de 3 palas. El agitador está conectado a un motor de agitación (1) y su control de realiza desde un controlador (2) que permite un rango de velocidades de giro de hasta 3.000 r.p.m. La medida de temperatura se realiza mediante un termopar tipo K. La alimentación de reactivos (3) y la toma de muestras (4) se realizan a través de sendos tubos metálicos sumergidos en el medio de reacción. El autoclave cuenta además con un manómetro tipo Bourdon, una válvula de regulación de presión (5), y un disco de ruptura (6).

- Sistema de alimentación y presurización. El reactor está conectado a una botella de aire sintético a través de una columna de alimentación (7). Esta columna tiene un volumen total de 4 mL entre las dos válvulas de tres vías (3 y 8). Este sistema permite la carga de reactivos para su alimentación en un determinado momento en el reactor cuando se abren las dos válvulas permitiendo el flujo de aire presurizado hasta la presión de trabajo con la ayuda del manorreductor (9).

- Sistema de control de temperatura. La temperatura del reactor se regula empleando un baño de silicona calentado mediante una placa calefactora con un termómetro de contacto sumergido en el baño. El baño se mantiene en agitación constante por medio de un agitador magnético a 600 r.p.m.



**Figura 4-6. Reactor tipo autoclave para ensayos de oxidación Fenton presurizados.**

#### 4.2.2.2. Reactor de tanque agitado no presurizado

Los ensayos catalíticos de oxidación tipo Fenton en discontinuo no presurizados se han llevado a cabo en un reactor tipo tanque agitado (Figura 4-7), que consta de las siguientes partes:

- Reactor. La vasija de reactor encamisado (KGW ISOTHERM) tiene una capacidad de 20 L (1) y está fabricada en vidrio. La agitación se realiza mediante un agitador (2) de 2 palas (KIKA WERKE) que permite aplicar velocidades de giro de hasta 2.000 r.p.m. El reactor cuenta en su parte superior con una tapa que posee cuatro bocas esmeriladas. La alimentación del agua residual (4) se realiza por la parte superior del reactor al igual que el catalizador y el peróxido de hidrógeno (5). La toma de muestras y vaciado se realiza por la parte inferior del reactor (6) mediante una válvula.

- Sistema de control de temperatura. Este sistema consiste en un baño termostático (HUBER COMPATIBLE CONTROL CC2) (3) que calienta e impulsa un fluido calefactor (silicona) a través de la camisa del reactor. La temperatura se fija en la consola del baño termostático. La medida de temperatura se realiza mediante un termómetro sumergido en el líquido mezcla introducido por una apertura esmerilada situada en la parte superior del reactor.

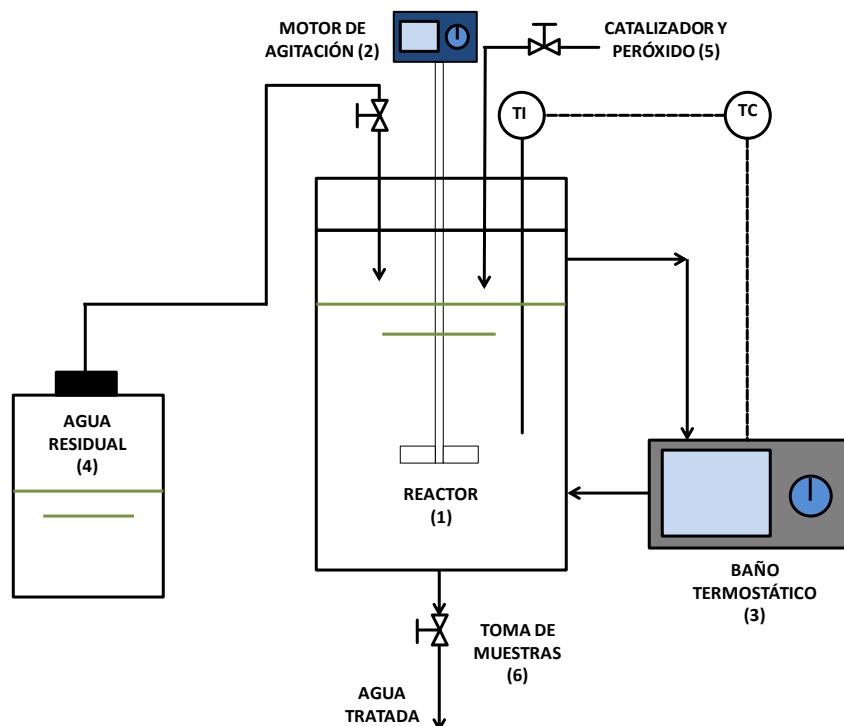


Figura 4-7. Reactor tipo tanque agitado para ensayos de oxidación Fenton no presurizados.

### 4.2.3. Biorreactor secuencial por cargas (SBR)

Los experimentos de tratamiento biológico se han llevado a cabo en reactores secuenciales que operan por ciclos de carga (Sequencing Batch Reactor (SBR)) de diferentes escalas.

#### **4.2.3.1. Biorreactor SBR a escala laboratorio**

La instalación se muestra en la Figura 4-8. El sistema está compuesto por el reactor biológico y diferentes dispositivos empleados para el control de la alimentación del influente así como del vaciado del efluente tratado y la purga de fango y el control de la temperatura y aireación. A continuación se describen cada una de sus partes.

- Biorreactor. Consta de un depósito de vidrio (1) equipado con dos salidas para la purga de fango (2) y del efluente después del tratamiento. El depósito tiene una capacidad total de 2,5L, con un volumen útil de 2L.

- Control de alimentación de influente y vaciado de efluente y purga de fango. El reactor es alimentado (3) y vaciado (4) mediante dos bombas peristálticas (Seko CK4) conectadas a sendos temporizadores (COATI) mediante los cuales se controlan las etapas de llenado y vaciado. La altura de la válvula de vaciado se sitúa a 9 cm y la de alimentación en la parte superior del reactor a 23 cm. Dichas bombas están a su vez conectadas a un tanque de alimentación (5) y un tanque de vaciado (6) donde se acumula el efluente después del tratamiento. Las purgas de fango necesarias durante la fase de experimentación se realizan a través de una válvula (2) operada de forma manual y situada en el fondo del biorreactor.

- Control de temperatura. El sistema de control de temperatura consta de un controlador de temperatura EUTHERM (7) y un termopar de Pt/Rh que va sumergido en el líquido mezcla que está conectado a una camisa calefactora (8).

- Control de la aireación. El aire se alimenta a partir del accionamiento de una electroválvula (9) y es introducido por la parte inferior mediante un difusor microperforado. La electroválvula está conectada a un temporizador permitiendo el corte de la alimentación de la corriente de aire puro en las fases de sedimentación y vaciado.

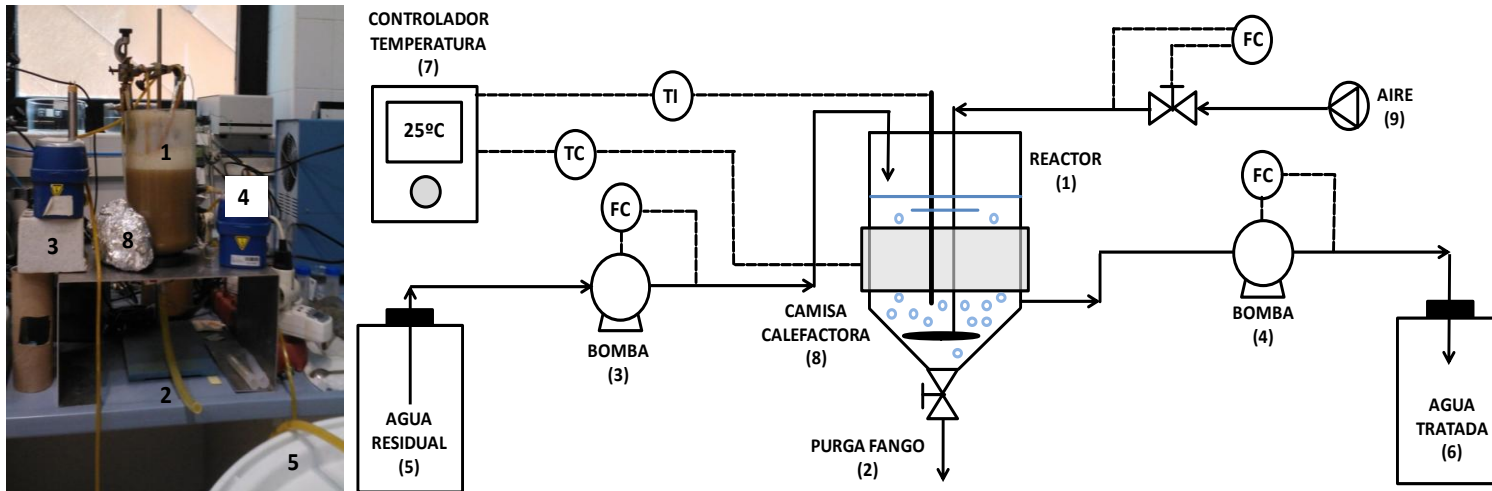


Figura 4-8. Instalación del biorreactor SBR a escala laboratorio.

#### **4.2.3.2. Biorreactor SBR a escala piloto**

En la Figura 4-9 se muestra el conjunto integrado del reactor biológico SBR de 15L con un sistema de control programable de alimentación de influente y el aire, vaciado de efluentes, así como de la temperatura del proceso. Este equipo ha sido diseñado durante la presente investigación y construido por la empresa ACAI depuración S.L. A continuación, se describen con más detalle los diferentes elementos de la instalación experimental.

- Biorreactor. El reactor (1) está fabricado en acero y tiene un volumen de 50L, con un volumen útil de 15L para el presente trabajo de investigación. El reactor también aloja sendas sondas de pH/temperatura (2) (HAMILTON) y de oxígeno (3) (HAMILTON) en cada uno de los laterales que van sumergidas en el líquido mezcla. El último elemento del reactor es el motor de agitación (4) (PUJOL MUNTALA S.A. X-631-4) unido a un agitador de cuatro hélices situado sobre un eje metálico que recorre diametralmente la parte superior del reactor y permite velocidades de hasta 999 r.p.m. El control de la velocidad de agitación se realiza desde un controlador lógico programable centralizado en una pantalla táctil (5). Asimismo, desde esta pantalla es posible fijar la duración de los ciclos de funcionamiento del reactor.

- Control de alimentación de influente y vaciado de efluente y purga de fango. La alimentación del agua residual al reactor se realiza desde un tanque de alimentación (6) construido en plástico y con capacidad para 200L. La alimentación del agua residual al reactor biológico se realiza mediante una bomba centrífuga (7) (INJECTA ELECTRO MECHANICAL). Este tanque de alimentación posee un agitador (FluidMix VHM3-00125B 05) (8) de cuatro hélices encargado de homogenizar el alimento. El control de la alimentación al biorreactor y la agitación del tanque se realizan a través de la pantalla táctil de control. Además, el tanque posee en la parte inferior una válvula de paso manual para el vaciado y toma de muestras del agua de alimentación (9).

El vaciado del agua tratada (10) se produce desde una salida que posee el reactor biológico situada a una altura de 5 cm desde el fondo del reactor. Esta salida se encuentra cerrada mediante una electroválvula que sólo se abre durante la fase de vaciado. La apertura y cierre de la electroválvula se realiza desde la pantalla táctil de control. La purga de los fangos generados en exceso en el reactor biológico se realiza mediante una válvula manual (11) situada en la parte inferior del mismo.

- Control de aireación. El suministro de oxígeno se realiza mediante un difusor microperforado conectado a una línea de aire (12) por donde se suministra este compuesto al líquido mezcla. El caudal de suministro de oxígeno disuelto se regula desde la pantalla táctil.

- Control de temperatura. En la parte externa del reactor se encuentra una camisa calefactora (13) por la que se suministra calor a la vasija de reacción si fuera necesario. La selección de la temperatura de reacción se realiza desde la pantalla táctil de control.

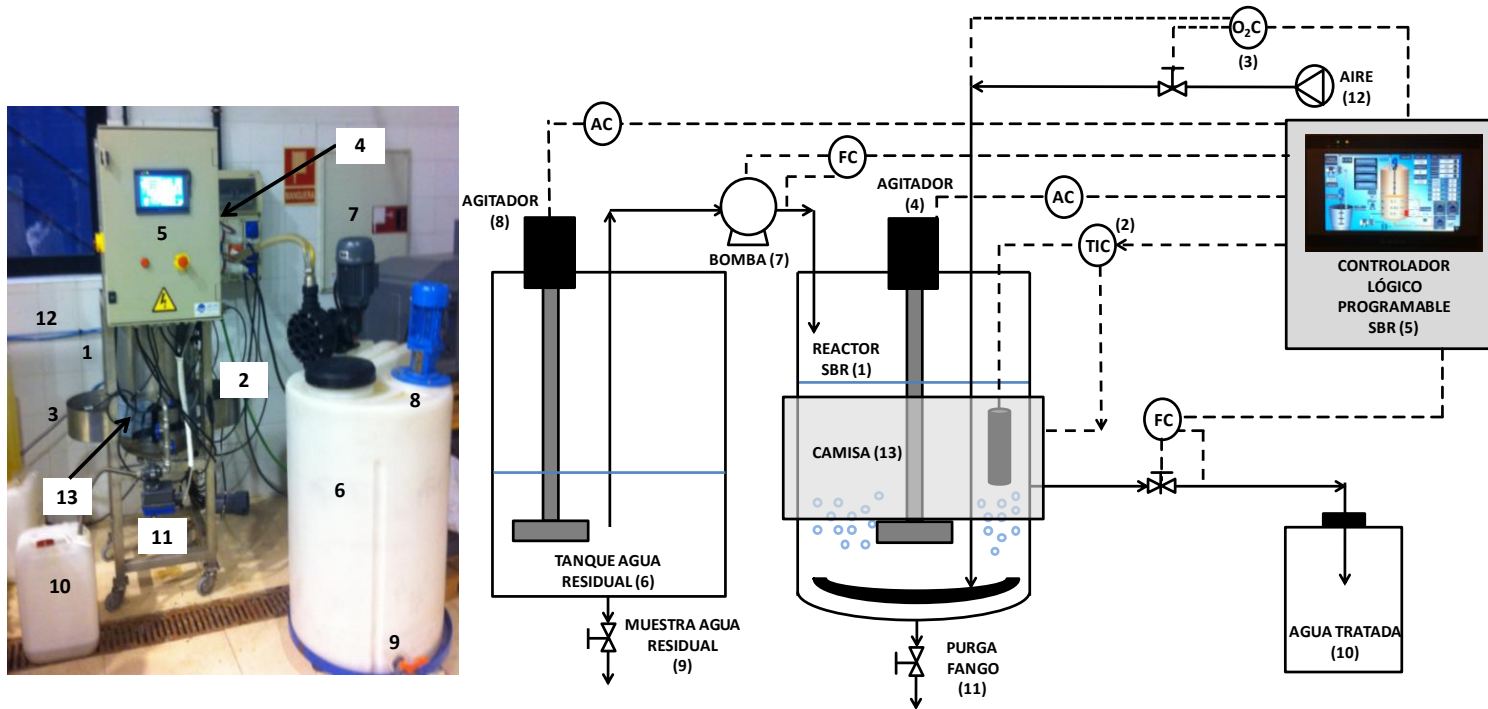


Figura 4-9. Instalación del biorreactor SBR a escala piloto.



### 4.3. Preparación coagulantes inorgánicos

Se han preparado diferentes disoluciones de coagulantes a partir de sales de cloruro y sulfato de hierro en un pH natural de mezcla o con la modificación del pH para obtener coagulantes poliméricos de hierro. Los coagulantes empleados para los diferentes ensayos físico-químicos realizados con las aguas residuales agroquímica y farmacéutica son los siguientes.

- Cloruro de hierro ( $\text{FeCl}_3$ ): Disolución de 0,43 M de Fe(III) a partir de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , equivalente a un 6,7% p/p de  $\text{FeCl}_3$ .
- Sulfato de aluminio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ): Disolución de 0,42 M de Al(III) a partir de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , equivalente a 6,6% p/p de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .
- Cloruro poliférrico (CPF): La preparación de este coagulante fue descrita por Gao y col., (2008). Se parte de una disolución madre de  $\text{FeCl}_3$  6,7% p/p en agua ultrapura. A partir de esta disolución madre, se preparan los diferentes coagulantes de cloruro poliférrico modificando la relación molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  utilizando para ello diferentes cantidades de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y homogenizando la mezcla hasta disolución con agitación rápida a 300 r.p.m. La disolución obtenida presenta un aspecto uniforme. Finalmente, se añade  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  como estabilizador agitando la mezcla a 300 r.p.m. hasta homogenización para alcanzar una relación  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]/[\text{Fe}]$  de 0,08.
- Sulfato poliférrico (SPF): La preparación de este coagulante fue descrita por Zhu y col., (2012). En primer lugar, se disuelven 70 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  en 11 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado hasta alcanzar un líquido de aspecto uniforme mediante agitación lenta a 100 r.p.m. A continuación, se añade una disolución de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,5 M durante 10 minutos como estabilizador hasta alcanzar una relación molar  $[\text{P}]/[\text{Fe}]$  de 0,2. Finalmente, se añade  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para modificar la relación molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  homogenizando la mezcla hasta su disolución.

En la Tabla 4-5 se muestran los coagulantes inorgánicos poliméricos preparados en la presente investigación codificados como CPF y SPF para

cloruro y sulfato poliférricos, respectivamente, seguidos del valor de la relación molar de  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  empleada para su síntesis. La descripción de los reactivos empleados para la preparación de los coagulantes aparece recogida en el anexo 7.1. de la presente memoria de investigación.

**Tabla 4-5. Coagulantes inorgánicos poliméricos de cloruro y sulfato poliférricos con diferentes relaciones molares ( $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$ ).**

Referencia (coagulante)	Basicidad ( $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$ )	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (g/L)	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (g/L)
CPF 0,5	0,5	11,7	5
CPF 1	1	23,4	5
CPF 1,5	1,5	35,2	5
CPF 2	2	46,9	5
CPF 2,5	2,5	58,6	5
CPF 3	3	70,4	5
SPF-2	2	63,6	240*

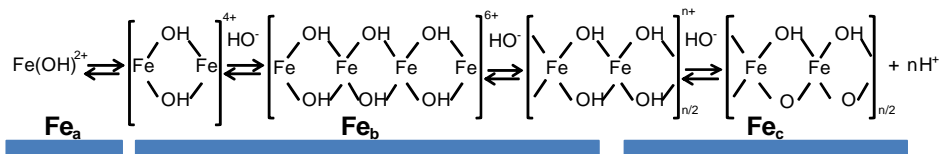
(\*) Volumen de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,5 M añadido (mL/L).

## 4.4. Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización se van a clasificar en cuatro grupos en función de su campo de aplicación: coagulantes poliméricos, sólidos adsorbentes, efluentes líquidos de aguas residuales y fangos. La descripción de los reactivos empleados para las distintas técnicas de caracterización aparece recogida en el anexo 7.1. de la presente memoria de investigación.

### 4.4.1. Coagulantes inorgánicos poliméricos

Se ha empleado el método del Ferron (Ácido 7 - iodo - 8 - hidroxiquinolina - 5 - sulfónico) para determinar el grado de polimerización de las especies de hierro en un medio acuoso. En concreto, las especies de hierro se pueden clasificar según aparecen recogidas en la Figura 4-10: i) especies monoméricas aisladas ( $\text{Fe}_a$ ); ii) especies polinucleares de bajo peso molecular ( $\text{Fe}_b$ ) y iii) agregaciones polinucleares de elevado peso molecular muy estables ( $\text{Fe}_c$ ) (Lei y col., 2009).



**Figura 4-10. Evolución en la formación de especies de hierro en disolución acuosa (adaptada de Dousma y De Bruyn, 1976).**

A continuación, se describe el procedimiento de determinación de las especies de hierro mediante el método del Ferron (Parker y Bertsch, 1992):

1. Disolver 0,6 g de Ferron en 300 mL de agua destilada, para obtener una concentración final de Ferron de 0,2% en p/p.
2. Añadir 4 mL de la disolución de HCl 1:1, 8 mL de la disolución de acetato 2 M, y finalmente 10 mL de la disolución de Ferron 0,2 % en un matraz de 100 mL. Mezclar la disolución y ajustar el pH a un rango de 4,8 a 5,2 mediante una disolución de NaOH 2 M.
3. Añadir, la cantidad de muestra necesaria para alcanzar una concentración final de Fe entre  $10^{-4}$  y  $10^{-5}$  mol/L.
4. Se mide la absorbancia a 600 nm a diferentes tiempos. Las especies de  $\text{Fe}_a$  son aquellas que han reaccionado tras 1 minuto, las de  $\text{Fe}_b$  son aquellas que reaccionan en las siguientes horas, hasta que se estabiliza la absorbancia medida, y las de  $\text{Fe}_c$  son aquéllas que no reaccionan con el reactivo Ferron.
5. Realizar para cada set de experimentos un blanco que incluya todos los reactivos exceptuando la muestra que contiene hierro.
6. Hacer una recta de calibrado de absorbancias (eje "y") a 600 nm para muestras de concentración conocida de hierro según el procedimiento descrito por Zheng y col., (2002). Se hace la misma preparación, pero no se añade el Ferron, ya que se quiere conocer la absorbancia del hierro en disolución (ver Figura 4-11).
7. Finalmente, el cálculo de la concentración de cada especie de hierro, se hace a través de la recta de calibrado obtenida en el punto 6, de modo que la concentración de  $\text{Fe}_a$  (mol/L) se determina mediante la medida de absorbancia obtenida al minuto de iniciarse el ensayo, la de  $\text{Fe}_b$  a través de la medida de absorbancia tras alcanzarse la estabilización y la de  $\text{Fe}_c$  por diferencia entre la

concentración inicial y las concentraciones de  $Fe_a$  y  $Fe_b$  (Figura 4-11).

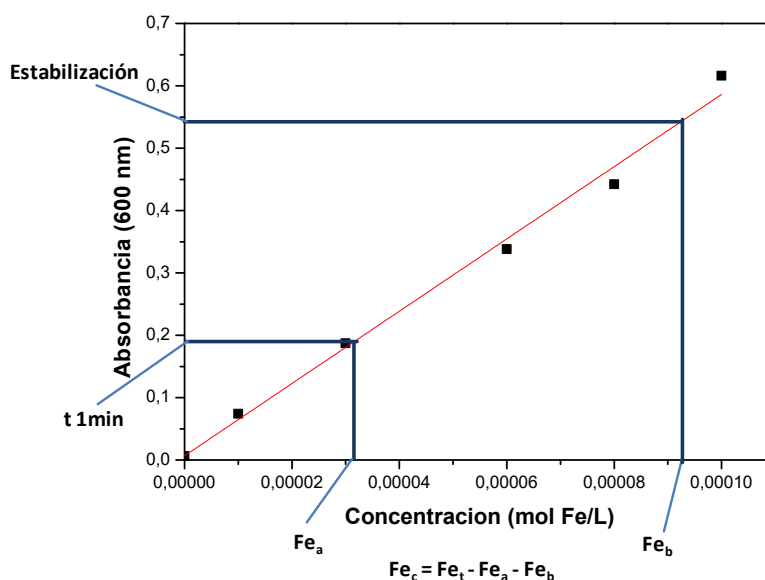


Figura 4-11. Recta de calibrado del método del Ferron.

## 4.4.2. Sólidos porosos

En este apartado se describen las técnicas utilizadas para la determinación de las propiedades texturales de los sólidos adsorbentes porosos obtenidos del proceso de valorización de los lodos metálicos de tratamientos físico-químicos.

### 4.4.2.1. Isotermas de adsorción/desorción de $N_2$ a 77K

Con el objetivo de evaluar las propiedades texturales (superficie específica, diámetro de poro y volumen de poros) de los sólidos adsorbentes obtenidos se realizaron isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K.

Esta técnica se basa en la cuantificación del gas adsorbido en el sólido a diferentes presiones relativas, calculadas como la relación entre la presión absoluta y la presión de saturación, a una temperatura constante. El

análisis matemático de los datos de la isoterma, permite calcular el área superficial y la distribución de tamaños de poro.

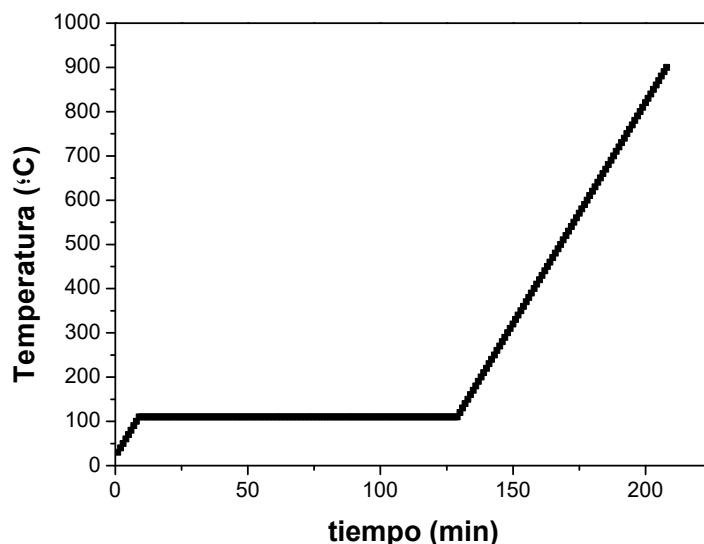
Antes de realizar cada análisis, con objeto de eliminar todo tipo de compuestos adsorbidos previamente en la superficie, las muestras se sometieron a una desgasificación en flujo de nitrógeno en dos etapas: en primer lugar, a 90°C durante 30 minutos, y a continuación a 120°C durante 12 horas. Para el cálculo de la superficie específica se ha seguido el procedimiento BET (Brunauer, Emmett y Teller) descrito por Brunauer y col., (1938), utilizando la ecuación 4.5. Para determinar la distribución de tamaños de poros en el rango de los mesoporos se ha utilizado el modelo BJH (Barret, Joyner y Halenda) propuesto por Barret y col., (1951) utilizando la rama de adsorción y suponiendo una geometría cilíndrica de los poros. El equipo empleado para realizar los análisis ha sido un Tristar 3000 de Micromeritics.

$$\frac{P}{n(P_0-P)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m} + \frac{P}{P_0} \quad (4.5)$$

#### **4.4.2.2. Análisis termogravimétrico (TGA)**

Esta técnica se ha utilizado para determinar los rangos de temperatura de pérdida de peso de los materiales preparados y con ello conocer su composición. Se basa en la medida de la pérdida de masa de un material, al ser sometido a un tratamiento térmico controlado. En concreto, esta técnica consiste en someter a la muestra, previamente pesada, a una rampa de calentamiento controlada en una atmósfera inerte de nitrógeno. Al realizar el análisis se registran de manera simultánea la evolución del peso y la temperatura.

Los ensayos se realizan en atmósfera inerte de nitrógeno y un caudal de 100 NmL/min. La rampa utilizada se muestra en la Figura 4-12. El análisis se ha realizado en un analizador termogravimétrico TGA/DSC1 de Mettler Toledo que combina una termobalanza (TG) con equipo de análisis térmico diferencial (DTA).



**Figura 4-12. Rampa empleada para los análisis termogravimétricos (TGA).**

#### **4.4.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Las técnicas de microscopía permitieron obtener imágenes de los sólidos adsorbentes obtenidos con una elevada resolución, proporcionando datos sobre sus características superficiales, el tamaño y forma de sus partículas, así como la composición química a través de microanálisis. En la presente investigación se ha utilizado la microscopía electrónica de barrido (SEM).

En esta técnica, las muestras se dispersan en un soporte recubierto de carbono que presenta un adhesivo para mantener fijas las partículas de sólido. A continuación, se introducen en el microscopio y se obtienen las imágenes correspondientes a través de un detector de electrones secundarios del tipo Evehart-Hornley.

La señal de electrones secundarios se forma en una delgada capa superficial, del orden de 50 a 100 Å. Al ser grande el número de electrones emitido se puede establecer un buen contraste. Por otro lado, al ser electrones de baja energía, menos de 50 eV, pueden ser desviados fácilmente de su trayectoria emergente inicial, y se puede obtener

información de zonas que no están a la vista del detector. Esta particularidad es fundamental para otorgar a esta señal la posibilidad de aportar información "en relieve".

En cuanto la señal de electrones retrodispersados, su principal utilidad reside en que su emisión, que se debe a choques de tipo elástico y por tanto con energía del mismo orden que la de los electrones incidentes, depende fuertemente del número atómico de la muestra. Esto implica que dos partes de la muestra que tengan distinta composición se revelan con distinta intensidad, aunque no exista ninguna diferencia de topografía entre ellas. Esta señal es detectada por un detector de energía dispersiva, mientras que las herramientas de software EDS Fast mapp, EDS Line Mapp y EDS Quant mapp permiten analizar el espectro de energía y determinar la abundancia de cada elemento.

Los análisis mediante microscopía electrónica de barrido se han realizado en un microscopio Esem Philips modelo XL 30, con filamento de wolframio y un potencial de trabajo de 20 kV.

### **4.4.3. Efluentes líquidos de aguas residuales**

Este conjunto de técnicas permite conocer diferentes parámetros relacionados con la composición de los efluentes acuosos.

#### **4.4.3.1. Carbono orgánico total (COT)**

Este parámetro ha sido utilizado a lo largo de toda la experimentación como una medida de la eficacia de los tratamientos aplicados, en términos de la eliminación total de compuestos orgánicos contaminantes.

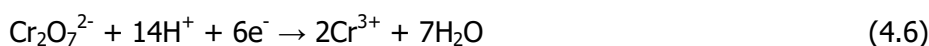
La medida del carbono orgánico total se realiza mediante el método del NPOC (carbono orgánico no purgable). Dicho método consiste en una primera etapa de acidificación de la muestra acuosa a analizar mediante una disolución de HCl 2 M con el fin de eliminar el contenido que tenga en forma de carbono inorgánico (purgable), de tal manera que el carbono que es medido es únicamente el orgánico o no purgable. A continuación, el gas portador pasa a través del tubo de combustión a 680°C, y el carbono

orgánico es oxidado a dióxido de carbono que fluye hasta la celda del detector infrarrojo no dispersivo (NDIR) y mide el contenido de CO<sub>2</sub>. La señal analógica de salida del NDIR se presenta en forma de picos, cuyas áreas (proporcionales a las concentraciones de carbono) son medidas y computadas por la unidad de procesamiento de datos.

En la presente memoria de investigación el equipo utilizado es un analizador Shimadzu-V acompañado de un muestreador automático de 68 posiciones.

#### **4.4.3.2. Demanda química de oxígeno (DQO)**

La DQO también se ha utilizado para el seguimiento de la reducción de la materia orgánica total en los tratamientos aplicados. La DQO se define como la cantidad equivalente de oxígeno necesaria para oxidar toda la materia orgánica presente en una muestra acuosa mediante oxidación con un oxidante químico fuerte. Como oxidante se suele utilizar el ión dicromato (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>) en forma de dicromato potásico (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) que al oxidar la materia orgánica presente en la muestra, se reduce a Cr<sup>3+</sup> en presencia de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y elevada temperatura siguiendo la reacción que se muestra en la ecuación 4.6:



El método empleado en la presente investigación ha sido el colorimétrico (5220 D., APHA, 1998). La concentración de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> es de 0,07 M y según la cantidad de DQO de la muestra se añaden diferentes volúmenes de muestra acuosa, en concreto se añaden 2 mL para el intervalo 0-150 mg O<sub>2</sub>/L, y 0,2 mL para el intervalo 150-15.000 mg O<sub>2</sub>/L. Como consecuencia de esta reacción se produce la oxidación completa de la materia orgánica e inorgánica presente en la muestra acuosa. El exceso de dicromato tras la digestión a 150°C y 2h se cuantifica mediante un fotómetro Checkit Direct-Photometer de Aqualitic, que traduce la absorbancia de cada muestra a mg O<sub>2</sub>/L de DQO usando como referencia una muestra blanco de digestión.

Asimismo, se añade en el medio de reacción sulfato de plata (Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) actuando como catalizador de la reacción, y sulfato de mercurio



(HgSO<sub>4</sub>) para eliminar las interferencias que pudiera provocar el ión cloruro como se muestra en la ecuación 4.7:



La longitud de onda a la cual se miden las muestras depende de la cantidad de DQO que es analizada, siendo 430 nm para el intervalo de 0-150 mg O<sub>2</sub>/L y de 605 nm para 150-15.000 mg O<sub>2</sub>/L.

### 4.4.3.3. Nitrógeno total

El nitrógeno total se determina mediante la suma del nitrógeno en forma de amonio (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), nitrógeno orgánico (N<sub>org</sub>), nitritos (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) y nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). El nitrógeno orgánico se determina mediante la diferencia entre el nitrógeno Kjeldahl y el nitrógeno en forma de amonio. Por su parte, los nitritos y nitratos se determinan mediante cromatografía iónica.

La determinación del nitrógeno en forma de amonio (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) se realiza mediante el electrodo selectivo de amonio de membrana de gas conectado a una consola pH-metro 781 pH/ION METER (Metrohm).

Para la determinación del nitrógeno Kjeldahl (N<sub>org</sub>+N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) se ha usado el método de digestión conocido como semi-micro Kjeldahl reconocido por la APHA (4500-N<sub>org</sub> C., 1998). A continuación se describe el procedimiento de análisis:

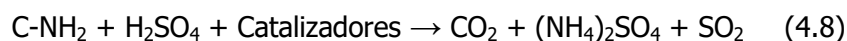
- 1) En primer lugar es necesario elegir el volumen de muestra acuosa en función de la cantidad de nitrógeno orgánico esperada (Tabla 4-6):

**Tabla 4-6. Relación entre la cantidad de nitrógeno en la muestra y el volumen empleado en el método del N<sub>Kjeldahl</sub>.**

Nitrógeno orgánico en la muestra (mg/L)	Volumen de la muestra (mL)
4-40	50
8-80	25
20-200	10
40-400	5

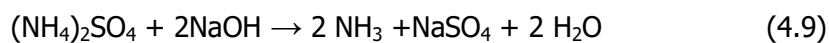
2) El volumen elegido se añade a un tubo de digestión de 100 mL tras lo cual es necesario añadir 10 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (o alternativamente una cantidad superior si se observa cristalización en las muestras tras la digestión), 1,34 g de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 0,073 g de CuSO<sub>4</sub> que son los catalizadores para una digestión ácida. Es necesario realizar siempre un blanco que acompañe a cualquier muestra o grupo de muestras que se vaya a analizar para conocer el efecto de los reactivos en la medida. El blanco consiste en añadir únicamente 10 mL de ácido sulfúrico y los respectivos catalizadores.

3) Se añaden 3 o 4 piezas cerámicas para homogenizar la ebullición, y la mezcla problema y el blanco se llevan al digestor donde se calienta hasta 390°C durante 30 minutos para transformar todo el nitrógeno orgánico en amoniacal a través de la reacción de la ecuación 4.8 hasta alcanzar una disolución de color verde pálido transparente.



4) Completada la digestión y enfriados los tubos, se añaden 10 mL de una disolución de 0,10 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 12,5 M NaOH. Posteriormente, se llevan las muestras a un equipo de destilación. Se coloca el tubo en el destilador y se añade una disolución de NaOH (40% p/p) en el mismo hasta completar un volumen total de 30 mL. El objetivo de alcalinizar el medio es desplazar el amoníaco de las sales amónicas. La disolución debe alcanzar un color pardo.

5) A continuación, se procede a destilar la muestra y el destilado se recoge en un matraz Erlenmeyer con 10 mL de la disolución indicadora mixta. Esta disolución se prepara disolviendo en un matraz de 1L, 20 g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> con 10 mL de una disolución preparada con 200 mg de rojo de metilo en 100 mL de etanol 95%, y 100 mg de azul de metileno en 50 mL de etanol 95%. Se recogen 30-40 mL de destilado sobre la disolución indicadora mixta. El proceso de separación del amoníaco resultante en el proceso de destilación empleando NaOH se describe en la ecuación 4.9. El amoníaco liberado reacciona con el ácido bórico dando lugar al anión borato y amonio según la ecuación 4.10:



6) Por último, se valora el anión borato ( $\text{H}_2\text{BO}_3^-$ ) obtenido en el destilado con una disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,04 N hasta que la muestra vire a color lavanda pálido. Los moles de anión borato son iguales a los de amonio presente en la muestra según la ecuación 4.10. El valor de la concentración de  $N_{\text{Kjeldahl}}$  de la muestra analizada expresado en mg  $\text{NH}_3/\text{L}$  viene dado finalmente por la ecuación 4.11:

$$N_{\text{Kjeldahl}} \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{H_2\text{SO}_4_{\text{muestra}} - H_2\text{SO}_4_{\text{blanco}}}{V_{\text{muestra}}} \cdot (0,04) \cdot (14) \cdot (1000) \quad (4.11)$$

donde:  $H_2\text{SO}_4_{\text{muestra}}$  es el volumen de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gastado para valorar la muestra destilada,  $H_2\text{SO}_4_{\text{blanco}}$  es el volumen de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gastado para valorar el blanco destilado y  $V_{\text{muestra}}$  es el volumen de muestra (mL) elegido al inicio del ensayo.

#### 4.4.3.4. Determinación de cloruros, fosfatos, nitritos, nitratos y sulfatos

La técnica de cromatografía iónica se ha empleado para analizar la concentración de cloruros, fosfatos, nitritos, nitratos y sulfatos. La cromatografía iónica es un método eficaz para la separación y determinación de iones basado en el uso de resinas de intercambio iónico. Cuando se inyecta una muestra y pasa a través de la resina (fase estacionaria), los iones que contiene son separados debido a los diferentes tiempos de retención que tienen al interactuar con la fase estacionaria de la columna cromatográfica. A la salida de la columna los iones que van saliendo a diferentes tiempos pasan por un detector de conductividad que registra la señal obtenida respecto al tiempo de retención. Los resultados se obtienen a partir de cromatogramas donde la posición temporal del máximo del pico indica el ión presente (análisis cualitativo) y el área del pico indica la cantidad de dicho ión presente en la muestra (análisis cuantitativo). En la Figura 4-13 se muestra un cromatograma tipo para un patrón de los compuestos determinados en la presente investigación.

Para los análisis realizados en esta investigación, se ha utilizado un cromatógrafo Metrohm equipado con una columna de cromatografía aniónica Metrosep A Sup 5-250 de 4 x 250 mm y un conductímetro como detector (732-IC-Detector). La fase móvil del equipo consiste en una disolución acuosa 3,2 mM de carbonato sódico y 1,0 mM de bicarbonato sódico.

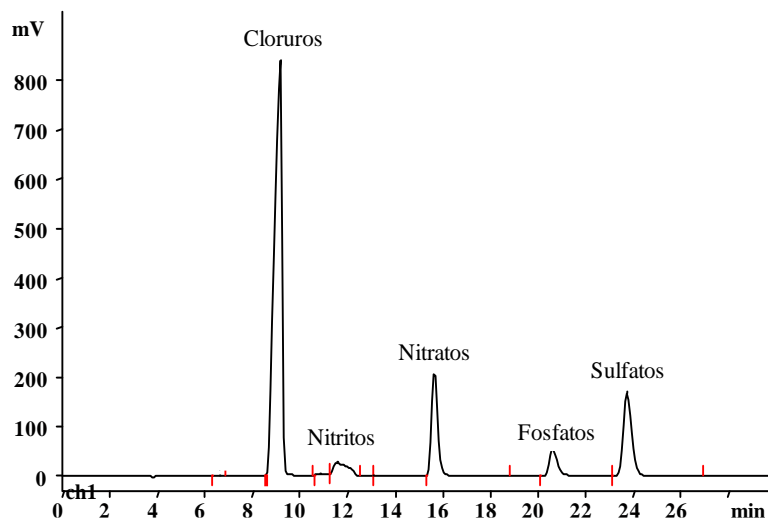


Figura 4-13. Cromatograma típico de una muestra patrón.

#### 4.4.3.5. Contenido de sólidos

Para el seguimiento del proceso biológico y la estimación de los caudales de purga del proceso biológico secuencial estudiado ha sido necesario determinar el contenido de sólidos totales (ST), sólidos totales fijos (STF), sólidos totales volátiles (STV), sólidos en suspensión totales (SS), sólidos en suspensión volátiles (SSV) y sólidos disueltos totales (SDT). A continuación, se describen los procedimientos seguidos.

Contenido de sólidos totales (ST): Los sólidos totales hacen referencia al residuo material que queda en un recipiente tras la evaporación de una muestra acuosa a una temperatura determinada. En la presente tesis, el método utilizado ha sido el 2540 B., (APHA, 1998) a la temperatura de 105°C.

En primer lugar se homogeniza la muestra. Posteriormente, 100 mL del volumen (V) homogenizado se añade a un recipiente cerámico previamente tarado ( $m_0$ ). A continuación, se introduce el recipiente en la estufa a 105°C durante al menos una hora. El contenido de sólidos totales de la muestra se calcula usando la ecuación 4.12:

$$ST(\frac{g}{L}) = \frac{m_f^{105} - m_0}{V} \cdot 1000 \quad (4.12)$$

donde:  $m_f^{105}$  es el peso del recipiente tras su paso por la estufa a 105°C (g),  $m_0$  es el peso del recipiente inicialmente (g) y V es el volumen añadido en el recipiente (mL).

Contenido de sólidos totales fijos (STF): Los sólidos totales fijos son el residuo material que queda en un recipiente tras calentar a una temperatura de 550°C el residuo obtenido en el análisis de los sólidos totales. El método utilizado ha sido el 2540 E., (APHA, 1998).

El contenido de sólidos totales fijos de la muestra se calcula usando la ecuación 4.13:

$$STF(\frac{g}{L}) = \frac{m_f^{550} - m_0}{V} \cdot 1000 \quad (4.13)$$

donde:  $m_f^{550}$  es el peso del recipiente tras su paso por el horno a 550°C (g) durante 2h,  $m_0$  es el peso del recipiente empleado en el análisis de sólidos totales inicialmente (g) y V es el volumen añadido en el recipiente (mL).

Contenido de sólidos totales volátiles (STV): Los sólidos totales volátiles son la fracción volatilizada resultado de calentar a una temperatura de 550°C el residuo obtenido en el análisis de los sólidos totales. El método utilizado ha sido el 2540 E., (APHA, 1998).

El contenido de sólidos totales volátiles de la muestra se calcula usando la ecuación 4.14:

$$STV(\frac{g}{L}) = \frac{m_f^{105} - m_f^{550}}{V} \cdot 1000 \quad (4.14)$$

donde:  $m_f^{105}$  es el peso del recipiente empleado en el análisis de sólidos totales tras su paso por la estufa a 105°C (g),  $m_f^{550}$  es el peso del recipiente tras su paso por el horno a 550°C (g) durante 2h y  $V$  es el volumen añadido en el recipiente (mL).

Contenido de sólidos en suspensión totales (SS): Los sólidos en suspensión son la fracción de los sólidos totales que quedan retenidos en un filtro. El método utilizado en la presente tesis ha sido el 2540 D. (APHA, 1998) a la temperatura de 105°C.

En primer lugar, se homogeniza la muestra y se filtran 10 mL ( $V$ ) a vacío a través de un filtro Whatman 934AH de 47 mm de diámetro y 1,5  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro. El filtro es pesado previamente ( $m_0$ ). El filtro una vez completada la filtración se introduce en una estufa a 105°C durante 13h. Posteriormente, y una vez enfriado, se pesa de nuevo el filtro de modo que el valor de los sólidos en suspensión se obtiene mediante la ecuación 4.15:

$$SST \left( \frac{g}{L} \right) = \frac{m_f - m_0}{V} \cdot 1000 \quad (4.15)$$

donde:  $m_f$  es el peso del filtro tras pasar por la estufa a 105°C (g),  $m_0$  es el peso inicial del filtro (g) y  $V$  es el volumen añadido para ser filtrado (mL).

Contenido de sólidos en suspensión volátiles (SSV): Este tipo de sólidos son la fracción de sólidos procedente de los sólidos en suspensión totales que volatilizan durante el proceso de calcinación de la muestra a 550°C (2540 E., APHA, 1998). Los sólidos volátiles se asocian mayoritariamente a la materia orgánica, siendo en el caso de los procesos biológicos la fracción de biomasa presente en el reactor.

A partir del filtro obtenido de la estufa tras la determinación de los sólidos en suspensión totales cuyo peso es conocido ( $m_f$ ), se introduce el mismo en una mufla donde se mantiene durante dos horas a 550°C calentando la misma con una rampa de 10°C/min. Una vez finalizado el proceso y la muestra se ha enfriado se pesa de nuevo el filtro ( $m_c$ ) obteniendo el valor de los sólidos en suspensión volátiles a través de la ecuación 4.16:

$$SSV\left(\frac{g}{L}\right) = \frac{m_f - m_c}{V} \cdot 1000 \quad (4.16)$$

donde:  $m_f$  es el peso del filtro tras salir de la estufa a 105 °C (g),  $m_c$  es el peso del filtro tras salir de la mufla a 550 °C (g) durante 2h y  $V$  es el volumen añadido para ser filtrado (mL).

Contenido de sólidos disueltos totales (SDT): Este tipo de sólidos son la fracción de sólidos disueltos en el agua residual y está compuesta por minerales, sales, metales, cationes o aniones. Su cálculo se realiza mediante la diferencia entre los sólidos totales (ST) y los sólidos en suspensión totales (SS) cuyo procedimiento de cálculo ha sido descrito previamente.

#### **4.4.3.6. Metales disueltos**

Para determinar la concentración de metales en los diferentes efluentes acuosos se ha utilizado la espectrometría de emisión atómica con acoplamiento inductivo de plasma ICP-AES. Esta técnica se basa en la radiación emitida cuando un átomo o ión excitado por absorción de energía de una fuente caliente, se relaja a su estado fundamental. La cantidad de energía emitida dependerá de la cantidad o concentración de átomos presentes. La intensidad de esta emisión medida en el espectrómetro óptico indica la concentración de cada elemento en la muestra. El estudio espectroscópico de átomos o iones elementales con radiación ultravioleta o visible sólo puede hacerse en fase gas, que es donde los átomos o iones se encuentran bien separados entre sí.

El primer paso consiste en la atomización de la muestra. Para excitar los átomos se utiliza plasma de argón que consiste en una mezcla gaseosa conductora de argón, electrones y cationes de la muestra a analizar. Posteriormente, se analiza esta radiación electromagnética desde 170 nm (ultravioleta) hasta 800 nm (infrarrojo). La cuantificación de las distintas señales del espectro permite determinar la concentración de las distintas especies metálicas.

Para los análisis realizados en esta investigación, se ha utilizado un espectrofotómetro de emisión atómica con acoplamiento inductivo de plasma ICP-AES (Varian Vista AX Pro y Varian 720 ES).

#### 4.4.3.7. pH

La medida del pH se ha utilizado en la presente memoria de investigación para caracterizar inicialmente las aguas, así como para conocer el valor final del pH en las aguas tratadas. Para la medición del pH se ha utilizado un pH-metro Compact Titrator de Crison Instruments.

#### 4.4.3.8. Turbidez

La medida de la turbidez se ha utilizado para caracterizar inicialmente las aguas residuales, así como para conocer el valor final de este parámetro en las aguas tratadas. La turbidez se mide en unidades nefelométricas de turbidez (UNT). El instrumento usado para su medida es un turbidímetro modelo HI 88713 de Hanna Instruments, que mide la intensidad de la luz dispersada a 90 grados cuando un rayo de luz pasa a través de una muestra de agua.

#### 4.4.3.9. Conductividad

La conductividad se ha medido con el objetivo de caracterizar las aguas residuales tanto al principio como a la finalización de los tratamientos descritos en la presente memoria. La conductividad es una medida de la actividad iónica de una solución en términos de su capacidad para transmitir corrientes. Para su determinación se ha utilizado una sonda de conductividad acoplada a un equipo 914 pH/Conductometer de Metrohm.

#### 4.4.3.10. Color

Se utilizó solamente para evaluar la reducción de color del sobrenadante clarificado tras el proceso de coagulación-floculación. La determinación del color se llevó a cabo mediante un espectrofotómetro a 580 nm (Bohren y Clothiaux, 2006). Para el cálculo de los porcentajes de reducción de color se ha empleado la ecuación 4.17.

$$X_{color}(\%) = \left[ \frac{(Abs_0 - Abs_f)}{(Abs_0)} \right] \times 100 \quad (4.17)$$

donde:  $X_{color}(\%)$  es el porcentaje de eliminación de color (%) en una muestra,  $Abs_0$  es la absorbancia de la muestra de agua inicial a 580 nm y



$Abs_f$  es la absorbancia de la muestra de sobrenadante de coagulación a 580 nm.

#### 4.4.3.11. Peróxido de hidrógeno

La determinación de peróxido de hidrógeno se ha realizado únicamente en las muestras procedentes de ensayos de oxidación avanzada tipo Fenton con el objeto de evaluar su total consumo durante el proceso. Para su determinación se ha empleado un método de valoración iodométrica redox (Kolthoff, 1920).

La valoración iodométrica redox es un análisis de tipo cuantitativo para determinar la concentración de peróxidos (ROOH) presentes en el medio de reacción mediante una valoración por retroceso en la cual en primer lugar se produce la oxidación que provocan los peróxidos del ión yoduro, para a continuación valorarlo con tiosulfato de sodio de acuerdo a las siguientes reacciones (4.18 y 4.19):



Tras determinar la cantidad de tiosulfato añadido, se procede a calcular la cantidad de peróxido de hidrógeno mediante la ecuación 4.20:

$$[\text{H}_2\text{O}_2] \left(\frac{\text{g}}{\text{L}}\right) = \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{2 \cdot V_{\text{muestra}}} \quad (4.20)$$

donde:  $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  es el volumen de tiosulfato de sodio añadido en la valoración (mL),  $M_{\text{H}_2\text{O}_2}$  es el peso molecular del peróxido de hidrógeno (34 g/mol),  $M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  es la molaridad de tiosulfato de sodio utilizado para la valoración (0,01 M) y  $V_{\text{muestra}}$  es el volumen de muestra analizada (mL).

#### 4.4.3.12. Biodegradabilidad, toxicidad e inhibición mediante respirometría

La determinación de la biodegradabilidad, toxicidad e inhibición se ha llevado a cabo en todas las muestras susceptibles de poder ser tratadas en un proceso biológico final de afino tras un tratamiento físico-químico o

avanzado de oxidación tipo Fenton previo. Esta técnica de respirometría se fundamenta en el análisis de la velocidad o tasa de consumo de oxígeno de un cultivo microbiano (también llamada OUR de sus siglas anglosajonas *Oxygen Uptake Rate*). El cultivo microbiano utilizado procede de una instalación de fangos activos alimentada con un agua sintética cuya carga orgánica es totalmente biodegradable. Se utilizaron concentraciones de biomasa de  $2000 \pm 300$  mg SSV/L.

En la Figura 4-14 se esquematiza el respirómetro utilizado en la presente investigación. El equipo consta de un vaso con capacidad de 1L (1) en el cual se deposita el cultivo microbiano. Dicho vaso se encuentra equipado con las sondas de pH y temperatura (2) (WTW-Sentix81) y una sonda de oxígeno disuelto (3) (WTW CelloX 325). La línea de entrada de oxígeno (4) permite el suministro de un caudal de oxígeno en el reactor de 0,46NL/min. La temperatura en todos los ensayos se controló a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  a través de un controlador P-Selecta SENSOTERM II de temperatura (5) conectado a una placa agitadora que suministra la calefacción a un baño termostatizado de agua, y homogeniza la mezcla del reactor a través de un agitador magnético a 700 r.p.m. En los experimentos de respirometría se ha monitorizado y registrado la evolución de la concentración de oxígeno disuelto con el tiempo ( $S_0$ ) expresada en mg  $\text{O}_2/\text{L}$ , el pH y la temperatura a través de un software informático "Multilab Pilot" (6) que permite la conexión de la consola de las sondas a un ordenador en diferentes condiciones de operación.

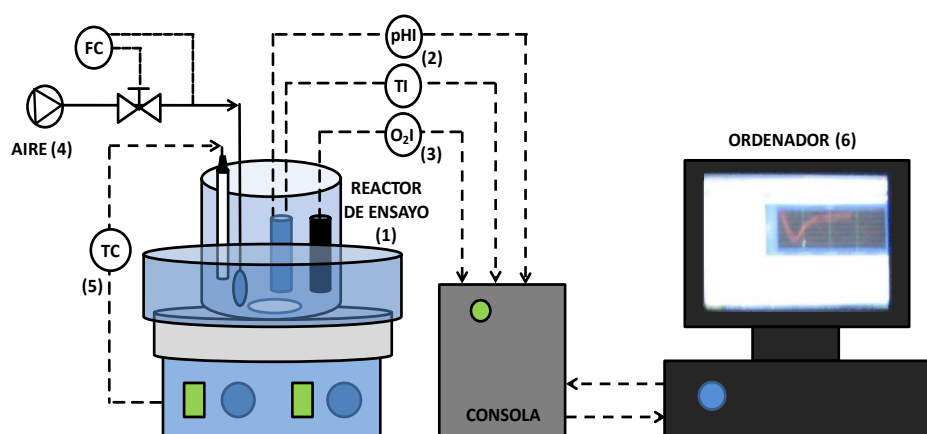


Figura 4-14. Instalación experimental del equipo de respirometría.

Los perfiles de la tasa de consumo de oxígeno asociados al consumo de oxígeno para la degradación de un sustrato orgánico externo ( $OUR_{EX}$ ) implica resolver el balance de oxígeno disuelto en la fase líquida del reactor que se muestra en la ecuación 4.21:

$$\frac{d(V_L \cdot S_0)}{dt} = k_L a \cdot V_L \cdot [S_0^* - S_0(t)] - OUR_{END} \cdot V_L - OUR_{EX}(t) \cdot V_L \quad (4.21)$$

donde:

- $V_L$ , es el volumen de líquido;
- $d(V_L \cdot S_0)/dt$  es la variación con el tiempo de la cantidad de oxígeno dentro del respirómetro;
- $k_L a \cdot V_L [S_0^* - S_0(t)]$  es el oxígeno transferido a la fase líquida del respirómetro debido a la aireación externa. Siendo  $S_0^*$  la concentración de saturación de oxígeno en el medio líquido; y  $k_L a$  el coeficiente global de transferencia de oxígeno desde la fase gas a la fase líquida.
- $OUR_{END} \cdot V_L$  es la velocidad de consumo de oxígeno endógeno;
- $OUR_{EX}(t) \cdot V_L$  es la velocidad de consumo de oxígeno asociado al consumo de un sustrato externo.

A partir de la ecuación 4.21, se puede obtener el valor de  $OUR_{EX}$  suponiendo constante el volumen de la fase líquida ( $V_L$ ) (ecuación 4.22):

$$OUR_{EX}(t) = k_L a \cdot [S_0^* - S_0(t)] - OUR_{END} - \frac{dS_0}{dt} \quad (4.22)$$

De este modo, para el cálculo de la evolución de  $OUR_{EX}$  con el tiempo es necesario conocer el valor de la velocidad de respiración endógena ( $OUR_{END}$ ), el valor del coeficiente global de transferencia de oxígeno ( $k_L a$ ) y el valor de la concentración de saturación de oxígeno disuelto ( $S_0^*$ ).

La determinación de  $S_0^*$  implica una gran dificultad experimental. Para evitar su cálculo, se trabaja con el parámetro  $S_{0E}$ . Cuando en el medio no hay sustrato orgánico ( $OUR_{EX} = 0$ ), y en fase de aireación con un caudal constante de oxígeno, el medio tiende a alcanzar un valor de  $S_0$  constante ( $S_{0E}$ ) y por tanto  $dS_0/dt = 0$ . En estas condiciones de operación la ecuación de balance de materia (4.22) puede simplificarse (4.23):

$$\frac{d(S_0)}{dt} = 0 = k_L a \cdot [S_0^* - S_{0E}] - OUR_{END} \quad (4.23)$$

Sustituyendo el valor de  $OUR_{END}$  despejado de la ecuación (4.23) en la ecuación (4.22), se obtienen las siguientes expresiones (4.24) y (4.25).

$$OUR_{EX}(t) = k_L a \cdot [S_0^* - S_0(t)] - k_L a \cdot [S_0^* - S_{0E}] - \frac{dS_0}{dt} \quad (4.24)$$

$$OUR_{EX}(t) = k_L a \cdot [S_{0E} - S_0(t)] - \frac{dS_0}{dt} \quad (4.25)$$

Por tanto, el valor de  $OUR_{EX}$  depende del perfil de consumo de oxígeno ( $dS_0/dt$ ) y de los valores de  $k_L a$  y  $S_{0E}$ , y no es necesario conocer  $OUR_{END}$ . La concentración de oxígeno disuelto cuando se alcanza el equilibrio entre el oxígeno suministrado externamente y el oxígeno consumido de manera endógena ( $S_{0E}$ ) se determina experimentalmente en un experimento con un caudal de aireación constante y en ausencia de materia orgánica. Para la determinación de  $k_L a$ , se analiza la evolución de la concentración de oxígeno con el tiempo durante la fase de ausencia de oxígeno (respiración endógena) y posterior re-aireación ( $OUR_{END} \neq 0$ ) en un experimento control en ausencia de materia orgánica ( $OUR_{EX} = 0$ ) (Bandyopadhyay y col., 1967). En condiciones de re-aireación en ausencia de materia orgánica la ecuación (4.25) se simplifica en la ecuación (4.26) y permite el cálculo de  $k_L a$  a partir del perfil de la evolución de la concentración de oxígeno con el tiempo ( $dS_0/dt$ ).

$$S_{0E} = \frac{1}{k_L a} \cdot \frac{dS_0}{dt} + S_0(t) \quad (4.26)$$

Por tanto, para determinar la biodegradabilidad, toxicidad e inhibición de las aguas problema, se requiere la realización de diferentes experimentos que permitan el cálculo de  $k_L a$  y el consumo de oxígeno por unidad de tiempo y volumen asociado a la degradación de materia orgánica ( $OUR_{EX}$ ) (Figura 4-15). A continuación, se describe la secuencia de experimentos que se realizan, los cuales se asocian a diferentes pulsos de alimentación en el ensayo.

- **PULSO 1:** Se comienza con respiración endógena en ausencia de alimentación de oxígeno permitiendo disminuir la concentración de oxígeno disuelto en equilibrio ( $S_{0E}$ ) en 1 mg/L y posterior re-

aireación hasta alcanzar de nuevo la concentración de equilibrio (experimento control que permite el cálculo de  $OUR_{END}$  y  $k_{La}$ ). A continuación, se añade un sustrato de control fácilmente biodegradable (acetato de sodio) con una concentración equivalente a 20 mg/L de DQO. A partir de la evolución de la concentración de oxígeno ( $S_0$ ) con el tiempo y la ecuación (4.25) se calcula la evolución del  $OUR_{EX}$  con el tiempo. La representación del  $OUR_{EX}$  con el tiempo de operación permite el cálculo del  $OUR$  máximo ( $OUR_{MAX1}$ ) y el cálculo del oxígeno consumido ( $OC_1$ ) en la degradación del sustrato biodegradable (acetato de sodio).

- PULSO 2: Se repite de nuevo el experimento control inicial antes de la adición del sustrato. Una vez se alcanza el equilibrio ( $S_{0E}$ ) para calcular de nuevo las condiciones de oxigenación del medio ( $k_{La}$ ) y de actividad de la biomasa ( $OUR_{END}$ ), se añade el sustrato problema, en este caso la muestra de agua residual que se desea analizar, con una concentración equivalente de 20 mg/L de DQO. De nuevo a partir de la evolución de la concentración de oxígeno con el tiempo se calcula  $OUR_{MAX2}$  y el oxígeno consumido ( $OC_2$ ) para la degradación biológica de la materia orgánica el sustrato problema.

- PULSO 3: Se repite de nuevo el pulso 1 añadiendo de nuevo el sustrato biodegradable y calculando  $OUR_{MAX3}$  y el oxígeno consumido ( $OC_3$ ).

- PULSO 4: Se realiza un nuevo experimento en presencia de un nuevo cultivo y en las mismas condiciones que los pulsos 1-3. En este caso tras el experimento de control en ausencia de materia orgánica, y una vez alcanzada la concentración de oxígeno en equilibrio ( $S_{0E}$ ) se alimenta una mezcla conjunta de sustrato biodegradable (acetato de sodio) y sustrato problema con concentraciones de cada uno de ellos de 20 mg/L de DQO. Con los datos obtenidos se calculan  $OUR_{MAX4}$  y el oxígeno consumido ( $OC_4$ ).

A modo de ejemplo, en la Figura 4-15 se muestran los perfiles de oxígeno disuelto ( $S_0$ ) para los diferentes pulsos y los correspondientes valores de  $OUR_{MAX}$  y de  $OC$  de un ensayo de respirometría.

De este modo, es posible determinar la toxicidad e inhibición mediante las siguientes expresiones y siempre y cuando se trabaje con la misma cantidad de biomasa en todos los pulsos:

$$\% \text{ Toxicidad} = \left( \frac{(OC_1) - (OC_3)}{(OC_1)} \right) \cdot 100 \quad (4.27)$$

$$\% \text{ Inhibición} = \left( \frac{(OUR_{MAX1}) - (OUR_{MAX4} - OUR_{MAX2})}{(OUR_{MAX1})} \right) \cdot 100 \quad (4.28)$$

Asimismo, la biodegradabilidad se calcula obteniendo el porcentaje de DQO fácilmente biodegradable ( $DQO_{RB}$ ) siguiendo el procedimiento descrito por Suárez-Ojeda y col., (2008). En primer lugar, asumiendo que el sustrato control (acetato de sodio) es completamente biodegradable, el coeficiente de rendimiento de la biomasa ( $Y_C$ ) se relaciona directamente con el oxígeno consumido (OC) a través de la ecuación 4.29:

$$OC_1 = DQO_{\text{acetatoSodio}} \cdot (1 - Y_C) \quad (4.29)$$

El coeficiente de rendimiento de la biomasa ( $Y_C$ ) se estima mediante la realización de experimentos de respirometría a diferentes concentraciones de acetato de sodio y encontrando la relación lineal entre el OC y el  $DQO_{\text{acetatoSodio}}$ .

De esta forma, la  $DQO_{RB}$  de la muestra problema y la biodegradabilidad de la misma se calculan en las ecuaciones 4.30 y 4.31, a partir del consumo de oxígeno en el experimento en presencia del sustrato problema ( $OC_2$ ). Asimismo, para calcular la DQO difícil de biodegradar ( $DQO_{NB}$ ) y su fracción se utilizan las ecuaciones 4.32 y 4.33, respectivamente.

$$DQO_{RB} = \frac{OC_2}{1 - Y_C} \quad (4.30)$$

$$\% \text{ Biodegradabilidad} = \frac{DQO_{RB}}{DQO_{\text{acetatoSodio}}} \cdot 100 \quad (4.31)$$

$$DQO_{NB} = DQO_{\text{total}} - DQO_{RB} \quad (4.32)$$

$$\% DQO_{NB} = 1 - \% DQO_{RB} \quad (4.33)$$

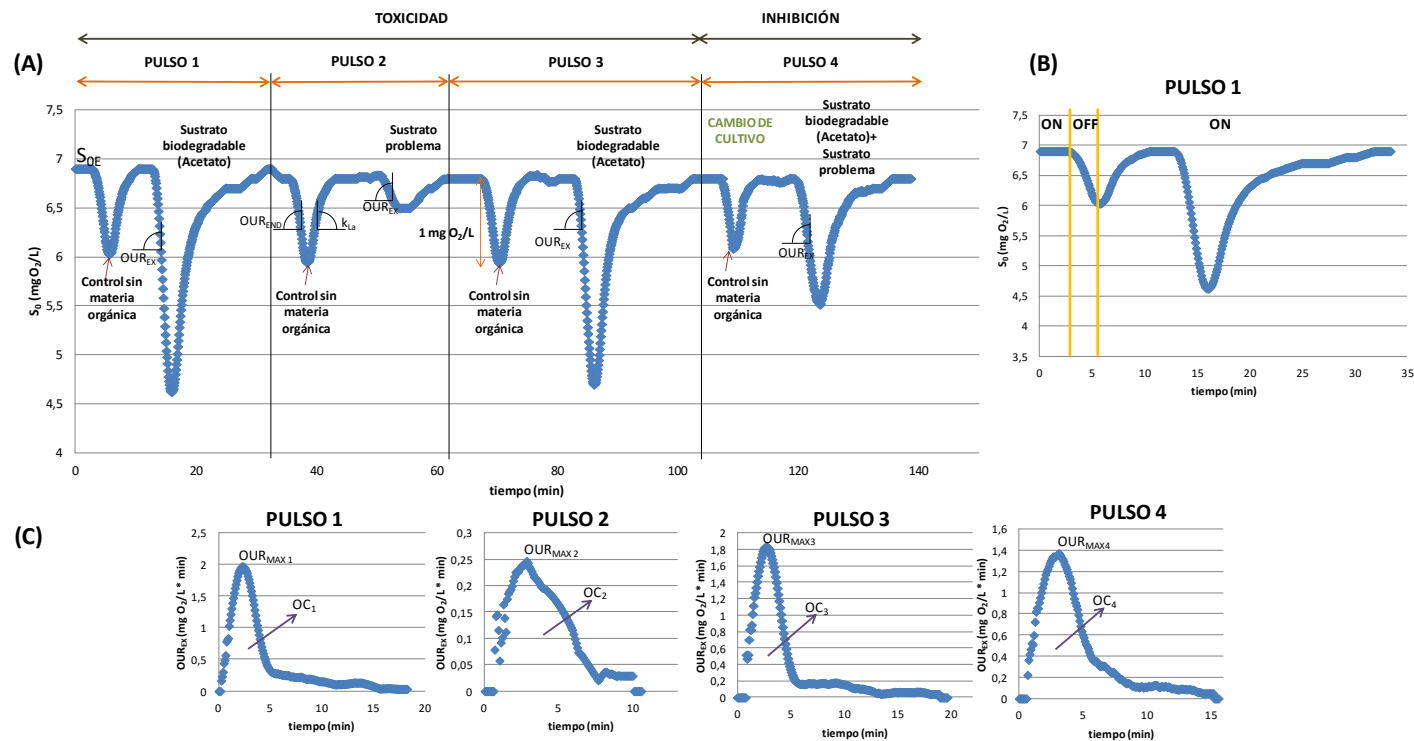


Figura 4-15. A) Perfiles de oxígeno disuelto ( $S_0$ ; mg  $O_2$ /L); B) Alimentación de oxígeno al respirómetro; C) OUR (mg  $O_2$ /L \* min) con el tiempo de operación.

#### **4.4.4. Fangos**

En el presente trabajo de investigación, se ha utilizado el índice biótico de fangos (IBF) y el índice de fangos (IF). La buena calidad de un fango respecto a estos indicadores puede relacionarse con una buena separación de sólidos y de depuración del efluente de la planta depuradora. El IBF descrito por Madoni (1994) es un índice que permite conocer la calidad del fango mediante el estudio de la microfauna presente en el mismo atendiendo a indicadores como la presencia de ciertas especies como grupos dominantes, su densidad, la abundancia de protozoos y la presencia de pequeños flagelados. El objetivo de esta caracterización es asociar los parámetros físico-químicos observados con la población microbiana presente y el estado del fango. El IF (Jiménez y col., 2001) permite conocer de manera rápida el estado y formación flocular del fango de un tratamiento biológico mediante la determinación de una serie de parámetros macroscópicos (abundancia de flóculos en suspensión, sedimentabilidad, turbidez y olor) y microscópicos (forma, tamaño, estructura, textura, cobertura y diversidad de protozoos).

##### **4.4.4.1. Índice Biótico de Fangos (IBF)**

Actualmente, el IBF es uno de los índices bióticos más utilizados a nivel mundial debido a que puede ser aplicado a plantas similares a las de fangos activos. En la presente investigación se ha utilizado para conocer el funcionamiento de los sistemas biológicos empleados a través de la descripción de las especies de protozoos presentes.

El protocolo de Madoni se basa en la diversidad y densidad de la microfauna del reactor biológico. Este método permite cuantificar el estado de la población microbiológica y estimar su actividad biológica. El IBF es un índice numérico que se obtiene mediante una tabla de doble entrada, horizontal y vertical, elaborada a partir de los coeficientes de correlación hallados entre distintas poblaciones de protozoos y los parámetros de operación y físico-químicos más importantes de las plantas de tratamiento de aguas residuales (Tabla 4-7).



Tabla 4-7. Puntuaciones del método de Madoni (1994).

Grupo dominante	Densidad (individ./L)	>10 <sup>a</sup>		8-10 <sup>a</sup>		5-7 <sup>a</sup>		<5 <sup>a</sup>	
		F<10 <sup>b</sup>	10<F<100 <sup>b</sup>	F<10 <sup>b</sup>	10<F<100 <sup>b</sup>	F<10 <sup>b</sup>	10<F<100 <sup>b</sup>	F<10 <sup>b</sup>	10<F<100 <sup>b</sup>
1	>10 <sup>6</sup>	10	8	9	7	8	6	7	5
	<10 <sup>6</sup>	9	7	8	6	7	5	6	4
2	>10 <sup>6</sup>	9	7	8	6	7	5	6	4
	<10 <sup>6</sup>	8	6	7	5	6	4	5	3
3	>10 <sup>6</sup>	7	5	6	4	5	3	4	2
	<10 <sup>6</sup>	6	4	5	3	4	2	3	1
4	>10 <sup>6</sup>	6	4	5	3	4	2	3	1
	<10 <sup>6</sup>	5	3	4	2	3	1	2	0
5	>10 <sup>6</sup>	5	3	4	2	3	1	2	0
	<10 <sup>6</sup>	4	2	3	1	2	0	1	0
6	>10 <sup>6</sup>	4		3		2		1	
	<10 <sup>6</sup>	3		2		1		0	

1. Ciliados reptantes + sésiles\* y/o amebas testáceas; 2. Ciliados sésiles\* > 80%; 3. *Opercularia* spp.; 4. *Vorticella microstoma*; 5. Ciliados nadadores bacteriófagos; 6. Pequeños flagelados nadadores (>100); \* *Opercularia* spp. y *Vorticella microstoma* no abundantes; F = pequeños flagelados en la diagonal de la cámara de recuento; <sup>a</sup>) >10, 8-10, 5-7, <5 Número de unidades taxonómicas; <sup>b</sup>) F<10 Menos de 10 pequeños flagelados en la diagonal de la cámara de recuento; 10<F<100 Entre 10 y 100 pequeños flagelados en la diagonal de la cámara de observación.

Los grupos taxonómicos se encuentran en la parte vertical de la Tabla 4-7 indicando de arriba a abajo de una mayor a menor calidad en función de coeficientes de correlación hallados entre las poblaciones de protozoos y los parámetros de operación y físico-químicos más importantes de las plantas de tratamiento de aguas residuales. Las columnas centrales establecen cuatro rangos en los cuales se describe numéricamente el decrecimiento del número total de unidades taxonómicas del sistema. De igual modo, la tabla considera la abundancia de la microfauna en forma de pequeños protozoos flagelados (F). Para la obtención de datos se observa por duplicado al microscopio con un aumento de 40 (40x), al menos 20 campos de la diagonal de una muestra bien homogenizada de 35  $\mu$ L procedente del reactor biológico y situada sobre un portaobjetos.

El proceso de determinación del IBF comprende los siguientes pasos:

- a - Situarse en la línea vertical de la Tabla 4-7 y seleccionar el grupo dominante que ocupa la posición más baja de la tabla, considerando a la vez su densidad (mayor o menor a  $10^6$  individuos/L).
- b - Situarse en la línea horizontal de la tabla y seleccionar el número total de unidades taxonómicas, así como la densidad de flagelados.
- c - Finalmente, una vez los valores de la línea vertical y horizontal han sido identificadas, el valor del IBF puede ser situado en el punto de intersección entre ambas.

El valor numérico obtenido en la tabla indica la calidad biológica del fango cuyo rango de valores va del 0 al 10, siendo 0 el más bajo y 10 el más alto (Madoni, 1994). Los valores del IBF son agrupados en cuatro clases diferentes (Tabla 4-8). Estos rangos de valores son los que permiten evaluar la calidad biológica final del fango.

**Tabla 4-8. Clases de calidad del fango en función del SBI.**

Categoría	IBF	Características del fango
<b>CLASE 1</b>	8-10	Fango estable, bien colonizado y excelente actividad. Muy buen funcionamiento.
<b>CLASE 2</b>	6-7	Fango estable y bien colonizado, actividad biológica en descenso. Buen funcionamiento.
<b>CLASE 3</b>	4-5	Depuración biológica insuficiente en la balsa de aireación. Funcionamiento mediocre.
<b>CLASE 4</b>	1-3	Depuración biológica escasa. Bajo rendimiento.

#### 4.4.4.2. Índice de fangos (IF)

El Índice de Fangos es un sistema de control rápido para la obtención de un índice de formación flocular orientativo del estado del cultivo biológico, que permite hacer una aproximación a los rendimientos de depuración de las estaciones de depuración de aguas residuales de fangos activos (Infante Romero, 2010). Este índice supone una valoración de las características del cultivo biológico tanto a nivel microscópico, como macroscópico, que permite hacer una estimación del efecto floculador de las bacterias presentes.

Este índice se calcula mediante la interpretación de una serie de parámetros macroscópicos y microscópicos del fango a estudiar (Jiménez y col., 2001). En concreto, los parámetros macroscópicos se obtienen a partir de la observación del  $IVF_{30}$  que se define como *la cantidad de fango que decanta en una probeta de 1.000 mL durante 30 minutos*, y los valores microscópicos a partir de la observación al microscopio a un objetivo de 10x. Estos parámetros, así como una breve descripción de cómo se obtienen, aparecen recogidos en la Tabla 4-9. Respecto a los parámetros observados al microscopio, la cobertura fue calculada mediante un software fotográfico de la cámara empleada para tomar las fotos (Motic). El tamaño se mide mediante la regla de la cámara previa calibración de la misma. Por último, respecto a la textura flocular, es importante cerciorarse que el flóculo está bien compacto (textura fuerte) o por el contrario está abierto y poco compacto (textura débil) (Grupo Bioindicación Sevilla, 2008).

Tabla 4-9. Parámetros macroscópicos y microscópicos para la determinación del Índice de Fango (IF).

CARACTERÍSTICAS MACROSCÓPICAS		
Turbidez <sup>a</sup>	Alta (visibilidad muy baja a través de la probeta; > 40 UNT)	0
	Media (situación intermedia; 40-15 UNT)	4,5
	Baja (visibilidad muy clara a través de la probeta; < 15 UNT)	9
Flóculos en suspensión <sup>b</sup>	Alta (abundancia de microfloculos)	0
	Media (presencia de microfloculos)	4,5
	Baja (prácticamente ausencia de microfloculos)	9
Sedimentabilidad <sup>b</sup>	Alta (la mayor parte del fango decanta a los 10 min. y fango compactado)	9
	Media (la mayor parte del fango decanta a los 0-20 min., ligero esponjamiento)	4,5
	Baja (la mayor parte del fango decanta a los 20 min., claro esponjamiento)	0
Olor <sup>c</sup>	Correcto	3
	Incorrecto (situaciones de septicidad y presencia de vertidos)	0
CARACTERÍSTICAS MICROSCÓPICAS		
Forma <sup>d</sup>	Regular (forma redondeada)	4
	Irregular (otra forma)	0
Tamaño <sup>d</sup>	Grande (> 500 µm)	4
	Media (entre 150 y 500 µm)	7
	Pequeño (< 150 µm)	0
Estructura <sup>d</sup>	Compacto (no existen huecos en la estructura interna del flóculo)	18
	Media (se detectan algunos huecos)	9
	Abierta (bastantes huecos que rompen la unidad interna)	0
Textura <sup>d</sup>	Fuerte (ausencia de disgregación flocular)	4
	Débil (presencia de disgregación flocular)	0
Cobertura <sup>d</sup>	< 10%	0
	10-50 %	7
	> 50%	3,5
Filamentos en flóculo <sup>d</sup>	> 20 filamentos	0
	5-20 filamentos	7
	< 5 filamentos	14
Filamentos en disolución <sup>d</sup>	Alta (presencia de filamentos libres en espacio interflocular)	0
	Baja (ausencia de filamentos libres en espacio interflocular)	3
Diversidad de protozoos <sup>d</sup>	Más de 7 especies	13
	De 4 a 7 especies	7
	Menos de 4 especies	0

Método de medición: <sup>a</sup>) Turbidímetro; <sup>b</sup>) Visual; <sup>c</sup>) Olfativo; <sup>d</sup>) Microscopio a 10 x.

Una vez asignados valores para todos los parámetros macroscópicos y microscópicos se realiza la suma y se obtiene un valor final al IF clasificando el fango según la Tabla 4-10:

**Tabla 4-10. Clasificación del fango en función del Índice de Fangos (IF).**

ÍNDICE DE FANGOS	
0-19	<b>Pésimo</b>
20-39	<b>Malo</b>
40-59	<b>Regular</b>
60-79	<b>Bueno</b>
80-100	<b>Óptimo</b>

Según el IF, un buen fango será aquel que presenta una baja turbidez, buena sedimentabilidad, escasos flóculos en suspensión y un olor no desagradable, así como flóculos regulares en cuanto a su forma, de tamaño medio (150 a 500  $\mu\text{m}$ ), con estructura compacta, una cobertura de entre 10% y 50%, pocos filamentos en los flóculos ya que provocan disgregación flocular y una buena diversidad de protozoos, lo cual indica un buen desarrollo de la comunidad microbiológica responsable de la depuración. Los protozoos se alimentan de las bacterias dispersas y de los flóculos, de modo que su presencia indica un buen desarrollo flocular.

## **4.5. Evaluación tecno-económica de procesos**

Se han simulado los diferentes procesos de las estrategias de tratamiento planteadas en los dos tipos de aguas residuales. Los datos obtenidos de la experimentación se han empleado para el diseño de los equipos (tanques de coagulación-floculación, reactores de oxidación avanzada Fenton, sedimentadores, mezcladores, hornos, estufas, cintas transportadoras y biorreactores de operación secuencial) así como para establecer los balances de materia y energía correspondientes a cada una

de esas unidades. El estudio tecno-económico se ha centrado en evaluar el coste unitario del proceso por metro cúbico de agua tratada (euros/m<sup>3</sup>).

El coste unitario del proceso (CU) se calculó mediante la ecuación 4.34 a partir de los costes de amortización (CA) y los costes anuales de operación (CAO), resultado de sumar todos los costes de operación menos los beneficios anuales de los productos obtenidos (BA), divididos por la capacidad de tratamiento anual de la planta (Q), que es el volumen de agua tratada anualmente en metros cúbicos.

$$CU = \frac{CA+CAO}{Q} \quad (4.34)$$

### 4.5.1. Cálculo de costes de amortización

Los costes de amortización se estimaron considerando los costes totales de construcción, para los cuales se empleó el procedimiento de porcentajes de Peters y Timmerhaus (Peters, Timmerhaus y West, 2003) que establece el cálculo de los costes directos, costes indirectos y otros costes a partir de los costes de equipamiento totales. Los costes de amortización (CA) se calcularon en función de los costes totales de construcción (CT) de la planta según la ecuación 4.35 teniendo en cuenta el período de vida útil de la planta (20 años; Buyukkamaci y Koken, 2010; ASCE, 2011; Guzmán y col., 2016) y un interés del 7%.

$$CA = \frac{CT \cdot i}{1 - \left(\frac{1}{1+i}\right)^n} \quad (4.35)$$

Donde "n" es el número de años e "i" es el interés.

#### 4.5.1.1. Costes totales de construcción

Los costes totales de construcción tomaron como año de referencia el 2016, considerando un periodo de construcción de 30 meses y un periodo para iniciar la construcción de 4 meses. El tiempo de vida del proyecto fue considerado en 20 años y la inflación anual fue tomada como 1,3% que es la media del IPRI de los últimos cinco años. Los costes totales de construcción se han obtenido a partir de los costes directos (CD), los costes indirectos (CI) y otros costes (OC).

### a) Costes directos

Los costes directos se obtuvieron mediante la suma del coste de equipamiento total (E), de diferentes partidas calculadas a partir de dicho coste y de los costes de instalación de los equipos.

El coste de equipamiento total (E) es obtenido como la suma de los costes de equipos principales (P) y equipos auxiliares (A). Una vez obtenido el coste de los equipos principales (P), se calculó el coste de equipos auxiliares (A) aplicando un coeficiente de correlación de 0,2 sobre dicho coste. Asimismo, dentro de los costes directos se añadieron también los costes de instalación que se calcularon mediante diferentes coeficientes también dependientes de los costes de los equipos principales y auxiliares, como se observa en la Tabla 4-11.

Por último, a partir del coste de equipamiento total (E) se calcularon el resto de costes directos mediante la aplicación de coeficientes de correlación que se muestran en la Tabla 4-11. La selección de los coeficientes de correlación está basado en el método factorial de Peters y Timmerhaus (Peters, Timmerhaus y West, 2003).

**Tabla 4-11. Coeficientes para el de cálculo de los costes directos.**

Partidas	Coficiente
Tuberías	$0,35 \times E$
Instrumentación	$0,40 \times E$
Aislamientos	$0,03 \times E$
Instalación eléctrica	$0,10 \times E$
Edificios	$0,45 \times E$
Mejora del terreno	$0,15 \times E$
Otras instalaciones	$0,40 \times E$
Instalación equipos principales	$0,40 \times P$
Instalación equipos auxiliares	$0,50 \times A$

## **b) Costes indirectos**

Los costes indirectos de la planta se calcularon mediante porcentajes de los costes totales directos. Se consideran partidas incluidas dentro de estos costes indirectos los costes de ingeniería y los costes de construcción, para los que se han aplicados porcentajes de 0,25 y 0,35 de los costes directos, respectivamente.

## **c) Otros costes**

Dentro de este grupo se incluyen las tarifas del contratista y los gastos de contingencia. Para estos gastos se han aplicado porcentajes de 0,05 y 0,10 de la suma de los costes directos e indirectos, respectivamente.

### **4.5.1.2. Costes de los equipos principales (P)**

Como se ha comentado previamente, inicialmente se diseñó el tamaño de los recipientes considerando una geometría cilíndrica de los tanques de almacenamiento, de coagulación-floculación, reactores de oxidación avanzada tipo Fenton, mezcladores, sedimentadores y biorreactores de operación secuencial, así como el caudal de entrada ( $Q_e$ ; L/h) y el tiempo de residencia ( $t_r$ ; h). También, se han considerado restricciones específicas de los recipientes de los procesos, por lo cual se ha sobredimensionado el volumen final de operación ( $V_r$ ) en función del volumen calculado a partir del  $Q_e$  y el  $t_r$ , de manera general con un factor de sobredimensionamiento de 1,1. De este modo, el proceso de cálculo de dimensiones en primer lugar se realizó mediante la ecuación 4.36:

$$V_r = (Q_e \cdot t_r) \cdot \left(\frac{100}{90}\right) \quad (4.36)$$

A continuación, se definió una relación de longitud y diámetro (L/D), de 1 para el caso de reactores, y de 2,5 para el caso de los tanques de almacenamiento. En función de esta relación y conocido el volumen, se calculó el diámetro y la longitud de los recipientes cilíndricos.

En el caso de las estufas, hornos y cintas transportadoras, al ser equipos que operan en continuo, se determinó el tamaño en función del



caudal de sólidos. En el caso de los cambiadores de calor, se definió su superficie ( $m^2$ ) mediante la ecuación 4.37.

$$\text{Superficie} = \frac{Q}{F \cdot U \cdot \Delta T_{mL}} \quad (4.37)$$

Donde "Q" es el calor intercambiado (en W), "U" es el coeficiente de transferencia de calor que para mezclas acuosas el valor es de  $851 \text{ W/K} \cdot m^2$ , "F" es el factor de corrección, que toma el valor de 1 y " $\Delta T_{mL}$ " es la media logarítmica de las variaciones de temperatura en las corrientes fría y caliente del cambiador (en K).

Para el cálculo de los costes de los recipientes se empleó la ecuación 4.38.

$$C = 13014 \cdot W^{0,92} \cdot \left(\frac{L}{D}\right)^{-0,15} \cdot \left(\frac{e}{D}\right)^{-0,21} \quad (4.38)$$

Donde "C" es el coste del equipo, "W" es el peso del equipo en toneladas, "D" es el diámetro del equipo en metros y "e" es el espesor en milímetros.

Los costes calculados están referidos al año 2008, de modo que para actualizar los precios al año 2016, cuando se calcularon, se aplicó el Índice de Precios Industriales (IPRI) del Instituto Nacional de Estadística (INE) acumulado de estos años que es del 13,3%.

En la ecuación 4.38, el espesor fue calculado mediante la ecuación 4.39 que sirve para determinar el espesor de recipientes cilíndricos como los utilizados para todas las operaciones definidas (Sayas, 2015):

$$e = \frac{P \cdot D}{2 \cdot S \cdot E - 1,2 \cdot P} + Se \quad (4.39)$$

Donde "e" es el espesor en metros, "P" es la presión de trabajo del recipiente en  $kg/m^2$ , "D" es el diámetro del recipiente en metros, "S" es la tensión máxima del material en  $kg/m^2$  y "E" es la eficiencia de la soldadura, que se va a considerar 0,6 (junta soldada a tope en doble V). En todos los cálculos se incluyó un sobreespesor (Se) de 6 mm para compensar la posibles fenómenos de corrosión, que es el doble de la necesaria para el material utilizado de acero inoxidable 316.

La presión de trabajo (P) se calculó sumando la presión de diseño ( $P_d$ ) en el caso de cada recipiente a la presión hidrostática ( $P_h$ ) del fluido

contenido en el recipiente calculada mediante  $\rho \cdot g \cdot h$ , donde " $\rho$ " es la densidad de fluido en  $\text{kg/m}^3$ , " $g$ " es la aceleración de la gravedad en  $\text{m/s}^2$  y  $h$  es la altura del fluido en el tanque. Finalmente, la presión de trabajo se calculó mediante la ecuación 4.40. Hay que tener en cuenta que se establece un 15% de sobrepresión de seguridad.

$$P = (P_h + P_d) \cdot 1,15 \quad (4.40)$$

Por su parte, el peso del recipiente ( $W$ , kg) fue calculado mediante la ecuación 4.41.

$$W = \pi \cdot L \cdot (r_e^2 - r_i^2) \cdot \rho_{\text{material}} \quad (4.41)$$

Donde  $r_e$  es el radio externo del recipiente,  $r_i$  es el radio interno del recipiente,  $L$  es la altura del recipiente y  $\rho_{\text{material}}$  es la densidad del material en  $\text{kg/m}^3$ .

Los costes del resto de equipos tales como estufas, hornos, bombas y cintas transportadoras de sólidos se obtuvieron mediante los precios de diferentes casas comerciales en función del caudal de tratamiento necesario en cada caso. En el caso de los cambiadores de calor se consideró un precio de  $45 \text{ €/m}^2$  (acero inoxidable 316; Foshan Xinya Stainless Steel Co.) y se empleó la ecuación 4.42, teniendo en cuenta la superficie ( $\text{m}^2$ ) de los mismos cuyo cálculo se muestra en la ecuación 4.37.

$$\text{Coste} = 45 \cdot \text{Superficie} \quad (4.42)$$

## 4.5.2. Costes anuales de operación

Los costes anuales de operación (CAO) incluyeron los costes de operación de equipos con un consumo energético significativo como las bombas de impulsión, los sistemas de agitación o los hornos, los costes de las materias primas y servicios auxiliares.

### 4.5.2.1. Costes de materias primas y servicios auxiliares

En la Tabla 4-12 se muestran los precios de las materias primas y servicios auxiliares utilizados en los procesos de tratamiento incluidos en el estudio tecno-económico. En el caso de los servicios auxiliares mostrados en la tabla, se utilizó vapor de agua a 5 bar como agente de calefacción en las estufas de  $105^\circ\text{C}$  para calentar el aire, en el reactor biológico para tratar

el agua residual agroquímica como agente de calefacción para alcanzar la temperatura de reacción, y en los reactores de oxidación avanzada tipo Fenton. Como agente de refrigeración se empleó agua a 5°C para el enfriamiento de la corriente de salida del reactor de oxidación avanzada tipo Fenton del proceso implantado para el tratamiento del agua residual farmacéutica. La energía eléctrica fue requerida en bombas, sistemas de agitación y cintas transportadoras. El aire comprimido se utilizó en la presurización de los reactores de oxidación tipo Fenton, en la aireación de los reactores biológicos, en las estufas de 105°C para secar sólidos y en los hornos de 750°C como comburente. El gas natural se empleó como combustible en los hornos de 750°C. Finalmente el nitrógeno fue utilizado como gas inerte en los hornos de 750°C.

**Tabla 4-12. Coste de las materias primas y servicios auxiliares.**

<b>MATERIAS PRIMAS</b>	<b>Precio/Coste</b>
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%)</b>	0,26 €/L <sup>a</sup>
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%)</b>	0,25 €/L <sup>b</sup>
<b>FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, 100 g/L</b>	0,0115 €/L <sup>b</sup>
<b>CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O, 7,5 g/L</b>	0,018 €/L <sup>b</sup>
<b>NaOH, 30%</b>	0,13 €/kg <sup>b</sup>
<b>FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O</b>	0,55 €/kg <sup>b</sup>
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	0,35 €/kg <sup>b</sup>
<b>Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub></b>	0,30 €/kg <sup>b</sup>
<b>KOH</b>	1,00 €/kg <sup>b</sup>
<b>SERVICIOS AUXILIARES</b>	<b>Precio/Coste</b>
<b>Aire comprimido</b>	0,000011 €/L <sup>c</sup>
<b>Gas natural</b>	0,55 €/m <sup>3</sup> <sup>d</sup>
<b>Nitrógeno gas</b>	0,0056 €/L <sup>e</sup>
<b>Vapor de calefacción</b>	8,41 €/Tm <sup>f</sup>
<b>Agua de refrigeración</b>	0,04 €/Tm <sup>f</sup>
<b>Electricidad</b>	0,10 €/kWh <sup>g</sup>

(a) Pliego y col., (2013). (b) Alibaba. (c) Silvent. (d) Preciogas.com. (e) Induon360. (f) SuperPro Designer. (g) Ministerio de Energía, Turismo y Agenda Digital.

Nótese que en el caso particular de los sistemas aerobios de tratamiento biológico, el caudal de aire necesario para su adecuada

aireación ( $Q_{\text{aire}}$ , kg/d) se calculó según la ecuación 4.43 (Isla de Juana, 2005).

$$Q_{\text{aire}} = \left[ \gamma_c \cdot \left( \frac{n_{\text{DQO}}}{100} \right) \cdot \text{DQO} \right] + [k_{\text{La}} \cdot V \cdot \text{SSV}] + \left[ 4,3 \cdot \text{NH}_4^+ \cdot \frac{n_{\text{NH}_4}}{100} \right] \quad (4.43)$$

Donde " $\gamma_c$ " es el rendimiento de crecimiento de biomasa heterótrofa, " $n_{\text{DQO}}$ " es el rendimiento de eliminación de DQO en el reactor biológico, "DQO" es la DQO alimentada al sistema en kg/d, " $k_{\text{La}}$ " es el coeficiente de transferencia de oxígeno, "V" es el volumen del reactor ocupado, "SSV" son los sólidos en suspensión volátiles en el reactor, " $\text{NH}_4^+$ " es el nitrógeno en forma de amonio alimentado al reactor en kg/d y " $n_{\text{NH}_4}$ " es el rendimiento de eliminación de nitrógeno amoniacal.

#### 4.5.2.2 Costes de bombas de impulsión

Para el cálculo de la potencia consumida por las bombas se utilizó la ecuación de Bernouilli en unidades del sistema internacional (m). El valor de la presión que debe aportar la bomba al fluido viene definida por la ecuación de la cabeza de la bomba (Milnes, 2007) (ecuación 4.44):

$$H_{\text{Total}} = H_S + H_D + (P_{\text{RT}} - P_{\text{RES}}) \quad (4.44)$$

Donde " $H_{\text{Total}}$ " es la presión de operación,  $H_S$  es la cabeza estática en metros,  $H_D$  es la cabeza dinámica en metros, " $P_{\text{RT}}$ " es la presión en la superficie del agua en el tanque de recepción en metros, y " $P_{\text{RES}}$ " es la presión en la superficie del tanque de partida en metros.

Aunque la presión atmosférica cambia con la altura, lo cual ocurre a medida que los tanques se vacían, el cambio producido es tan pequeño que se puede considerar despreciable de modo que  $P_{\text{RT}} - P_{\text{RES}} = 0$ . De modo que la ecuación 8 se simplifica en la ecuación 4.45:

$$H_{\text{Total}} = H_S + H_D \quad (4.45)$$

La cabeza estática se define como la variación de altura entre la superficie del tanque de partida y el punto de descarga en el tanque receptor. De este modo, a medida que la altura del líquido la cabeza estática varía entre un valor máximo y un mínimo. Para el presente estudio se consideró el valor máximo, según la ecuación 4.46.

$$H_{\text{Smax}} = \text{Nivel de descarga} + \text{PMA} \quad (4.46)$$

Donde " $H_{S_{max}}$ " es la cabeza estática máxima en metros, el "nivel de descarga" es el punto donde se descarga el agua que corresponde con la altura del depósito receptor en metros y "PMA" es el punto de altura mínima en el tanque de partida.

La cabeza dinámica ( $H_D$ ) se calculó mediante la ecuación de Darcy Weisbach (4.47) para lo cual es necesario conocer las pérdidas de carga de impulsión del fluido.

$$H_D = \frac{K \cdot v^2}{2 \cdot g} \quad (4.47)$$

Donde "K" es el coeficiente de pérdidas por rozamiento en la bomba, "v" es la velocidad del agua en la tubería en m/s, y "g" la aceleración debida a la gravedad ( $m/s^2$ ). La velocidad del agua en la tubería se calculó mediante la ecuación 4.48:

$$v = \frac{Q}{A} \quad (4.48)$$

Donde "v" es la velocidad del agua en m/s, "Q" es el caudal de diseño definido por el "Super ProDesigner" según el volumen del reactor, los tiempos de residencia, el tiempo de llenado en  $m^3/s$ , y "A" es la sección de la tubería en  $m^2$ . Se intentó fijar una velocidad mínima de 0,76 m/s recomendada por la AWWA para evitar la deposición de sedimentos en la tubería.

Para el cálculo de la sección se tuvo en cuenta la presencia de tuberías cerradas de sección circular cuyo área viene definido por la ecuación 4.49:

$$A = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \quad (4.49)$$

Los diámetros utilizados en cada caso corresponden a diámetros nominales conforme a la International Standards Organization (ISO), con el objeto de que la velocidad de circulación por la tubería sea superior a 0,76 m/s (AWWA standard C651, 2015).

Por otro lado, el coeficiente de pérdida "K" se calculó según la ecuación 4.50:

$$K = K_{\text{partes}} + K_{\text{tubería}} \quad (4.50)$$

El coeficiente de pérdida de las partes es la suma de los valores de las pérdidas debidas a los elementos presentes en el sistema de bombeo entre el tanque de entrada y el tanque de recepción de agua.

En el caso de  $K_{\text{tubería}}$  está asociado con las partes rectas de la tubería dentro del sistema y se calculó mediante la ecuación 4.51.

$$K_{\text{tubería}} = \frac{f \cdot L}{D} \quad (4.51)$$

Donde "f" es el coeficiente de fricción calculado mediante la ecuación de Colebrook White, "L" es la longitud de la tubería en metros que se ha definido en 5 metros en todos los estudios realizados más la altura del depósito concreto en cada operación. Finalmente "D" es el diámetro de la tubería definido previamente.

Una vez calculada la cabeza de la bomba ( $H_{\text{total}}$ ), se calculó la potencia (kW) de la bomba mediante la ecuación 4.52.

$$P = \left( \frac{\rho \cdot Q \cdot H_{\text{total}} \cdot g}{\eta} \right) \cdot 0,001 \quad (4.52)$$

Donde "ρ" es la densidad del fluido impulsado (agua) en  $\text{kg/m}^3$ , "Q" es el caudal del fluido alimentado en el reactor en  $\text{m}^3/\text{s}$ , "H" es la cabeza de la bomba o presión necesaria a suministrar por la bomba en m y "g" es la aceleración de la gravedad en  $\text{m/s}^2$ . El rendimiento ( $\eta$ ) se considera en todos los casos un 70%, que es un valor típico en bombas comerciales.

#### 4.5.2.3. Costes de sistemas de agitación

La potencia necesaria para la agitación de los reactores, mezcladores y tanques agitados como los de coagulación-floculación se calculó considerando una turbina de palas inclinadas en todos los casos, y una relación entre el diámetro del agitador (D) y el del tanque (T) de 0,4 (D/T). Para ello se estableció una velocidad de agitación (N) en cada recipiente con valor similar al empleado durante la fase experimental, y se calculó el número de Reynolds.

En primer lugar, se determinó el diámetro del agitador mediante la ecuación 4.53 (McCabe y col., 2004).

$$D = 0,4 \cdot T \quad (4.53)$$

El número de Reynolds se calculó mediante la ecuación 4.54, donde "D" es el diámetro del agitador, "N" es la velocidad de agitación en r.p.s., "ρ" es la densidad del agua a 20°C en kg/m<sup>3</sup> y "μ" es la viscosidad del agua a 20°C en kg/m·s.

$$Re = \frac{D^2 \cdot N \cdot \rho}{\mu} \quad (4.54)$$

Finalmente, se determinó la potencia (P) en kW mediante la ecuación 4.55, suponiendo un rendimiento del 80% en los agitadores. En esta ecuación, "N<sub>p</sub>" se obtuvo a través de curvas que relacionan el valor del número de Reynolds (Re) con N<sub>p</sub>.

$$P = \frac{(N_p \cdot \rho \cdot N^3 \cdot D^5)}{0,8} \quad (4.55)$$

#### **4.5.2.4. Costes de estufas, hornos y cintas transportadoras**

En el caso de las estufas de 105°C se consideraron estufas comerciales de aire, y para ello se calcularon los caudales de aire y vapor para calentar dicho aire en función de las humedades inicial y final del aire, las temperaturas inicial y final del aire, y la humedad de los sólidos alimentados. Los hornos de 750°C se consideraron hornos comerciales de gas natural como combustible y aire como comburente. Para el cálculo del consumo de gas natural se empleó la ecuación 4.56:

$$m_F = \frac{(m \cdot C_p \cdot \Delta T)}{PCI_F \cdot 0,8} \quad (4.56)$$

Donde "m" es el caudal de sólido alimentado en kg/h, "C<sub>p</sub>" es el calor específico del sólido en KJ/kg·K, "ΔT" es la diferencia de temperaturas inicial y final (105°C o 750°C), "PCI<sub>F</sub>" es el poder calorífico inferior del gas natural en KJ/Kg y "0,8" se refiere a un rendimiento de la estufa u horno del 80%.

En el caso del aire comburente, su caudal se estimó a partir del consumo de gas natural teniendo en cuenta la relación estequiométrica de

10,2 m<sup>3</sup> aire/m<sup>3</sup> gas natural, una densidad del gas natural de 0,8 kg/m<sup>3</sup>, así como un exceso de aire del 10%. El caudal de nitrógeno empleado en los hornos de 750°C fue fijado en 100 mL N<sub>2</sub>/min ( $6 \cdot 10^{-3}$  m<sup>3</sup> N<sub>2</sub>/h), de manera similar al proceso experimental descrito en el apartado 4.1.1.4.

En las cintas transportadoras se estimó el consumo eléctrico a partir de su longitud, anchura y caudal.



## **5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

---

---



Como ha quedado reflejado en la introducción de la memoria de la presente tesis doctoral, debido a su importancia, se ha estudiado el tratamiento de dos tipos de aguas residuales industriales, una agroquímica procedente de la formulación de diferentes productos fitosanitarios y otra de la preparación de diferentes intermedios y principios activos de una industria farmacéutica. Estos sectores industriales producen aguas residuales que presentan una gran variabilidad composicional dependiendo de los productos que fabrican o sintetizan. Debido a esta particularidad, se estudiaron dos lotes de agua diferentes en el caso del agua residual agroquímica. Por el contrario, para el agua residual farmacéutica solo se evaluó un lote al no observarse grandes variaciones durante el periodo estudiado. Para estas aguas residuales se han evaluado diferentes estrategias de tratamiento, prestando especial atención, no solo a aspectos relacionados con la reducción de la carga contaminante, sino también con la viabilidad tecno-económica de cada una de las estrategias planteadas.

## **5.1. Tratamiento del agua residual agroquímica**

El agua residual de la industria agroquímica lo componen todas aquellas aguas que derivan de la fabricación de fertilizantes, productos fitosanitarios y productos químicos para la agricultura. En la presente

memoria se ha abordado el tratamiento de un agua residual agroquímica procedente de una industria dedicada a la formulación de una amplia variedad de productos fitosanitarios como herbicidas, insecticidas, fungicidas, nematocidas y acaricidas. Las aguas residuales procedentes de este tipo de industrias presentan problemas asociados a su elevada toxicidad y baja biodegradabilidad, así como cargas variables (Cheremisinoff y Rosenfeld, 2011). La industria que se ha estudiado en esta tesis doctoral formula entre otras sustancias, oxiclورو de cobre, isoproturón o clorpirifós, todos ellos incluidos en la lista de sustancias prioritarias de la Directiva Marco 2013/39/UE. Las aguas residuales de esta industria provienen de la limpieza de cada uno de los equipos de producción, conteniendo trazas de productos fitosanitarios, así como surfactantes y disolventes orgánicos empleados para la preparación del producto fitosanitario final. Debido a la amplia gama de productos que fabrica en función de la estacionalidad del año, la composición de estas aguas residuales varía significativamente, como se ha comentado previamente. Por esta razón, en la presente memoria se ha tratado el agua residual de la industria agroquímica de dos períodos diferentes con el fin de determinar la problemática asociada a la variabilidad composicional de la producción. Cada una de estas aguas serán denominadas por motivos de simplificación como lote 1 y lote 2, a partir de este momento.

### **5.1.1. Caracterización inicial de lotes 1 y 2**

En la caracterización previa de los dos lotes de agua residual agroquímica se han analizado los parámetros físico-químicos típicos, incluyéndose algunos de los regulados por la legislación actual de la Comunidad de Madrid para aguas residuales industriales vertidas al sistema integral de saneamiento (Decreto 57/2005). Los efluentes recibidos mostraron un fuerte color amarillo y opacidad. La caracterización de los dos lotes de agua residual agroquímica se muestra en la Tabla 5-1.

Tabla 5-1. Caracterización del agua residual agroquímica.

Parámetros, unidades	Valor límite (a)	Lote 1 (b)	Lote 2 (b)
<b>PARÁMETROS REGULADOS POR DECRETO 57/2005 (a)</b>			
pH (intervalo permisible)	6,0 - 10,0	5,9 ± 0,2	6,7 ± 0,1
Demanda biológica de oxígeno (DBO <sub>5</sub> ), mg/L	1000	3384 ± 429	1869 ± 158
Demanda química de oxígeno (DQO), mg/L	1750	24870 ± 3672	30068 ± 737
Sólidos en suspensión, mg/L	1000	202,5 ± 14,6	183,9 ± 6,7
Conductividad, $\mu\text{S}/\text{cm}^2$	7500	5510 ± 20	5370 ± 130
Sulfatos, mg/L	1000	157 ± 33	87,0 ± 0,4
Nitrógeno total (NT), mg N/L	125	520 ± 54	325 ± 3
<b>METALES</b>			
Al, mg/L	20	< 20	< 20
As, mg/L	1	< 1	< 1
Ba, mg/L	20	< 20	< 20
B, mg/L	3	< 3	< 3
Cd, mg/L	0,5	< 0,5	< 0,5
Cu, mg/L	3	< 3	< 3
Cr, mg/L	3	< 3	< 3
Sn, mg/L	2	< 2	< 2
Fe, mg/L	10	< 10	< 10
Mn, mg/L	2	< 2	< 2
Hg, mg/L	0,1	< 0,1	< 0,1
Ni, mg/L	5	< 5	< 5
Ag, mg/L	1	< 1	< 1
Pb, mg/L	1	< 1	< 1
Se, mg/L	1	< 1	< 1
Zn, mg/L	3	< 3	< 3
<b>OTROS PARÁMETROS NO REGULADOS</b>			
Demanda química de oxígeno (DQO <sub>s2</sub> ), mg/L Muestra filtrada tamiz 2 $\mu\text{m}$		22253 ± 4118	28822 ± 654
Demanda química de oxígeno (DQO <sub>s0,45</sub> ), mg/L Muestra filtrada tamiz 0,45 $\mu\text{m}$		15760 ± 2173	25705 ± 399
Demanda química de oxígeno (DQO <sub>s0,2</sub> ), mg/L Muestra filtrada tamiz 0,2 $\mu\text{m}$		12292 ± 1252	23387 ± 296
DBO/DQO		0,13	0,06
Sólidos totales, mg/L		5277 ± 443	5792 ± 128
Sólidos totales volátiles, mg/L		4601 ± 412	4952 ± 231
Sólidos totales fijos, mg/L		676 ± 227	840 ± 160
Carbono orgánico total (COT), mg/L		5116 ± 6	5898 ± 301
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , mg/L		< 0,01	2,96 ± 0,04
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , mg/L		23 ± 3	14,5 ± 0,1
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , mg/L		6 ± 1	6,7 ± 0,2
Cloruros, mg/L		42 ± 15	51 ± 19
Ca, mg/L		24,8 ± 1,5	29,1 ± 3,1
Mg, mg/L		6,8 ± 0,5	7,9 ± 2,5
K, mg/L		1,8 ± 0,6	2,1 ± 0,9
Na, mg/L		17 ± 1	19 ± 3
P, mg/L		1,8 ± 0,1	2 ± 1
Si, mg/L		2,0 ± 0,5	2,3 ± 0,7
<b>RESULTADOS TEST RESPIROMÉTRICO</b>			
Biodegradabilidad (%)		15 ± 3	15 ± 3
Toxicidad (%)		11 ± 6	37 ± 16
Inhibición (%)		34 ± 6	< 0,01

(a) Límites legales Decreto 57/2005 (Comunidad de Madrid); (b) Valor medio y desviación estándar obtenida a partir de 3 réplicas.

Se debe destacar la presencia de una elevada carga orgánica contaminante, con 25.000 mg O<sub>2</sub>/L y 30.000 mg O<sub>2</sub>/L de demanda química de oxígeno (DQO), y 5.100 mg/L y de 5.900 mg/L de carbono orgánico total (COT), para los lotes 1 y 2 respectivamente. Estos valores son similares a otros alcanzados en estudios previos con aguas agroquímicas de similar naturaleza (Pariente y col., 2013; Singare y Dhabarde, 2014).

Respecto al contenido de nitrógeno total (NT) se detectaron valores de 520 mg/L y 325 mg/L para los lotes 1 y 2, respectivamente, estando por encima del límite marcado por la normativa de vertido de 125 mg/L (Decreto 57/2005). Dentro del contenido en nitrógeno, la fracción de nitrógeno amoniacal (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) es muy baja en ambos casos, con valores en torno a 7 mg/L. Asimismo, los valores de nitrógeno en forma de nitritos y nitratos (N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) también son muy bajos en ambos lotes. En el caso de los N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, la concentración no excedió los 3 mg/L en ninguno de los lotes, mientras que para los N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> la concentración fue de 14,5 y 23 mg/L para los lotes 1 y 2, respectivamente. De este análisis se desprende que el componente mayoritario del nitrógeno total es nitrógeno procedente de compuestos orgánicos. En concreto esta fracción supondría aproximadamente 493 mg/L en el primer lote y de 301 mg/L en el segundo lote.

En el caso del nitrógeno, y con el análisis composicional suministrado por la empresa agroquímica, la abundancia de compuestos que contienen nitrógeno en el agua residual obtenida es muy importante, entre ellos destacan surfactantes como "Agnique GPC" (mezcla de amina etoxilada y polietilenglicol), emulsificantes como "Soprophor FL" (sal de amino de poliarilfenil eter fosfato) o inhibidores bacterianos como "Proxel GXL" (1,2-benzisotiazolin).

Por otra parte, destaca también la presencia de una elevada concentración de sólidos totales 5.277 mg/L y 5.900 mg/L para los lotes 1 y 2, respectivamente. Dentro de los sólidos totales la fracción de sólidos volátiles es de 4.601 y 4.952 mg/L para los lotes 1 y 2, lo que supone un 87 y 85%, respectivamente. Asimismo, dentro de los sólidos totales, la concentración de sólidos en suspensión con un tamaño superior a 2 µm es de 202 y 183 mg/L, para los lotes 1 y 2, respectivamente. Por lo tanto, de estos resultados se deduce que ambos lotes poseen una importante

fracción de sólidos disueltos de naturaleza orgánica, probablemente derivados de los surfactantes o emulsionantes empleados habitualmente en la formulación de productos fitosanitarios (Spellman, 2013; Cheremisinoff y Rosenfeld, 2011). Entre ellos, en el agua residual agroquímica se encuentran emulsionantes como "Emulsogen EL 360" (benceno lineal sulfonato) o surfactantes como "Agnique ABS 70 C" (sulfonato alquil benceno), "Vanispersec CB" (ácido sulfónico) y "Emulsogen IT" (sulfato).

Para comprobar la presencia de sólidos coloidales, se analizó la concentración de DQO del agua residual tras su filtración a través de filtros de 2, 0,45 y 0,2  $\mu\text{m}$  de luz de malla. La concentración de DQO inicial, como se ha comentado previamente, es de 24.870 mg  $\text{O}_2/\text{L}$  y de 30.068 mg  $\text{O}_2/\text{L}$  para los lotes 1 y 2 respectivamente. La concentración de DQO del agua filtrada con filtros de 2  $\mu\text{m}$  ( $\text{DQO}_{2\mu\text{m}}$ , filtro empleado en el análisis de sólidos en suspensión) presenta valores de 22.253 y 28.822 mg  $\text{O}_2/\text{L}$  para los lotes 1 y 2, los cuales corresponden a una reducción de la concentración de DQO total del 10% y 4% respectivamente. La concentración de DQO del agua filtrada con filtros de 0,45  $\mu\text{m}$  ( $\text{DQO}_{0,45\mu\text{m}}$ ) es de 15.760 y 25.705 mg  $\text{O}_2/\text{L}$  para los lotes 1 y 2 respectivamente, correspondientes a una reducción de la concentración de la DQO total del 29% y 11%, respectivamente. En las muestras filtradas con filtros de 0,2  $\mu\text{m}$  ( $\text{DQO}_{0,2\mu\text{m}}$ ) la concentración de DQO disminuyó hasta valores de 12.292 y 23.387 mg  $\text{O}_2/\text{L}$  para los lotes 1 y 2 respectivamente, los cuales suponen una reducción de la concentración de DQO total del 50% y 22%, respectivamente.

Por tanto, los resultados de la concentración de DQO del agua residual filtrada con tamices de diferente luz de malla indican una importante contribución de sólidos coloidales de diferente tamaño, siendo el contenido de sólidos coloidales del lote 1 bastante mayor que el del lote 2.

La concentración de sólidos fijos totales correspondiente a la fracción inorgánica es muy baja con valores de 676 g/L para el lote 1 y 840 mg/L para el lote 2. Su concentración se relaciona con la presencia de sales disueltas de sulfatos y cloruros, principalmente de calcio y sodio, como indican sus mayores niveles de concentración en ambos lotes (Tabla 5-1). Asimismo, la concentración de metales pesados no es significativa estando sus valores, en todos los casos, por debajo de los valores establecidos por la legislación. En cuanto a los valores de conductividad, en ambos lotes el

valor está entre 5.510 y 5.370  $\mu\text{S}/\text{cm}^2$ , los cuales también son inferiores a los límites legislativos (7500  $\mu\text{S}/\text{cm}^2$ ).

Finalmente, los resultados de los test respirométricos para evaluar la biodegradabilidad rápida muestran una biodegradabilidad muy baja en ambos lotes, con un valor de un 15%. Asimismo, cabe destacar los valores de la concentración de  $\text{DBO}_5$  de los efluentes que se sitúan en 3384 mg/L para el lote 1, y 1.869 mg/L para el lote 2. En ambos casos los valores están por encima de los límites legales para este parámetro. Si se relacionan los valores de concentración de  $\text{DBO}$  y  $\text{DQO}$  de ambos lotes, se tienen valores de 0,13 y 0,06, para los lotes 1 y 2, respectivamente, indicando una parte importante de compuestos no biodegradables, que está en consonancia con los resultados de biodegradabilidad obtenidos en los test respirométricos de los efluentes. También fueron relevantes los datos de toxicidad y potencial inhibitorio de los test respirométricos, los cuales revelan una mayor toxicidad en el caso del lote 2 con un valor de 37% frente a un 11% del lote 1, así como una mayor inhibición en el caso del lote 1 con un valor del 34%, que en el lote 2 ( $< 0,01\%$ ).

### **5.1.2. Pre-tratamiento físico-químico**

Debido a la presencia de sólidos coloidales que posee de partida el agua residual, se ha propuesto un tratamiento físico-químico de coagulación-floculación con el objetivo de a partir de su eliminación, reducir los elevados valores de carga orgánica, así como aumentar su biodegradabilidad.

Dentro de los coagulantes utilizados se ha estudiado un coagulante polimérico inorgánico de cloruro poliférrico (CPF). Este tipo de coagulante se basa en la parcial neutralización de una disolución de cloruro de hierro ( $\text{FeCl}_3$ ) con un agente básico hasta alcanzar diferentes relaciones de iones hidroxilo y hierro (relación  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$ ). También se han evaluado en bibliografía otros coagulantes poliméricos inorgánicos como el cloruro de polialuminio (Wang y col., 2015; Wei y col., 2015) o el sulfato de polialuminio (Haase y Spiratos, 1990; Edzwald, 2001) a partir de cloruro de aluminio y sulfato de aluminio, respectivamente. Sin embargo, debido a los efectos adversos que produce este metal (Guida y col., 2007; Drago y col., 2008), este estudio se ha centrado únicamente en coagulantes de hierro.



Asimismo, es necesario controlar el contenido de  $\text{Al}^{3+}$  residual ( $< 200 \mu\text{g/L}$ ) en los efluentes como marca la Directiva europea 98/83/CE de calidad del agua para consumo humano (Zouboulis y Tzoupanos, 2009). Por lo tanto, los coagulantes con base de aluminio están limitados por su dosis y no son recomendables como indican diversos investigadores (Beltrán-Heredia y Sánchez Martín, 2008; Szygula y col., 2009; Chen y col., 2010; Fang y col., 2010; Zahrim y col., 2011; Teh y col., 2016).

### 5.1.2.1. Preparación y caracterización del coagulante polimérico de cloruro poliférrico (CPF)

Como se ha comentado anteriormente, los coagulantes inorgánicos de cloruro poliférrico se prepararon mediante neutralización parcial de una disolución de cloruro férrico. Como agente básico se utilizó carbonato sódico, el cual se añadió en diferentes cantidades para proporcionar relaciones de concentración de iones hidroxilo frente a las especies de hierro ( $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$ ) de 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5 y 3. La adición del agente básico permite desplazar el equilibrio de las reacciones de hidrólisis mostradas en las ecuaciones 5.1-5.7. Las disoluciones de cloruro poliférrico obtenidas se denominaron CPF seguido de su correspondiente relación  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  (CPF-0,5, CPF-1, CPF-1,5, CPF-2, CPF-2,5, CPF-3).



La eficacia del cloruro poliférrico en el proceso de coagulación-floculación depende principalmente de las especies formadas durante su proceso de neutralización (Gao y col., 2007; Lei y col., 2009). En la Figura 5-1 se muestra de forma esquemática la secuencia de especies que pueden formarse como consecuencia del desplazamiento de las reacciones de hidrólisis con la neutralización en función de la relación  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$ . A mayor concentración de iones hidroxilo, los equilibrios se desplazarán hacia la derecha pasando de especies solubles (monoméricas y polinucleares de



concentración desde un 0% en el caso del cloruro férrico, sin neutralización, hasta un 82% para el coagulante CPF-3. Debe destacarse que para esta mayor relación  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  de 3, se observa un incremento notable de la turbidez, incluso con la aparición de pequeños precipitados. Como se ha comentado previamente, el incremento de especies de  $\text{Fe}_c$  se explica debido a que la mayor concentración de iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) desplaza el equilibrio del proceso de hidrólisis hacia la derecha, donde la formación de este tipo de especies es dominante (Hong-Xiao y Stumm, 1987a). En cuanto a las especies monoméricas de Fe (III),  $\text{Fe}_a$ , se observó una disminución porcentual según aumenta la relación molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  desde el 87% del CPF-0,5 hasta el 40% del CPF-1,5. A partir de la relación  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  de 2 el porcentaje de especies monoméricas disminuyó drásticamente al 17,6%, alcanzando un 3,4% para el coagulante CPF-3. Finalmente, las especies de  $\text{Fe}_b$ , especies polinucleares de bajo peso molecular, aumentaron hasta un máximo de concentración en el coagulante CPF-1,5. Estas especies se mantuvieron en valores bajos en los coagulantes con menor relación molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$ , 5% para  $\text{FeCl}_3$  y CPF-0,5 llegando a un 23,4% en el caso de CPF-1,5 como valor máximo, y disminuyendo para mantenerse en unos valores más o menos estables para las relaciones  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  de 2, 2,5 y 3. Estos resultados son similares a los observados en estudios previos (Wang y col., 2004), donde se empleó aluminio para la preparación de cloruro de polialuminio.

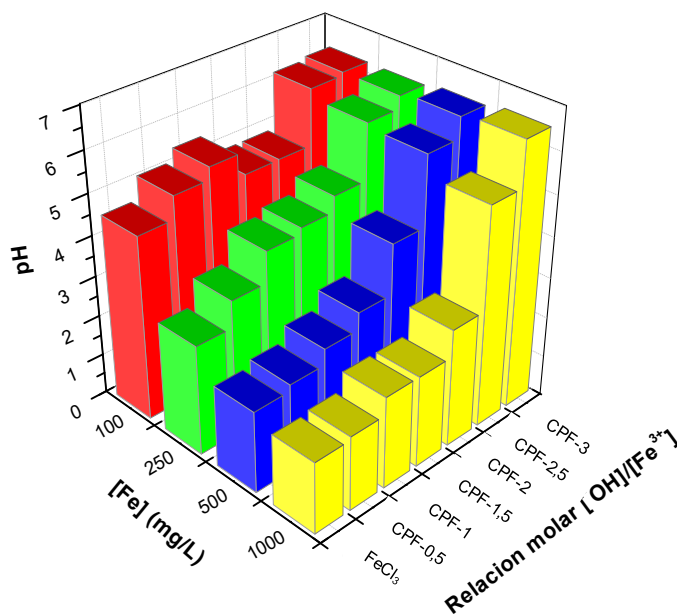
Como se puede observar en la Tabla 5-2, el pH resultante de los coagulantes preparados mediante la neutralización del cloruro férrico ante diferentes relaciones  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  se mostró bastante estable entre las relaciones de 0,5 y 2,5. De este modo, se puede afirmar que la formación de especies polinucleares de bajo peso molecular ( $\text{Fe}_b$ ) y agregaciones polinucleares de elevado peso molecular ( $\text{Fe}_c$ ) de cloruro poliférrico no afecta significativamente al pH final de los coagulantes líquidos preparados. Solamente para el coagulante CPF-3 con una relación  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  de 3 se observó un incremento drástico del pH hasta un valor de 7,6, el cual se relaciona con el mayor contenido de especies de  $\text{Fe}_c$  y con la aparición de pequeños precipitados (Moussas y Zouboulis, 2009), que son consecuencia de una neutralización casi completa de las especies de hierro añadidas inicialmente al medio.

Es muy importante destacar la ventaja que presentan los coagulantes poliméricos respecto a los coagulantes no pre-polimerizados de hierro, es decir las sales monoméricas, las cuales poseen una elevada sensibilidad al pH (Moussas y Zouboulis, 2008; Zouboulis y Tzoupanos, 2009). Esto es debido a que la disolución de una sal de hierro en agua da lugar a una hidrólisis de la misma produciendo diversas especies de hierro en función del grado de hidrólisis alcanzado.

### **5.1.2.2. Pre-tratamiento físico-químico del lote 1**

La eficacia del proceso de coagulación-floculación se evaluó para cada uno de los coagulantes de cloruro poliférrico preparados con diferente relación  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$ . Asimismo, también se estudió la influencia de la concentración de hierro de cada uno de estos coagulantes mediante la variación del volumen de la disolución coagulante de cloruro poliférrico añadida al agua residual para obtener concentraciones finales de hierro de 100, 250, 500 y 1.000 mg/L.

Como se ha comentado previamente en la preparación de los coagulantes, la relación de  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  y consecuentemente el pH de la disolución coagulante influye significativamente en la especiación del hierro en sus diferentes formas monomérica, polinucleares de bajo peso molecular o polinucleares de elevado peso molecular. Por este motivo, se debe tener en cuenta el pH resultante de la mezcla del coagulante y el agua residual. En la Figura 5-2 se muestra el pH resultante del lote 1 del agua residual agroquímica tras el ensayo de coagulación-floculación con los diferentes coagulantes de cloruro poliférrico (CPF-0,5, CPF-1, CPF-1,5, CPF-2, CPF-2,5 y CPF-3) y concentraciones de hierro de 100, 250, 500 y 1.000 mg/L. También se incluyen en esta figura los datos de los ensayos de  $\text{FeCl}_3$ , sin ajuste de la relación  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$ , con diferentes concentraciones de hierro.

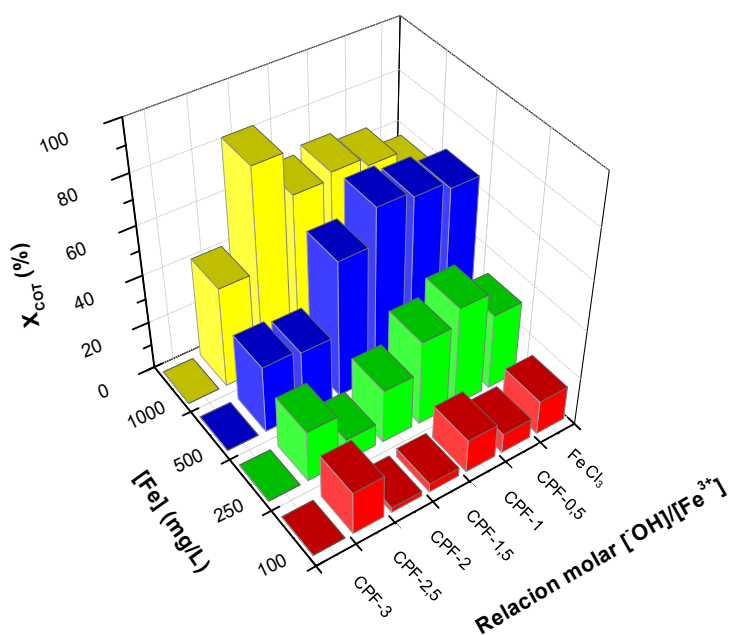


**Figura 5-2. Influencia de la relación molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  del coagulante de cloruro poliférrico y de la concentración de hierro sobre el pH resultante en los ensayos de coagulación-floculación del lote 1 del agua residual agroquímica.**

Como se puede observar, el pH de la mezcla de la disolución coagulante y del agua residual disminuye a medida que se reduce la relación molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  para cada una de las concentraciones, excepto en el caso de los ensayos realizados con una concentración de hierro de 100 mg/L. En general, la disminución de la relación molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  para una concentración de hierro determinada y el aumento de la concentración de hierro para un coagulante con una relación molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  específica produce un descenso del pH. De este modo, la disminución del pH del agua residual se relaciona con el carácter ácido de las especies de hierro (Lei y col., 2009; Yang y col., 2013). Asimismo, la mayor proporción de especies monoméricas ( $\text{Fe}_a$ ) y polinucleares de reducido número de átomos de hierro ( $\text{Fe}_b$ ) de los coagulantes CPF-0,5, CPF-1, CPF-1,5 y CPF-2 con relaciones molares de  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  de 0,5, 1, 1,5 y 2 parece tener un mayor efecto que los coagulantes CPF-2,5 y CPF-3 con relaciones  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  de 2,5 y 3 y porcentajes menores de estas especies. En el caso de estos últimos, el

pH del agua residual apenas sufrió cambios para las diferentes concentraciones de hierro empleadas a diferencia de los coagulantes CPF-0,5, CPF-1, CPF-1,5 y CPF-2 que mostraban un descenso significativo del pH a medida que disminuye la relación  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  del coagulante o aumenta su concentración. Por otra parte, el pH del ensayo con cloruro poliférrico CPF-0,5 resultó muy similar al del ensayo con cloruro férrico como consecuencia de la mayor similitud de las especies de hierro que contienen ambos coagulantes, fundamentalmente monoméricas.

La Figura 5-3 muestra la reducción de la carga de carbono orgánico total (COT) del lote 1 del agua residual agroquímica de los ensayos de coagulación-floculación realizados con los diferentes coagulantes de cloruro poliférrico (CPF-0,5, CPF-1, CPF-1,5, CPF-2, CPF-2,5 y CPF-3) y concentraciones de hierro de 100, 250, 500 y 1.000 mg/L.



**Figura 5-3. Influencia de la relación molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  del coagulante de cloruro poliférrico y de la concentración de hierro en la reducción de COT de los ensayos de coagulación-floculación del lote 1 del agua residual agroquímica.**

Se puede observar una clara relación entre la reducción de la carga de COT y el pH de la mezcla del agua residual y la disolución coagulante. Así, los ensayos que muestran un pH entre 2 y 2,9 presentan también mayores reducciones de COT. Esto se puede apreciar claramente en los ensayos con concentraciones de 500 y 1.000 mg/L de los coagulantes CPF-0,5, CPF-1 y CPF-1,5 preparados con relaciones  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  de 0,5, 1 y 1,5, respectivamente. Para estos ensayos se alcanzaron reducciones de COT por encima del 60%. La mayor reducción de COT se produjo para la concentración de 1.000 mg/L del coagulante con una relación  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  de 2, alcanzándose una reducción de COT superior al 80%. Se debe destacar que los coagulantes de cloruro poliférrico en las condiciones mencionadas y concentraciones de hierro de 500 y 1.000 mg/L fueron más eficientes que el cloruro férrico. Por otra parte, los ensayos de los coagulantes con una relación  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  superior a 2 con un pH del agua residual y el coagulante en torno a 6, evidenciaron una menor efectividad. Este hecho se atribuye al menor poder coagulante de las especies predominantes en estos coagulantes, las cuales son especies polinucleares de un elevado número de átomos de hierro ( $\text{Fe}_c$ ) con carácter coloidal que se caracterizan por una menor densidad de carga positiva (Zouboulis y Tzoupanos, 2009). También resultó destacable que ensayos que condujeron a un pH final del agua inferior a 2, como son los casos del cloruro férrico y el cloruro poliférrico CPF-0,5 con una relación  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  de 0,5 y una concentración de hierro de 1.000 mg/L, mostraron una menor reducción de COT respecto a sus ensayos homólogos con una concentración de hierro de 500 mg/L. Estos resultados se asocian a un posible fenómeno de repulsión de cargas cuando existe una elevada concentración de especies monoméricas  $\text{Fe}_a$  de carga positiva, dificultando su efecto coagulante de neutralización de partículas coloidales cargadas (Zou y col., 2011).

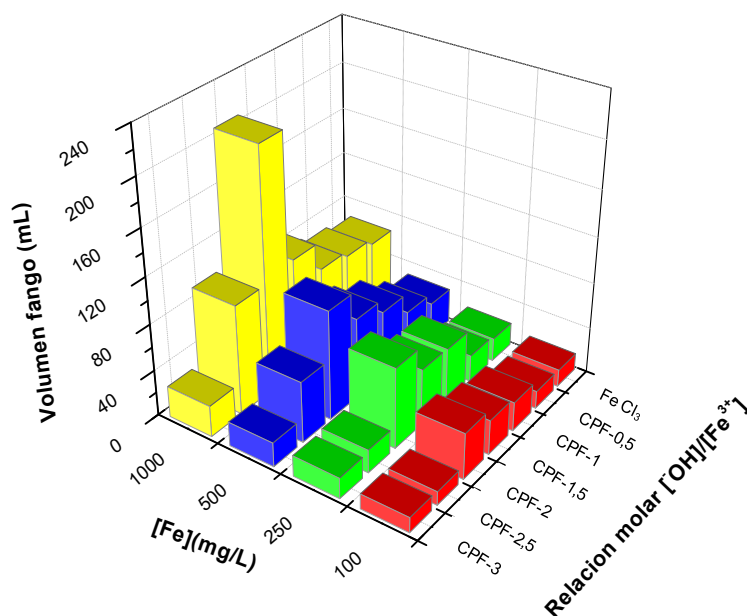
Por lo tanto, la reducción efectiva de COT parece que está controlada por el pH de la disolución acuosa, el cual depende de la concentración de hierro y de la relación  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  del coagulante añadido. De este modo, las mayores reducciones de COT se producen cuando se alcanza en el agua residual un pH ácido en torno 2-2,9.

Se ha encontrado en bibliografía, que los coagulantes poliméricos se han mostrado efectivos en un amplio intervalo de pH de entre 3,5 y 8,5, en función del tipo del tipo coagulante empleado y el tipo de agua residual a

tratar. Choo y col., (2007) utilizaron cloruro de polialuminio para un agua residual de la industria textil, encontrando un pH óptimo de 7,2 y una dosis de 10 mg/L eliminando un 99% de turbidez. Xing y Sun, (2009) emplearon un coagulante de sulfato poliférrico para el tratamiento de un agua residual farmacéutica de fermentación, encontrando que a pH 3,5-4 y una dosis de 200 mg/L se obtenía una eliminación de 72% de DQO. Cao y col., (2010) estudiaron el efecto del sulfato poliférrico, en aguas residuales de un río y comprobaron una mayor eficiencia con una dosis de 10 mg/L y pH 5,5 en la eliminación de turbidez. Han y col., (2012) emplearon sulfato polimérico de hierro y aluminio para el tratamiento de un agua residual con riesgo biológico, a pH 7,2 y obteniendo un 58% de eliminación de DQO. Zhu y col., (2012) encontraron el óptimo de coagulación para un agua residual urbana usando un coagulante de sulfato polimérico de hierro y aluminio con una relación molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  de 0,1, en un pH de 8,5 y una dosis de 45 mg/L, eliminando un 82% de la DQO. Por su parte, Loloie y col., (2013) encontraron el óptimo para el tratamiento de un agua residual simulada de una lechería usando una combinación de sulfato de aluminio (100 mg/L) y sulfato poliférrico (20 mg/L) a pH 5, obteniendo una eliminación del 86% de la DQO.

Por otro lado, los análisis del volumen de fango generado y la reducción del color del líquido clarificado tras la decantación de cada uno de los coagulantes, también permitieron confirmar la eficacia de dichos coagulantes. La determinación del volumen de fango se cuantificó a partir del volumen generado tras una decantación de 30 minutos de las muestras del tratamiento de coagulación-floculación. Así, los resultados del volumen de fango generado (Figura 5-4) mostraron una correlación directa entre los resultados de reducción de COT y la reducción de fango generado, observándose como una mayor reducción de COT lleva asociada una mayor producción de fango tras la decantación.





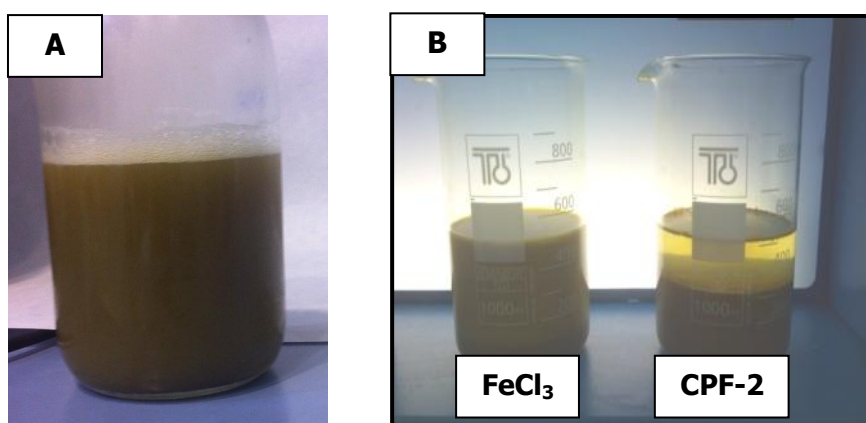
**Figura 5-4. Influencia de la relación molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  del coagulante de cloruro poliférrico y de la concentración de hierro en la generación de fango tras la decantación de los ensayos de coagulación-floculación del lote 1 del agua residual agroquímica.**

En la Tabla 5-3 se muestran los resultados de los ensayos de reducción de color del líquido clarificado, realizados con diferentes concentraciones de hierro para el cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) y el cloruro poliférrico CPF-2 con una relación de  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  de 2. La determinación de la reducción del color fue cuantificada a partir del análisis de la fracción clarificada tras decantación mediante espectrofotometría a 580 nm. Los resultados obtenidos confirmaron que el ensayo realizado con una concentración de 1.000 mg/L, que alcanzaba una reducción aproximada del 83% de COT, también permitía una reducción del color de casi el 100% en el líquido clarificado. Si se comparan estos resultados con los del cloruro férrico, se puede observar como la reducción de COT alcanzada en este caso (aproximadamente del 57%), no lleva asociada una reducción del color del líquido clarificado, con una disminución prácticamente despreciable como indican los datos de la Tabla 5-3 y las imágenes de las muestras obtenidas tras la decantación para los diferentes ensayos de coagulación-floculación de la Figura 5-5. La disminución de la concentración de hierro

para el cloruro poliférrico CPF-2 también mostró una clara pérdida de efectividad en cuanto a la decantabilidad de las partículas con una reducción del porcentaje de color de las muestras clarificadas inferior. Por tanto, la eliminación de color utilizando el coagulante CPF-2 frente al cloruro férrico depende de la especiación del coagulante polimérico y de la concentración de hierro empleada.

**Tabla 5-3. Reducción de color (%) del líquido clarificado tras decantación del proceso de coagulación-floculación con cloruro poliférrico (CPF-2) y cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ).**

Coagulante	Dosis (mg Fe/L)			
	100	250	500	1000
$\text{FeCl}_3$	< 0,1	< 0,1	0,1	0,2
CPF-2	< 0,1	0,2	17	99

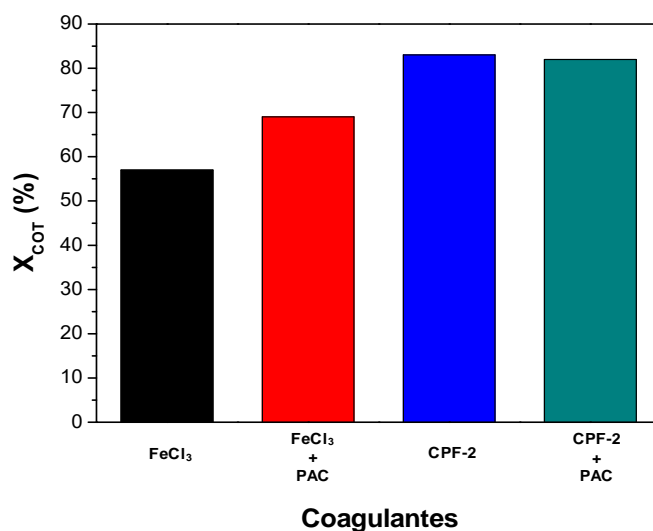


**Figura 5-5. Muestras del agua residual agroquímica original (A) y después del proceso de coagulación-floculación con cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) y cloruro poliférrico (CPF-2) (B).**

Existen diversos estudios publicados que han analizado el efecto de la relación molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  en el comportamiento de coagulantes de cloruro poliférrico. A partir de los resultados obtenidos en todos ellos se puede comprobar también que la eficacia de los coagulantes no sólo depende de la concentración total de hierro y de la relación  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$ , sino también del tipo de agua residual (Leprince y col., 1984; O`Melia y col., 1989; Wei y col., 2009; Niu y col., 2011), debido a que el pH resultante de la mezcla del agua y coagulante condiciona la especiación del hierro en especies mono o polinucleares con diferentes propiedades coagulantes o floculantes. Esto demuestra que la misma concentración de

hierro y relación molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  puede conducir a diferentes resultados dependiendo del tipo de agua residual. No obstante, los coagulantes poliméricos resultan más efectivos que los convencionales inorgánicos sin neutralización previa, debido a las diferentes especies de hierro formadas y a que las cinéticas de las reacciones de equilibrio de esas especies son lo suficientemente lentas para favorecer la interacción con las partículas coloidales del agua residual y por tanto la formación de partículas coaguladas/floculadas con mayor capacidad de decantación (Hong-Xiao y Stumm, 1987a, 1987b; Lei y col., 2009).

Una vez evaluada la capacidad del cloruro poliférrico en la reducción de COT para el tratamiento de un agua residual agroquímica, se evaluó también en combinación de un agente floculante adicional. Para ello se estudió el cloruro poliférrico CPF-2 con una relación  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  de 2 y el cloruro férrico sin neutralización previa ( $\text{FeCl}_3$ ) con un floculante basado en una poliacrilamida lineal de un 40% de carga catiónica (PAC). En la Figura 5-6 se muestran la reducción de COT de los ensayos de cloruro poliférrico CPF-2 y cloruro férrico con y sin el floculante adicional.



**Figura 5-6. Influencia de la adición de poliacrilamida (PAC) como agente floculante a coagulantes de tipo cloruro poliférrico CPF-2 y cloruro férrico con una concentración de hierro de 1.000 mg/L en ensayos de coagulación-floculación del lote 1 del agua residual agroquímica.**

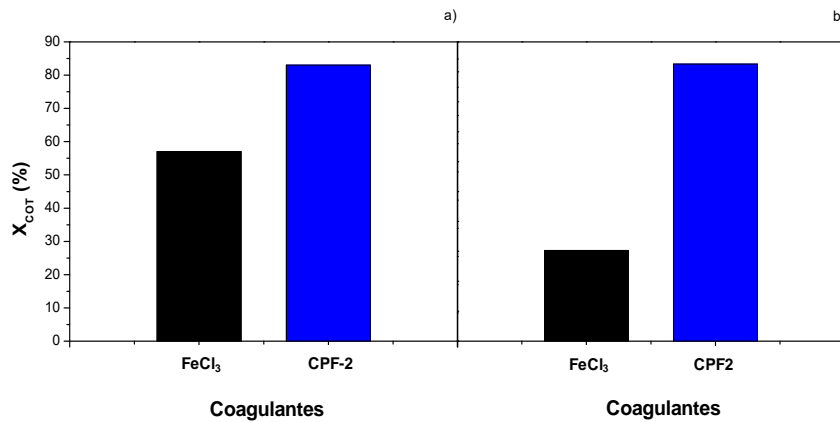
Se puede observar que la combinación de cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ), junto con el floculante obtiene un 69% de eliminación de COT, lo cual mejora el rendimiento del coagulante usado por separado con una dosis de 1.000 mg/L (57%). El cloruro poliférrico muestra una mayor eficacia que el cloruro férrico con floculante (82%). Por otra parte, como se muestra en la Figura 5-6 la adición del floculante junto con el cloruro poliférrico no aumenta la reducción de COT. Este comportamiento del cloruro poliférrico se ha atribuido al carácter coagulante y floculante de los coagulantes poliméricos, donde especies mono y polinucleares de  $\text{Fe}_a$  y  $\text{Fe}_b$  ejercen una función coagulante, mientras que especies polinucleares de elevado peso molecular de  $\text{Fe}_c$  de mayor número de átomos de hierro permiten la floculación o arrastre por barrido de las partículas coaguladas.

De este modo, se puede concluir que la eficacia del cloruro poliférrico está claramente influenciada por la especiación final del hierro en disolución en cada caso, ya que cada una de estas especies está asociada a diferentes mecanismos de coagulación-floculación. En el caso del hierro monomérico, muchas de sus especies son hidróxidos de hierro que aseguran una elevada densidad de carga positiva, por lo cual los mecanismos principales de eliminación de estas especies son la compresión de la doble capa eléctrica del coloide y la neutralización de carga negativa coloidal (Lei y col., 2009). Sin embargo, la dispersión de los pequeños flóculos formados por este mecanismo da lugar a una floculación poco efectiva. A medida que el tamaño polimérico aumenta la densidad de carga disminuye, ya que la carga se distribuye por un mayor tamaño de partícula, como sucede con las especies de  $\text{Fe}_b$  (Murphy y col., 1976). Por este motivo, estas especies realizan la coagulación de la materia orgánica coloidal mediante una combinación de neutralización de carga coloidal y a través de puentes interparticulares por un fenómeno de adición de polímeros (Wang y Tang, 2001; Gao y col., 2008; Moussas y Zouboulis, 2009). Finalmente, las especies de  $\text{Fe}_c$  poseen mayor peso molecular y menor carga siendo menos eficientes como coagulantes debido a su rápida precipitación, pero siendo muy efectivas como floculantes debido al barrido que realizan sobre los flóculos estabilizados (Wang y col., 2004).

### 5.1.2.3. Pre-tratamiento físico-químico del lote 2

La caracterización inicial de ambos lotes de agua residual agroquímica determinó en ambos casos una fracción importante de sólidos disueltos volátiles de carácter orgánico. En el caso del lote 1, cuyo tratamiento ha sido descrito en el apartado anterior del presente capítulo, la cantidad de DQO asociada a los sólidos disueltos coloidales era mucho mayor (50%) que en el caso del lote 2 (22%), lo cual está relacionado con la variabilidad estacional en función de la producción de la empresa. La naturaleza de esos sólidos coloidales se asoció a los surfactantes y tensioactivos utilizados en la formulación de los productos fitosanitarios (Cheremisinoff y Rosenfeld, 2011). Por tanto, para este lote 2 del agua agroquímica también se ha evaluado un tratamiento físico-químico de coagulación-floculación empleando cloruro poliférrico.

En la Figura 5-7 se muestran los resultados de reducción de COT de los ensayos realizados con  $\text{FeCl}_3$  y cloruro poliférrico CPF-2 (relación molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  de 2) y una concentración de hierro total de 1.000 mg/L para los lotes de agua residual agroquímica 1 (Figura 5-7 (a)) y 2 (Figura 5-7 (b)). Como se puede observar, en el caso del lote 2 (Figura 5-7 (b)), el cloruro poliférrico CPF-2 resulta mucho más efectivo que el cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) con una reducción de COT del 49% y 16%, respectivamente. Sin embargo, si se comparan estos resultados con los obtenidos para el lote 1 (Figura 5-7 (a)), tanto con el cloruro poliférrico CPF-2 como con el cloruro férrico, se observa una menor reducción de COT en ambos casos para el lote 2. Estos resultados se relacionan con el menor contenido de sólidos disueltos coloidales de naturaleza orgánica del lote 2, lo que reduce lógicamente la eficacia del tratamiento físico-químico de coagulación-floculación independientemente del tipo de coagulante empleado.



**Figura 5-7. Eficacia en términos de reducción de COT del cloruro poliférrico CPF-2 y el cloruro férrico con una concentración de hierro de 1.000 mg/L en ensayos de coagulación-floculación del lote 1 (a) y 2 (b) del agua residual agroquímica.**

#### 5.1.2.4. Evaluación pre-tratamiento físico-químico

Los resultados de caracterización del agua agroquímica (lotes 1 y 2) tras el tratamiento físico-químico de coagulación-floculación con cloruro poliférrico CPF-2 y una concentración de hierro total de 1.000 mg/L se muestra en la Tabla 5-4. En dicha tabla se han incluido los parámetros más relevantes de caracterización tras el pre-tratamiento. Otros parámetros indicados en la tabla de caracterización inicial (Tabla 5-1) no se han incluido puesto que cumplen los límites legales de vertido y/o no han sufrido una variación significativa tras el tratamiento físico-químico realizado.

En primer lugar, se debe destacar que tras el tratamiento físico-químico se ha alcanzado una reducción de la concentración de sólidos totales de un 76% y 38% para los lotes 1 y 2, respectivamente. En el caso de los sólidos en suspensión, si bien los valores iniciales están por debajo de los límites de vertido en ambos lotes (1.000 mg/L, Decreto 57/2005), se observa también una reducción significativa de 184 a 120 mg/L y de 202 a 180 mg/L para los lotes 1 y 2, respectivamente. La relevante reducción de sólidos totales se debe a la eliminación de sólidos coloidales de carácter orgánico procedentes de surfactantes y tensioactivos empleados en la formulación de los productos fitosanitarios, lo cual conduce también a una importante reducción de la concentración de COT y DQO. Así, en el caso del

lote 1, la eliminación de materia orgánica en términos de concentración de DQO y COT es de un 89% y 81%, respectivamente. Se debe indicar que la concentración de DQO excede la concentración máxima de 1750 mg O<sub>2</sub>/L que exige el Decreto 57/2005 de la Comunidad de Madrid. En el caso del lote 2, los resultados son peores alcanzando una reducción de la concentración de DQO y COT del 58% y 50%, respectivamente. La concentración de DQO en este caso también es superior al valor legislado.

**Tabla 5-4. Caracterización del agua residual agroquímica inicial y tratada tras el proceso de coagulación-floculación con cloruro poliférrico (CPF-2).**

Parámetros	Lote 1		Lote 2		Legislación (Decreto 57/2005)
	Efluente residual <sup>a</sup>	Efluente tratado <sup>a</sup>	Efluente residual <sup>a</sup>	Efluente tratado <sup>a</sup>	
<b>Sólidos totales (mg/L)</b>	5277 ± 443	1326 ± 77	5792 ± 128	3648 ± 102	-
<b>Sólidos en suspensión (mg/L)</b>	183,9 ± 6,7	120 ± 3	202,5 ± 14,6	180,1 ± 5,4	1000
<b>DQO (mg/L)</b>	24870 ± 3672	<b>2850 ± 151</b>	30068 ± 737	<b>12640 ± 1100</b>	1750
<b>COT (mg/L)</b>	5116 ± 6	956 ± 10	5898 ± 301	3000 ± 113	-
<b>NT (mg/L)</b>	520 ± 54	<b>144 ± 15</b>	325 ± 3	<b>288 ± 8</b>	125
<b>Fe (mg/L)</b>	< 10	<b>60 ± 1</b>	< 10	<b>84 ± 4</b>	10
<b>pH</b>	5,9 ± 0,2	<b>2,9 ± 0,1</b>	6,7 ± 0,1	<b>2,7 ± 0,1</b>	6-10
<b>Conductividad (µS/cm<sup>2</sup>)</b>	5370 ± 130	2846 ± 94	5510 ± 20	3857 ± 86	7500
<b>Sulfatos (mg/L)</b>	157 ± 33	15 ± 1	87,0 ± 0,4	0	1000
<b>Biodegradabilidad (%)</b>	15 ± 3	53 ± 7	15 ± 3	63 ± 12	-
<b>Toxicidad (%)</b>	11 ± 6	1,7 ± 0,3	37 ± 16	3,2 ± 0,2	-
<b>Inhibición (%)</b>	34 ± 6	0,04 ± 0,01	< 0,01	< 0,01	-

(a) Valor medio y desviación estándar obtenida a partir de 3 réplicas.

Respecto al nitrógeno total, en el caso del lote 1 se produce una elevada disminución tras el tratamiento físico-químico con una reducción del 72% para alcanzar un valor final de 144 mg/L, por encima del valor legislado de 125 mg/L (Decreto 57/2005). En el caso del lote 2, la eficacia de eliminación de nitrógeno total es inferior y se alcanza únicamente un 11%, con una concentración final de 288 mg/L, también por encima de los valores legislados. Esta diferencia de la reducción del nitrógeno total se atribuye a los diferentes compuestos orgánicos nitrogenados utilizados como emulsionantes y tensioactivos en función del lote según los productos de temporada que se producen.

La biodegradabilidad de las muestras de líquido clarificado tras el proceso físico-químico de coagulación-floculación también se ha considerado de especial importancia, con el fin de evaluar la posibilidad de tratar el líquido clarificado en un proceso biológico posterior. Las respirometrías realizadas indican que el efluente tratado del lote 1, presenta una mayor biodegradabilidad rápida que el efluente residual de partida, pasando de un 15% hasta un 53%. Esto indica que la fracción eliminada mediante el tratamiento físico-químico permite eliminar una gran parte de compuestos no biodegradables. Asimismo, la toxicidad del efluente tratado también se redujo de manera ostensible, desde un 12% hasta un 2% aproximadamente, así como su carácter inhibitorio que disminuyó de un 34% inicial a un valor por debajo del límite de detección después del tratamiento. En el caso del lote 2, cabe destacar también un importante incremento de la biodegradabilidad tras el tratamiento, alcanzándose una biodegradabilidad del 63% respecto al 15% del efluente residual de partida. Este incremento, unido a la disminución de la toxicidad del 36% al 3%, indica la posibilidad de acoplamiento con un tratamiento biológico.

El aumento de la biodegradabilidad y la reducción de la toxicidad y de la inhibición probablemente está asociado a la eliminación de los fitosanitarios remanentes en el efluente residual así como de los emulsionantes y tensioactivos empleados en su preparación. En este sentido, Ormad y col., (2008) demostraron la eliminación de numerosos productos fitosanitarios en plantas depuradoras españolas mediante sistemas de coagulación-floculación con sulfato de aluminio (40 mg/L). Entre los productos fitosanitarios estudiados se encuentran algunos de los producidos por la empresa de origen del agua residual, tales como isoproturón, clorpirifos, dimetoato, terbutilazina y metolacoloro.

También se ha analizado el contenido de hierro mediante ICP-AES en el líquido clarificado tras el tratamiento físico-químico, con el fin de determinar la eficacia de su separación resultando en valores diferentes pero cercanos para ambos lotes. En el caso del lote 1, se ha obtenido una concentración de hierro de 60 mg/L, mientras que para el lote 2, donde la decantabilidad de los sólidos resultó peor, se obtuvo una concentración de 84 mg/L. La diferencia entre ambos valores también puede deberse al pH final del efluente tratado de ambos lotes, siendo superior en el caso del lote 1 (2,9) que en el caso del lote 2 (2,7). Un mayor pH provoca el



desplazamiento de los equilibrios de hidrólisis de las especies de hierro a especies polinucleares de mayor tamaño e incluso precipitados amorfos de óxido de hierro o goetita más fácilmente decantables (Langmuir, 1997).

La conductividad experimentó una disminución en ambos lotes. Este parámetro no se encontraba en un principio por encima de los límites legislativos situados en  $7.500 \mu\text{S}/\text{cm}^2$ , sin embargo, el tratamiento físico-químico ha permitido reducir la conductividad en ambos lotes. En el caso del lote 1, el descenso producido es de  $5.370$  a  $2.846 \mu\text{S}/\text{cm}^2$ , mientras que en el caso del lote 2, fue de  $5.510$  a  $3.857 \mu\text{S}/\text{cm}^2$ .

Los sulfatos de las muestras acuosas de ambos lotes, si bien sus concentraciones iniciales se encuentran por debajo de los valores de vertido marcados por la legislación ( $1.000 \text{ mg}/\text{L}$ , Decreto 57/2005) también experimentaron una importante disminución. En el caso del lote 1, la concentración disminuyó de  $157$  a  $15 \text{ mg}/\text{L}$ , mientras que en el caso del lote 2, la concentración disminuyó de  $87$  a valores inferiores al límite de detección del método empleado.

### **5.1.3. Tratamientos finales de afino**

Los resultados de caracterización de los efluentes tratados de ambos lotes del agua agroquímica con un tratamiento físico-químico de coagulación-floculación indican parámetros todavía por encima de los límites de vertido de las aguas residuales industriales según el Decreto 57/2005 de la Comunidad de Madrid. Por este motivo, se plantean diferentes tipos de tratamiento posterior en base a la caracterización de los efluentes tratados.

En el caso del lote 1 se propondrá un sistema avanzado de oxidación catalítica tipo Fenton. Este tipo de tratamiento resulta muy efectivo para la degradación de la carga orgánica mediante la formación de radicales oxidantes a partir de la descomposición catalítica de peróxido de hidrógeno con especies de hierro en medio ácido (pH comprendido entre 2 y 4; (Tekin y col., 2006)). La carga orgánica del agua residual a tratar determina la cantidad de peróxido de hidrógeno necesaria para el proceso. En el caso del efluente tratado del lote 1, la menor concentración de COT y DQO ( $956 \text{ mg}/\text{L}$  y  $2.850 \text{ mg}/\text{L}$ , respectivamente), así como la presencia de

especies de hierro disueltas (60 mg/L) y un pH ácido (2,9), conduciría a un consumo moderado de peróxido de hidrógeno para que se produzca la degradación principalmente de la materia orgánica mediante el proceso de oxidación avanzada.

Por otra parte, las concentraciones mayores de COT y DQO del efluente tratado del lote 2 (3.000 mg/L y 12.600 mg/L, respectivamente) limitan en cierta medida la viabilidad del proceso de oxidación avanzada tipo Fenton, debido a que requeriría una mayor cantidad de peróxido de hidrógeno que encarecería sustancialmente el proceso de tratamiento. Esta mayor carga orgánica junto con los valores de biodegradabilidad (63%), toxicidad (3%) e inhibición (< 0,01%) hacen pensar que un tratamiento biológico puede ser una alternativa viable técnica y económicamente. Debido a que la biodegradabilidad del efluente no es total según el test respirométrico, se planteará un sistema de tratamiento biológico secuencial por cargas (Sequencing Batch Reactor, SBR) que permite una mejor adecuación del cultivo biológico a cargas con sustancias no biodegradables, tóxicas o inhibitorias al trabajar por cargas y proporcionar un determinado grado de dilución en el biorreactor en cada carga (Puyol y col., 2015).

### **5.1.3.1. Tratamiento avanzado de oxidación Fenton del lote 1**

Como se ha comentado previamente, la elección del proceso avanzado de oxidación tipo Fenton en el caso del efluente tratado del lote 1 se debe a diferentes factores como la presencia de especies de hierro disueltas (60 mg/L), un pH ácido (2,9) y una carga de materia orgánica en el efluente no muy elevada (956 mg/L de COT) que permite un consumo de peróxido de hidrógeno como oxidante moderado.

#### **a) Influencia de la temperatura de operación**

La eficacia del proceso avanzado de oxidación tipo Fenton se ha evaluado a diferentes temperaturas de operación (50°C, 70°C y 90°C), manteniendo constantes el resto de condiciones de reacción, algunas de ellas impuestas por las características del efluente como la concentración de hierro disuelto (60 mg/L) y el pH (2,9), y otras fijadas en base a estudios previos (Melero y col., 2009) como la concentración de peróxido de

hidrógeno (cantidad estequiométrica). La cantidad estequiométrica se corresponde con la concentración necesaria teóricamente para mineralizar todo el carbono orgánico total en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O según la estequiometría de la ecuación 5.8. En el caso particular del efluente del lote 1 del agua residual agroquímica, la relación másica de peróxido requerida es de 5,7 gramos de peróxido de hidrógeno por gramo de carbono orgánico total inicial. Los ensayos se realizaron en un reactor discontinuo tipo autoclave presurizado a 3 bares descrito en el apartado experimental de la presente memoria de investigación.



En la Figura 5-8 se muestran los resultados de la reducción de COT ( $X_{COT}$ ) y de peróxido de hidrógeno ( $X_{H_2O_2}$ ) de los ensayos realizados con adición de peróxido de hidrógeno (ensayos Fenton) y de reducción de COT ( $X_{COT}$ ) sin adición de peróxido de hidrógeno (ensayos de blancos térmicos).

Como se puede observar en la Figura 5-8 el aumento de la temperatura produce una mayor reducción de COT. El ensayo Fenton a 90°C alcanzó una reducción del 37% en apenas 30 minutos para mantenerse prácticamente constante hasta 180 minutos. Se debe destacar que en los primeros 30 minutos se agotó el peróxido de hidrógeno adicionado inicialmente. En el caso del ensayo Fenton a 70°C la reducción de COT disminuyó al 29% con un incremento más gradual durante las 3 horas de reacción al igual que la conversión del oxidante con conversión total tras las 3 horas de reacción. Para el ensayo Fenton a 50°C la reducción de COT descendió al 18% y al cabo de 3 horas de reacción se alcanzó sólo un 61% de conversión del oxidante. En términos cinéticos, el incremento de la temperatura también provoca un incremento de las velocidades de eliminación de COT de 3,7 mg COT/min a 50°C, pasando por 3,8 mg COT/min a 70°C hasta 11,5 mg COT/min a 90°C. Este aumento tan significativo a 90°C se debe a la mayor reducción alcanzada del 35%, en tan sólo 30 minutos.

No obstante, las conversiones de COT alcanzadas para las tres temperaturas se consideran bajas, poniendo de manifiesto una carga orgánica del efluente residual después del tratamiento físico-químico bastante refractaria a la oxidación. Las posibles causas podrían ser la

presencia de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, cuya resistencia a la eliminación mediante procesos avanzados de oxidación ya ha sido constatada (Kavitha y Palanivelu, 2004; Boye y col., 2006; Fontecha-Cámara y col., 2016; Villota y col., 2016; Shen y col., 2016), o quizás la presencia de carbonatos, bicarbonatos y/o alcoholes como sumideros de los radicales formados, reduciendo así la eficiencia del proceso (Özbelgue y Erol, 2009; Siegrist y col., 2011). No obstante, se debe destacar que la eficacia de los ensayos Fenton es superior a los ensayos blancos térmicos realizados a las mismas temperaturas, con reducciones de COT para estos últimos ensayos de tan solo el 16%, 14% y 11% para 90°C, 70°C y 50°C, respectivamente.

Como se ha demostrado, la temperatura de reacción es una variable crítica en la capacidad de tratamiento del proceso avanzado de oxidación tipo Fenton. Además, la temperatura ha provocado un incremento notable de la cinética de la eliminación de COT debido a la influencia que presenta en las reacciones redox de producción de radicales a partir de la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno con las especies de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  (Khamaruddin y col., 2011). Sin embargo, la temperatura también promueve la descomposición térmica del peróxido de hidrógeno a oxígeno y agua, sin dar lugar a la producción de radicales hidroxilos y provocando una menor eficacia del oxidante (Santos y col., 2007). Por este motivo, no se ensayaron temperaturas superiores a 90°C debido a la descomposición ineficaz del peróxido de hidrógeno. Así, Zazo y col., (2011) han demostrado un máximo de eliminación de COT del 80% a 90°C en el tratamiento disoluciones acuosas de fenol como contaminante modelo. Por otra parte, también se han encontrado otros estudios en donde la temperatura óptima a la que se han alcanzado los mejores resultados en términos de mineralización se encuentran a temperaturas más altas o más bajas. Muñoz y col., (2014) encontraron que un incremento de la temperatura desde 50°C hasta 120°C provoca un incremento de la reducción de COT para un agua residual de un aserradero. Asimismo, Pliego y col., (2012) obtuvieron los mejores resultados de mineralización para el caso de un agua residual de la industria cosmética con el incremento de temperatura, alcanzando el óptimo a 120°C. Xu y col., (2009) también encontraron un efecto positivo en el incremento de la mineralización al aumentar la temperatura al tratar un agua residual de la industria textil, sólo que en este caso el óptimo se encontró a 55°C.

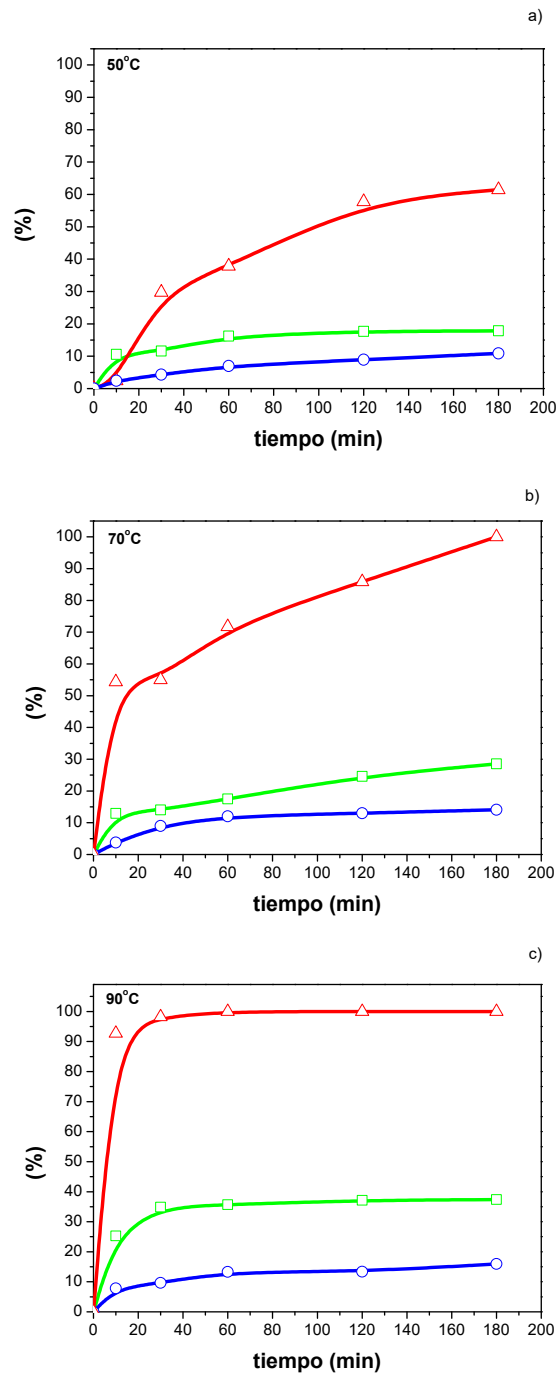


Figura 5-8. Reducción de COT y de peróxido de hidrógeno (%) para los experimentos de oxidación tipo Fenton homogéneo. a) 50°C; b) 70°C; c) 90°C. ○ : Blanco térmico ( $X_{\text{COT}}$ ); □ :  $X_{\text{COT}}$ ; Δ :  $X_{\text{H}_2\text{O}_2}$ .

## b) Evaluación de la combinación del tratamiento físico-químico y Fenton avanzado de oxidación

A la muestra resultante del ensayo Fenton a 90°C tras 180 minutos de reacción también se analizaron otros parámetros adicionales al COT. En la Tabla 5-5 se muestran principalmente los parámetros de caracterización que no cumplen la legislación tras el tratamiento físico-químico y que se mostraron en la Tabla 5-4. El resto de parámetros legislados no se incluyen al no sufrir cambios significativos tras el ensayo avanzado de oxidación tipo Fenton.

**Tabla 5-5. Caracterización de las muestras del lote 1 del agua agroquímica tras ensayos de tratamiento físico-químico y oxidación avanzada Fenton.**

Parámetros	Efluente residual original	Efluente tras ensayo físico-químico	Efluente tras ensayo de oxidación Fenton	Legislación (Decreto 57/2005)
<b>DQO (mg/L)</b>	24870 ± 3672	2850 ± 151 (88,5)*	1394 ± 63 (94)*	1750
<b>COT (mg/L)</b>	5116 ± 6	956 ± 10 (81)*	622 ± 31 (88)*	-
<b>NT (mg/L)</b>	520 ± 54	144 ± 15 (72)*	92 ± 11 (82)*	125
<b>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, mg/L</b>	6 ± 1	5 ± 1	< 0,01	-
<b>Biodeg. (%)</b>	15 ± 3	53 ± 7	88,3 ± 2,5	-
<b>Toxicid. (%)</b>	11 ± 6	1,7 ± 0,3	< 0,01	-
<b>Inhib. (%)</b>	34 ± 6	0,04 ± 0,01	< 0,01	-

(\*) Entre paréntesis los porcentajes de degradación globales tras tratamiento físico-químico y tratamiento físico-químico + oxidación avanzada Fenton.

Los resultados obtenidos muestran la eficacia del tratamiento conjunto de coagulación-floculación y avanzado de oxidación tipo Fenton para el agua residual agroquímica del lote 1. Como se puede observar en la Tabla 5-5, el agua residual ha sufrido una importante disminución en cuanto a su carga orgánica que en términos de DQO llega a un 94%, y en términos de COT alcanza el 88%, siendo los valores finales de ambos parámetros de 1.394 mg O<sub>2</sub>/L y 622 mg/L respectivamente. En este sentido, es importante destacar que se alcanzan los valores de vertido para el agua residual industrial en la Comunidad de Madrid (Decreto 57/2005).

Asimismo, el tratamiento alcanza una eliminación global de nitrógeno total de un 82%, obteniéndose un valor final para este parámetro de 94 mg/L, encontrándose asimismo por debajo de los límites legales de

vertido fijados por la legislación de la Comunidad de Madrid que se sitúa en 125 mg/L. Este valor supone una eliminación adicional de nitrógeno del 10% respecto a la fracción total eliminada en el tratamiento físico-químico. La eliminación de la fracción nitrogenada orgánica, que es la mayoritaria en este efluente industrial, mediante tratamientos Fenton fue propuesta por Maletzky y Bauer (1998) mediante la degradación a amonio y trazas de nitrato. El amonio puede ser oxidado posteriormente a nitrógeno gas y nitratos como demostraron Porto Dantas y col., (2003), los cuales reportaron una eliminación de un 80% del amonio presente en un agua industrial de una curtiduría mediante el proceso Fenton utilizando una concentración superior a 5 g/L de peróxido de hidrógeno.

De los resultados del test respirométrico del agua tratada mediante el ensayo de oxidación avanzada Fenton también se comprobó un incremento importante de biodegradabilidad hasta un 88%, así como una reducción de la toxicidad y carácter inhibitorio de la muestra tratada hasta valores inferiores a los límites de detección de la técnica (< 0,01%).

### **5.1.3.2. Tratamiento biológico secuencial del lote 2**

Como se ha comentado previamente, el incremento de biodegradabilidad (63%) y la reducción de la toxicidad y carácter inhibitorio hasta valores prácticamente despreciables, así como la elevada carga orgánica remanente (3.000 mg/L de COT; 12.600 mg/L de DQO) tras el tratamiento físico-químico de coagulación-floculación del lote 2 del agua residual agroquímica, ha motivado el estudio del tratamiento biológico como una alternativa viable para el tratamiento final de afino. Dentro de las tecnologías de tratamiento biológico los biorreactores que operan mediante etapas secuenciales de carga y descarga (llamado habitualmente SBR de sus siglas anglosajonas "Sequencing Batch Reactor") permiten una mejor adaptación a cargas con una biodegradabilidad limitada o sustratos tóxicos (Puyol y col., 2015). Además, este tipo de tratamiento biológico secuencial tiene la ventaja de no requerir un decantador para la separación del fango en una unidad independiente, al realizarse tanto la etapa de tratamiento como la de separación en el mismo biorreactor.

Inicialmente, el biorreactor se puso en marcha mediante inoculación con un fango procedente del tratamiento biológico aerobio de una planta

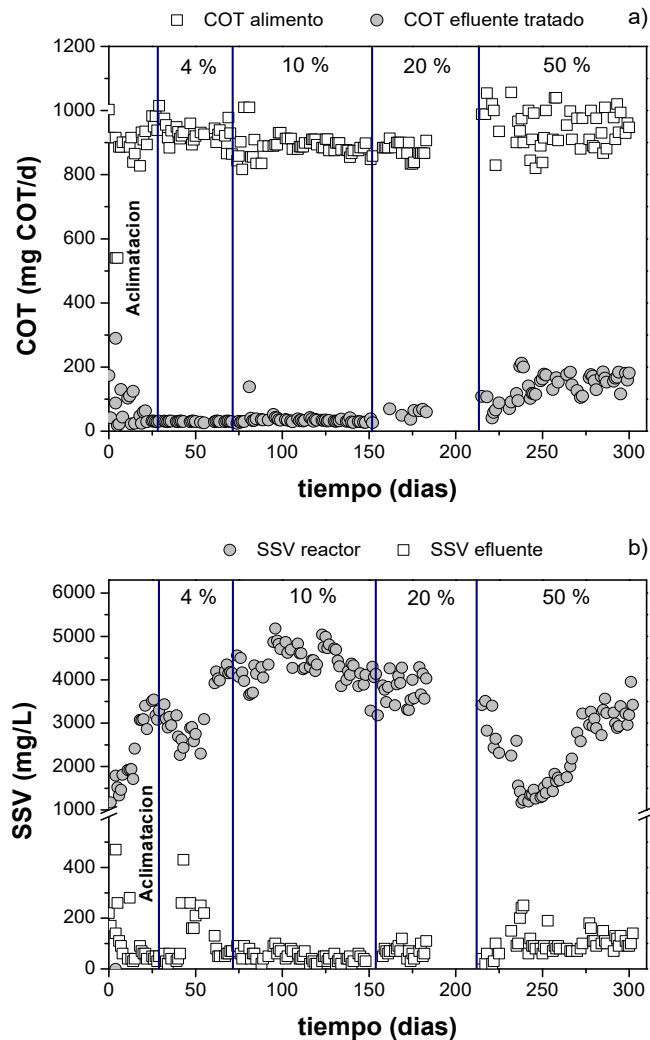
tratamiento de aguas residuales de Móstoles-El Soto (Madrid). Durante un periodo inicial de aclimatación de 25 días aproximadamente, se alimentó un agua residual sintética cuya composición simula las características de un agua residual urbana real en términos de carbono, nitrógeno, fósforo, y micro-macronutrientes (Carrera y col., 2001). La carga alimentada fue de 1.000 mg/d de COT (2.600 mg O<sub>2</sub>/d de DQO) con una relación másica de C:N:P de 37,5:3:1, ajustándose el modo de operación a un tiempo de residencia hidráulico y celular de un día y 20 días, respectivamente. El objetivo de este periodo fue la aclimatación de la biomasa a las condiciones de operación fijadas con un agua residual simulada.

Tras la etapa de aclimatación, se comenzó a alimentar el agua residual agroquímica pre-tratada del lote 2 mezclada con el agua residual sintética. La proporción de agua residual agroquímica pre-tratada en el alimento se incrementó para aportar porcentajes del 4%, 10%, 20% y 50% de la carga de COT total en el alimento (500 mg/L COT). Los tiempos de residencia hidráulico y celular se mantuvieron en 1 y 20 días respectivamente. El cambio de alimentación se estableció, de manera aproximada, cada 60 días correspondiéndose a tres veces el tiempo de residencia celular.

### **a) Eficacia del tratamiento biológico secuencial**

La Figura 5-9 (a) y (b) muestra la carga de COT del alimento y el efluente (mg COT/d) del biorreactor secuencial, así como la concentración de sólidos en suspensión volátiles (SSV) en el reactor y en el efluente para las diferentes etapas del tratamiento del agua agroquímica. Como se puede observar en la Figura 5-9 (a), durante las etapas con una alimentación de la carga de COT del 4% y 10% del agua residual agroquímica pre-tratada, se alcanzaron eliminaciones de COT del  $95 \pm 4\%$ . En la siguiente etapa del 20% de carga, se observó una ligera disminución al  $92 \pm 7\%$ . Finalmente, con el incremento de la carga de COT del agua agroquímica a un 50% en el alimento se observó una disminución significativa hasta valores medios del  $85 \pm 13\%$ .





**Figura 5-9. Evolución de la carga de (a) COT y (b) SSV durante las diferentes etapas de alimentación del agua residual agroquímica pre-tratada del lote 2.**

La menor reducción de COT que se produce a medida que aumenta la carga de COT procedente del agua residual agroquímica pre-tratada en el alimento, podría estar relacionada con la fracción de COT menos biodegradable presente en el efluente (Massot y col., 2012; Moreira y col., 2012). Este hecho demuestra la importancia del pre-tratamiento físico-químico que permite aumentar la biodegradabilidad del agua residual (Vilar y col., 2012).

Por otro lado, en la Figura 5-9 (b) se muestra la evolución de la concentración de sólidos en suspensión volátiles (SSV) como parámetro indicativo de la concentración de biomasa en el biorreactor y en el efluente tras la etapa de decantación. Como se puede observar, la biomasa del reactor aumentó durante la etapa de aclimatación hasta alcanzar una concentración de SSV de aproximadamente  $3.200 \pm 626$  mg/L. Posteriormente, durante las primeras etapas de la alimentación del agua residual agroquímica pre-tratada con una carga del 4% y el 10% se incrementó la concentración de SSV hasta valores de  $4.400 \pm 391$  mg/L. Durante la carga de un 20% del COT del agua residual agroquímica, la concentración de SSV disminuyó ligeramente manteniéndose en un valor de  $3.800 \pm 344$  mg/L. Sin embargo, cuando se incrementó la carga de COT del agua agroquímica pre-tratada al 50% , se observó una drástica disminución de la concentración de SSV en el reactor hasta  $1.300 \pm 160$  mg/L después de aproximadamente 30 días de esta etapa. Este descenso de la concentración de SSV pone de manifiesto una reducción importante del crecimiento de la biomasa. No obstante, tras ese periodo inicial, la concentración de SSV se recuperó alcanzando un valor de  $3.200 \pm 292$  mg/L después de aproximadamente 60 días más de operación. Dicha recuperación probablemente pueda atribuirse a la renovación y adaptación de la biomasa del reactor a un incremento umbral de la carga no biodegradable del agua agroquímica pre-tratada, que no se había observado hasta incluir en el alimento un 50% de carga orgánica procedente de dicha agua residual.

Se debe destacar también que el descenso inicial de la concentración de SSV durante la última etapa con una carga de COT del 50% del agua agroquímica pre-tratada, coincide con una disminución de la reducción de COT del  $90 \pm 9\%$  al  $85 \pm 13\%$ . Tras ese periodo inicial, la reducción de COT no experimentó ya variaciones significativas hasta el final de los 90 días de operación, a pesar de la recuperación de la concentración de SSV hasta  $3.200 \pm 292$  mg/L.

Por último, se debe mencionar que el fango de la última etapa con una carga de COT del 50% del agua agroquímica pre-tratada mostró peores propiedades de decantación una vez estabilizada la concentración de SSV en  $3.200 \pm 292$  mg/L (aproximadamente 275 días de operación, 65 días de la etapa con una carga del 50% de COT del agua residual agroquímica). A

partir de ese momento, las concentraciones de SSV en el efluente tratado se situaron en valores en torno a  $110 \pm 23$  mg/L, alcanzando en algunos casos valores de hasta 140 mg/L como se observa en la Figura 5-9 (b). Esto se contrapone a los valores observados en la etapa previa del 20%, con un valor medio de  $69 \pm 23$  mg/L y máximos puntuales de 120 mg/L. Por tanto, se debe destacar el efecto que posee también el incremento de la carga de COT, del agua residual agroquímica pre-tratada en la alimentación, que llegando a cierta concentración, provoca una disgregación flocular que dificulta la decantación del fango, al no contar con las características adecuadas para su sedimentación (Ricart y col., 2010; Chen y Jiang 2011; Mizzouri y Shaaban, 2013; Chonova y col., 2016).

### **b) Modelización y estimación de parámetros**

En este apartado se evalúa la variación de los parámetros de los procesos biológicos de crecimiento de la biomasa heterótrofa a partir del carbono orgánico total y el oxígeno disueltos en el agua siguiendo el modelo descrito en el apartado 7.2. del anexo de la presente memoria. En este caso, el nitrógeno no se considera como sustrato para el crecimiento de la biomasa al no ser limitante, ya que se administra a través del agua sintética que se utiliza como mezcla del agua agroquímica pre-tratada y en una proporción que se ajusta a la necesaria para el crecimiento de la biomasa según la relación COT/N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de 37,5:3 (Carrera y col., 2001). Los valores de la constante de saturación de sustrato de carbono ( $K_C$ ) y de oxígeno ( $K_O$ ) se tomaron de datos bibliográficos para microorganismos heterótrofos (20 mg/L y 0,2 mg/L, respectivamente; Mulas, 2006).

Los parámetros estimados fueron el rendimiento de biomasa ( $Y_C$ ), la tasa máxima de crecimiento específico de la biomasa ( $\mu_{max}$ ) y el coeficiente de muerte celular ( $b_h$ ) para cada uno de los ciclos experimentales según la carga de COT del agua agroquímica pre-tratada incorporada en el alimento. Los valores de los parámetros obtenidos en este ajuste se pueden observar en la Tabla 5-6.

Todos los valores obtenidos para los parámetros  $\mu_{max}$  (0,6-13,2/d) y  $b_h$  (0,05-1,60/d) del ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto son similares a los obtenidos en procesos de fangos activos de plantas de tratamiento de aguas residuales (Henze y col., 2000; Mulas, 2006). Si se

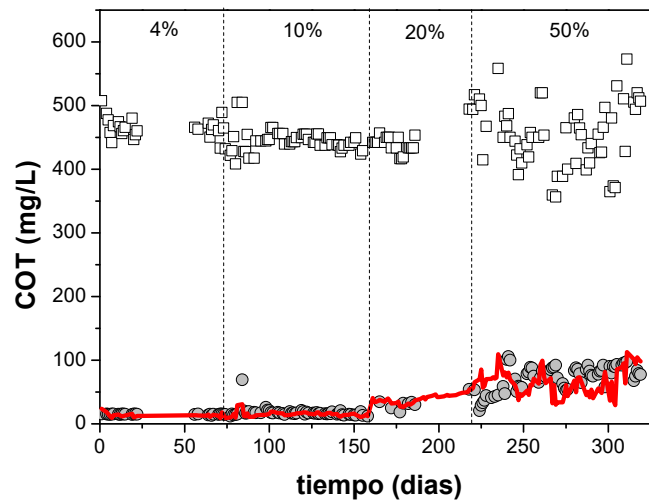
compara con estudios de otros tipos de aguas residuales, los valores de  $\mu_{max}$  son inferiores a los del tratamiento de agua residual alimentaria (2,28/d; Xu y col., 2006), o de aceite de palma (0,82/d; Damayanti y col., 2010 y 1,14/d; Lim y Vadivelu, 2014) debido a una mayor biodegradabilidad de los efluentes en cuestión. Asimismo, los valores de  $b_h$  en esos mismos estudios son muy variables encontrándose desde 0,03/d hasta 0,60/d, rango en el que se encuentran los valores obtenidos en esta investigación.

**Tabla 5-6. Valores para los parámetros calculados del modelo.**

Parámetro	Descripción	Valor			
		% COT agua pre-tratada			
		4%	10%	20%	50%
$Y_c$	Rendimiento crecimiento biomasa (g biomasa/g COT)	0,59 ± 0,02	0,59 ± 0,02	0,56 ± 0,01	0,50 ± 0,02
$\mu_{max}$	Tasa máxima de crecimiento específico (1/d)	0,43 ± 0,01	0,42 ± 0,01	0,38 ± 0,02	0,32 ± 0,03
$b_h$	Coefficiente de muerte celular (1/d)	0,10 ± 0,01	0,10 ± 0,02	0,10 ± 0,01	0,14 ± 0,02

El rendimiento de biomasa,  $Y_c$ , varía a lo largo de todas las fases experimentales mostrando su máximo valor (0,59 g biomasa/g COT) durante las etapas en las que se alimenta un 4% y un 10% de la carga total de COT del alimento a partir del agua agroquímica pre-tratada. A partir de esta etapa, el rendimiento de producción de biomasa disminuye alcanzando un valor de 0,5 g biomasa/g COT en la etapa con una carga del COT del agua agroquímica del 50%. En el parámetro de la tasa máxima de crecimiento específico ( $\mu_{max}$ ), se observa una tendencia similar y decreciente a medida que se incrementa el porcentaje de la carga de COT del agua residual pre-tratada en el alimento. Esta disminución se encuentra entre 0,43/d y 0,32/d para las cargas de COT del 4% y 50% de agua residual pre-tratada en el alimento, respectivamente. Estos resultados indican que a medida que se incrementa la cantidad de COT procedente del agua pre-tratada, tanto el rendimiento de producción de biomasa como la velocidad de crecimiento de la biomasa disminuyen. En el caso de la muerte celular ( $b_h$ ), los cambios no fueron tan significativos, solo observándose un ligero aumento (de 0,10/d a 0,14/d), cuando se pasó del 20% al 50% de la carga de COT del agua agroquímica pre-tratada.

En la Figura 5-10 se muestra el ajuste de los datos obtenidos por el modelo a los datos experimentales de COT a lo largo de todo el proceso experimental.



**Figura 5-10. Comparación de los datos experimentales y el ajuste del modelo durante todo el funcionamiento del SBR. COT: □ : Alimento; ● : Efluente. La línea indica los valores predichos por el modelo.**

Como se puede observar, el modelo ajusta de manera adecuada a las concentraciones de COT de salida de los diferentes ciclos con un alimento constituido por una carga de COT del agua residual agroquímica pre-tratada de 4%, 10%, 20% y 50%. Se debe destacar que el modelo propuesto se ajusta adecuadamente a la eliminación de COT durante 300 días, en donde se efectuó un incremento de la carga de un agua residual agroquímica previamente tratada mediante un proceso de físico-químico de coagulación-floculación.

### **c) Calidad del fango biológico**

Paralelamente a la experimentación se caracterizó el fango del tratamiento biológico secuencial mediante dos índices. El primero de ellos denominado simplemente como Índice de Fangos (IF) según la metodología descrita por Jiménez y col., (2001), evalúa el estado flocular del fango mediante parámetros macroscópicos (abundancia de flóculos en suspensión, sedimentabilidad, turbidez y olor) y microscópicos (forma, tamaño, estructura, textura, cobertura y diversidad de protozoos). El segundo de ellos, denominado como Índice Biótico de Fangos (IBF) según la metodología descrita por Madoni (1994), es un índice que evalúa la calidad del fango atendiendo a la presencia de diferentes especies de protozoos dominantes y su abundancia.

La caracterización del fango se realizó durante las etapas de tratamiento con cargas de COT del agua residual agroquímica pre-tratada del 20% y 50%. Dentro de esas etapas se caracterizaron dos muestras a tiempos de operación de 20 días y 60 días, correspondientes aproximadamente a 1 y 3 veces el tiempo de residencia celular del tratamiento biológico. De este modo las cuatro muestras analizadas se denominaron SBR20%\_20d, SBR20%\_60d, SBR50%\_20d y SBR50%\_60d. Para cada una, se analizó el efecto del incremento de la carga orgánica del agua residual agroquímica sobre la caracterización del fango en las dos etapas de mayor carga.

#### **c.1) Índice de Fangos según metodología de Jiménez y col., (2001)**

Los resultados de la caracterización de las muestras de fango seleccionadas se muestran en la Tabla 5-7. Los valores globales del IF muestran una buena estabilidad flocular del fango de la etapa con una carga del 20% de COT procedente del agua residual pre-tratada. Además, de las dos muestras de fango analizadas a 20 y 60 días dentro de esa etapa se puede determinar que no hay cambios significativos en sus macro y micro-características. Las muestras de fango SBR20%\_20d y SBR20%\_60d se caracterizaron por una buena sedimentabilidad sin excesiva presencia de microflóculos en suspensión, lo que indica una baja disgregación. Este

aspecto se corrobora con la baja concentración de SSV del líquido clarificado tras la etapa de sedimentación en el biorreactor secuencial (Figura 5-9 (b));  $65 \pm 23$  mg/L. La turbidez del fango también mostró un valor óptimo inferior a 15 UNT así como un olor sin signos de septicidad.

En cuanto a las características microscópicas, los flóculos presentaron una forma alargada, con un tamaño medio mayor de 150  $\mu\text{m}$ , una estructura compacta, y una cobertura elevada para los dos tiempos de la etapa estudiada. Asimismo, no se observaron filamentosas en flóculos ni en disolución. La Figura 5-11 muestra el aspecto de los flóculos de las muestras de fango durante el período con una carga del 20% de COT del agua residual pre-tratada. Por último, el número de especies de protozoos durante esta etapa aumentó con el tiempo, siendo inferior a cuatro especies por litro para el fango de 20 días (SBR20%\_20d), y por encima de cuatro para el fango de 60 días (SBR20%\_60d). A pesar de este último dato de microdiversidad, el fango se puede clasificar como "bueno" debido a su buena calidad y aspecto durante ambos períodos, con un valor final igual de 78 en el caso del comienzo de la integración con el 20% de COT del agua residual pre-tratada, y de 85 al finalizar este período (Tabla 5-7).

Cuando se incrementó la carga de COT del agua agroquímica pre-tratada al 50% se observaron cambios significativos en los parámetros microscópicos. Estos cambios se dieron tanto en la muestra inicial de ese período de 20 días (SBR50%\_20d) con respecto a la muestra de la etapa previa con una carga de COT del 20% del agua residual agroquímica (SBR20%\_60d), como con respecto a la muestra de esa misma etapa a 60 días (SBR50%\_60d).

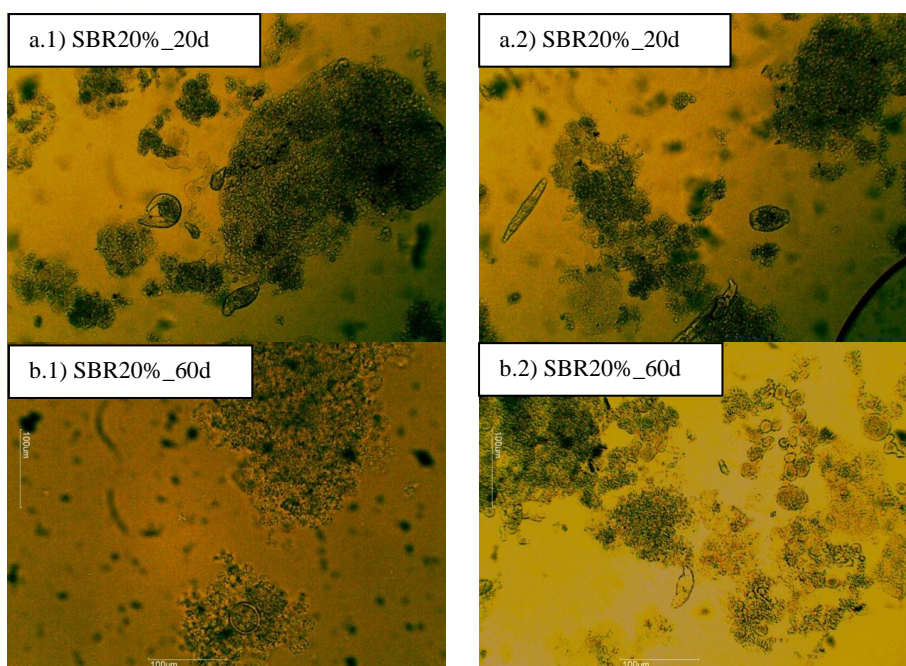
**Tabla 5-7. Caracterización según metodología del Índice de Fangos (IF) de Jiménez y col., (2001) para los fangos del tratamiento biológico secuencial SBR con una carga de COT del agua agroquímica pre-tratada en el alimento del 20 y 50%.**

Período	SBR20% 20d	SBR20% 60d	SBR50% 20d	SBR50% 60d	Descripción puntuación	
<b>Características macroscópicas</b>	<b>Valor</b>					
Turbidez <sup>a</sup>	9	9	4,5	4,5	Alta (visibilidad muy baja a través de la probeta; > 40 UNT)	0
					Media (situación intermedia; 40-15 UNT)	4,5
					Baja (visibilidad muy clara a través de la probeta; < 15 UNT)	9
Flóculos en suspensión <sup>b</sup>	9	9	9	9	Alta (abundancia de microfóculos)	0
					Media (presencia de microfóculos)	4,5
					Baja (prácticamente ausencia de microfóculos)	9
Sedimentabilidad <sup>c</sup>	9	9	9	9	Alta (la mayor parte del fango decanta a los 10 min. y fango compactado)	9
					Media (la mayor parte del fango decanta a los 0-20 min., ligero esponjamiento)	4,5
					Baja (la mayor parte del fango decanta a los 20 min., claro esponjamiento)	0
Olor <sup>d</sup>	3	3	0	3	Correcto	3
					Incorrecto (situaciones de septicidad y presencia de vertidos)	0
<b>Características microscópicas</b>	<b>Valor</b>					
Forma <sup>e</sup>	4	4	0	4	Regular (forma redondeada)	4
					Irregular (otra forma)	0
Tamaño <sup>f</sup>	7	7	0	0	Grande (> 500 µm)	4
					Media (entre 150 y 500 µm)	7
					Pequeño (< 150 µm)	0
Estructura <sup>g</sup>	9	9	0	9	Compacto (no existen huecos en la estructura interna del floculo)	18
					Media (se detectan algunos huecos)	9
					Abierta (bastantes huecos que rompen la unidad interna)	0
Textura <sup>h</sup>	4	4	0	4	Fuerte (ausencia de disgregación flocular)	4
					Débil (presencia de disgregación flocular)	0
Cobertura <sup>i</sup>	7	7	7	7	< 10%	0
					10-50 %	7
					> 50%	3,5
Filamentosas en flóculos <sup>j</sup>	14	14	14	14	> 20	0
					5-20	7
					< 5	14
Filamentosas en disolución <sup>k</sup>	3	3	0	0	Alta (presencia de filamentos libres en espacio interflocular)	0
					Baja (ausencia de filamentos libres en espacio interflocular)	3
Diversidad de protozoos <sup>l</sup>	0	7	0	7	Más de 7 especies	13
					De 4 a 7 especies	7
					Menos de 4 especies	0
<b>Valor final IF</b>	<b>78</b>	<b>85</b>	<b>43,5</b>	<b>70,5</b>		
	<b>Bueno</b>	<b>Óptimo</b>	<b>Regular</b>	<b>Bueno</b>		

a) Turbidímetro. b) Visual (IVF<sub>30</sub>). c) IVF<sub>30</sub>. d) Sensorial. e, f, g, h, i, j, k, l) A través de microscopía óptica a 10x.

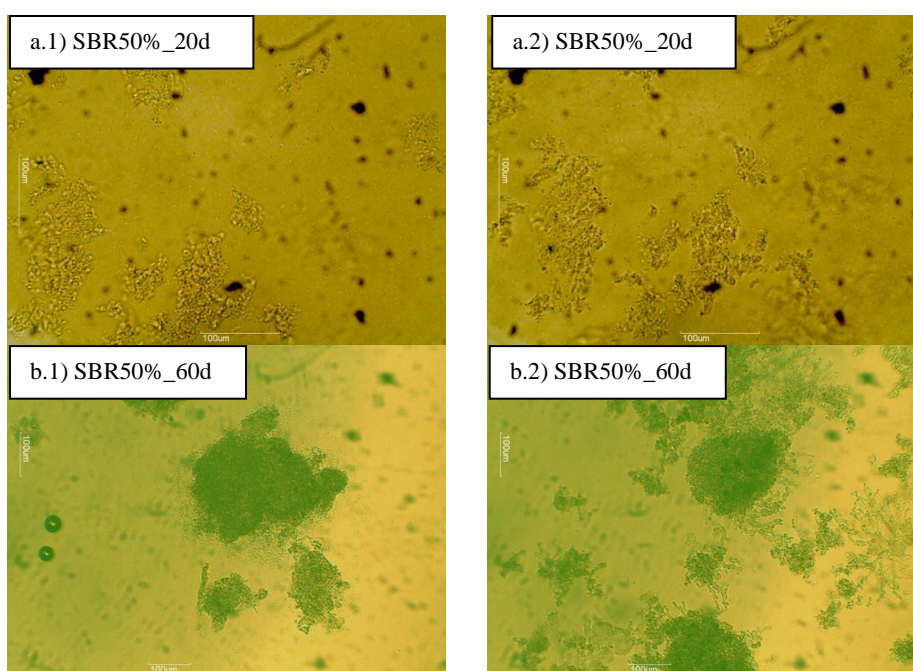


Respecto a la comparativa de las muestras SBR20%\_60d y SBR50%\_20d, se observó que los parámetros macroscópicos apenas son alterados, mostrando buenas propiedades de sedimentación y sin una excesiva presencia de microflóculos en suspensión. No obstante, la turbidez media ascendió a 35 UNT, superior a la de períodos anteriores, denotando una disgregación de la biomasa, y un olor con signos de septicidad. Por otra parte, las características microscópicas también se vieron afectadas, ya que la forma de los flóculos era bastante irregular y su tamaño se redujo notablemente, por debajo de 150  $\mu\text{m}$ . Asimismo, su estructura se volvió abierta por la disgregación parcial de los mismos (Figura 5-12, (a)). En la Figura 5-12 se muestran las imágenes de microscopía óptica de los fangos de la etapa de tratamiento biológico con un 50% de carga de COT del agua residual agroquímica para los dos períodos de 20 y 60 días estudiados. Finalmente, la diversidad de protozoos fue menor a 4 especies, evidenciando el descenso de su diversidad por el incremento de carga de COT del agua residual agroquímica pre-tratada en el alimento. Con todo ello, el fango es calificado como "regular" con un valor de 43,5, especialmente por sus características microscópicas (Tabla 5-7).



**Figura 5-11. Imágenes de microscopía óptica de las muestras de fango de 20 (a.1 y a.2) y 60 (b.1 y b.2) días de la etapa del tratamiento biológico con un 20% de carga de COT del agua residual agroquímica pre-tratada.**

La caracterización de la muestra de fango tras 60 días de tratamiento con la mayor carga de COT de agua residual agroquímica (SBR50%\_60d), reveló unas características macroscópicas de nuevo aceptables, con buena sedimentabilidad, ausencia de microflóculos en suspensión, una turbidez media menor de 20 UNT y un olor sin signos de septicidad. Respecto a las características microscópicas, se observó una mejora importante, recuperándose una forma más homogénea de los flóculos, si bien el tamaño es todavía inferior a 150  $\mu\text{m}$ , con una estructura más compacta y una cobertura entre 10-50% (Figura 5-12, (b.1 y b.2)). La diversidad de protozoos aumentó de hasta más de 4 especies, confirmando la recuperación de la calidad del fango. La valoración global del fango fue de 70,5 correspondiente a una clasificación de "bueno" (Tabla 5-7), cercano a los valores obtenidos en la etapa previa con un 20% de carga de COT del agua residual agroquímica pre-tratada para las muestras SBR\_20%\_20d y SBR20%\_60d.



**Figura 5-12. Imágenes de microscopía óptica de las muestras de fango de 20 (a.1 y a.2) y 60 (b.1 y b.2) días de la etapa del tratamiento biológico con un 50% de carga de COT del agua residual agroquímica pre-tratada.**

## c.2) Índice Biótico de Fangos

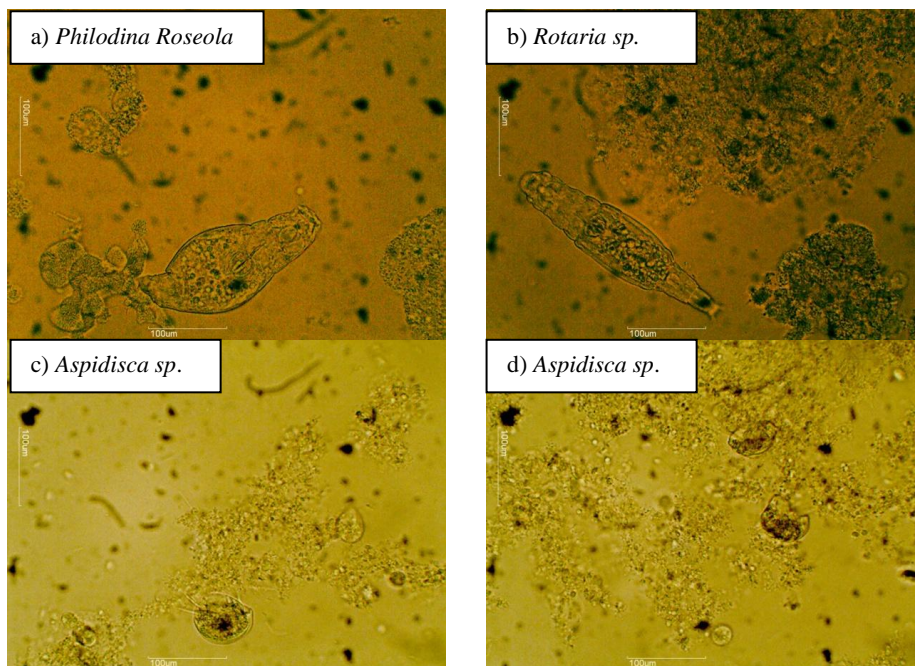
La Tabla 5-8 muestra la caracterización del fango de la etapa de tratamiento biológico con una carga de COT del 20% procedente del agua residual agroquímica pre-tratada para los periodos de 20 y 60 días.

**Tabla 5-8. Caracterización según metodología del Índice Biótico de Fangos (IBF) de Madoni (1994) para las muestras del tratamiento biológico secuencial SBR con una carga de COT del agua agroquímica pre-tratada en el alimento del 20%.**

Grupo	Taxón	SBR20%_20d				SBR20%_60d			
		No, 25µL	No./L	%	%grupo	No, 25µL	No./L	%	%grupo
Ciliados libre nadadores	<i>Litonotus sp.</i>					35	1,40E6	28	28
Ciliados reptantes	<i>Aspidisca spp.</i>	20	8,00E5	27	27	85	3,40E6	67	67
Amebas testáceas	<i>Arcella sp.</i>					1	4,00E4	1	1
Metazoos	<i>Philodina roseola</i>	24	9,60E5	32	73	1	4,00E4	1	4
	<i>Rotaria sp.</i>	30	1,20E6	41		4	1,60E5	3	
	Nematodos					1	4,00E4	1	
<b>Total</b>		74	2,96E6	100	100	127	5,08E6	100	100
<b>No. de taxones</b>		3				6			
<b>Grupo dominante</b>		Ciliados reptantes bacteriófagos				Ciliados reptantes bacteriófagos			
Flagelados	<i>Peranema sp.</i>					90	3,60E6		
<b>IBF</b>		<b>6</b>				<b>6</b>			

Para la muestra de fango correspondiente a 20 días de operación (SBR20%\_20d) se observó la dominancia del grupo de metazoos (73% de la población total evaluada). La Figura 5-13 muestra las especies identificadas para la muestra SBR20%\_20d. En dicha figura pueden observarse los dos taxones identificados, *Philodina roseola* y *Rotaria sp.*, pertenecientes al grupo de los metazoos (Figura 5-13 (a) y (b)). La presencia de metazoos se asocia a sistemas biológicos que operan con un elevado tiempo de residencia celular o una elevada carga orgánica. También se identificó *Aspidisca spp.* dentro del grupo de los protozoos ciliados reptantes (Figura 5-13 (c) y (d)), con una densidad del grupo

menor a  $10^6$  individuos/L. En el caso de los ciliados reptantes, este tipo de microorganismos se encuentran de manera mayoritaria en las estaciones depuradoras que funcionan de manera adecuada, con buenas eliminaciones de DQO, y niveles correctos de oxígeno disuelto. En este caso, la biodiversidad de especies encontrada en el fango puede considerarse aceptable, con tres taxones diferentes que indican una buena aclimatación del sistema a las condiciones de operación, siendo éste un parámetro clave en la determinación del crecimiento en un sistema de tratamiento biológico (Madoni, 1994). Asimismo, se obtiene una elevada densidad de las especies identificadas (valores próximos a  $10^6$  individuos/L en todas ellas), lo que unido a la presencia de ciliados reptantes permite asegurar un buen comportamiento del sistema biológico. Con los datos obtenidos y la metodología de Madoni (1994) para determinar el IBF se clasifica el fango de la muestra SBR20%\_20d con un valor de IBF de 6 que se asocia con un fango estable y buena colonización (Tabla 5-8) (Araújo dos Santos y col., 2014).



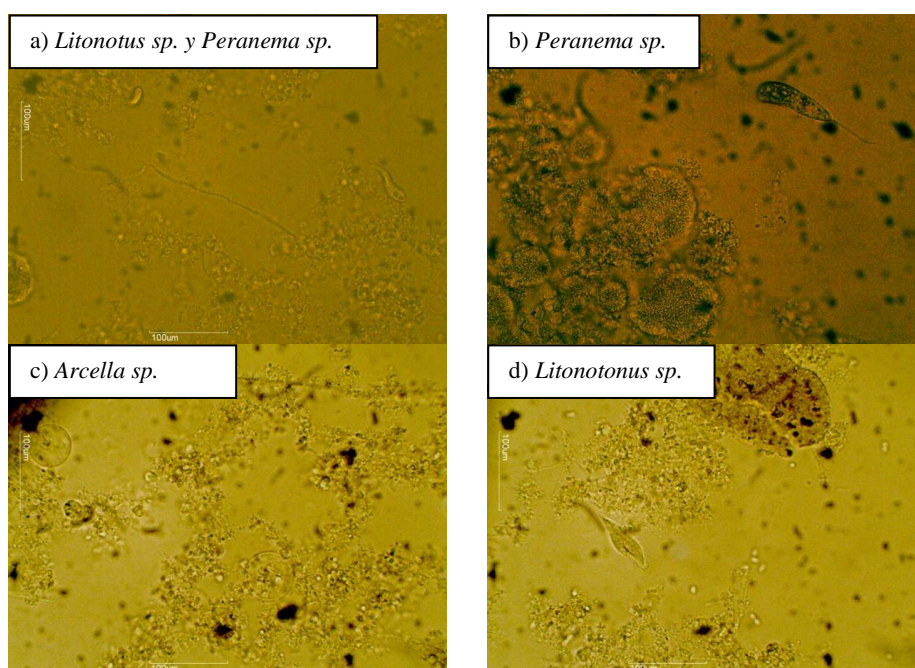
**Figura 5-13. Imágenes de microscopía óptica de la muestra de fango SBR20%\_20d.**

Después de 60 días de operación con una carga de COT del 20% del agua agroquímica pre-tratada en el alimento, la muestra de fango analizada (SBR20%\_60d) mostró un incremento notable de *Aspidisca spp.* del grupo de los ciliados reptantes convirtiéndose en la especie mayoritaria (67%), con una densidad de individuos mayor de  $10^6/L$ . Por otra parte, también se identificaron ciliados libre nadadores (*Litonotus sp.*) con un 28% de abundancia relativa, y otras especies en menor proporción como metazoos (rotíferos y nematodos) y amebas testáceas (*Arcella sp.*). En la Figura 5-14 se muestran a modo de ejemplo algunas de las especies observadas. La presencia de las especies identificadas aseguran un buen funcionamiento del sistema biológico (Madoni y col., 1993; Martín-Cereceda y col., 1996; Zhou y col., 2006; Papadimitrou y col., 2007). Sin embargo, la población de metazoos descendió en comparación con la muestra anterior (SBR20%\_20d). Asimismo, se produce la aparición de protozoos flagelados, en concreto *Peranema sp.*, que pueden indicar la presencia de compuestos tóxicos o poco biodegradables (Madoni, 1994; Salvadó y col., 1995; Martín-Cereceda y col., 1996). No obstante, la buena biodiversidad de protozoos, que se ha incrementado desde 3 hasta 6 taxones, desde los 20 hasta los 60 días, parece indicar una buena aclimatación del fango a la composición del agua alimentada. El valor final del IBF asignado según la caracterización obtenida para la muestra SBR20%\_60d es también de 6, al igual que el de la muestra SBR20%\_20 (Tabla 5-8), poniendo de manifiesto la estabilidad del fango para lograr una buena depuración, así como una buena adaptación a la carga orgánica del agua residual agroquímica pre-tratada introducida en el alimento, como también se pudo deducir de la reducción de COT alcanzada en el efluente tratado (Figura 5-9 (a)) y la concentración de SSV en el biorreactor (Figura 5-9 (b)) durante ese período.

La Tabla 5-9 muestra la caracterización del fango de la etapa de tratamiento biológico con una carga de COT del 50% procedente del agua residual agroquímica pre-tratada para los periodos de 20 y 60 días. La muestra de fango después de 20 días de operación (SBR50%\_20d) mostró una disminución de la población y diversidad de protozoos con un total de 2 taxones. Asimismo, la especie dominante era la *Holophrya sp.* del grupo de los ciliados libre nadadores con un 91% pero con una densidad por debajo de  $10^6$  individuos/L. La otra especie identificada fue la *Arcella sp.* del grupo de las amebas testáceas. En la Figura 5-15 (a) se muestra una microfotografía de la *Holophrya sp.* observada en la muestra SBR50%\_20d.



Con estos resultados, el fango es clasificado con un IBF de 1 (Tabla 5-9), que se asocia con una baja calidad del fango y probablemente, un rendimiento del sistema biológico bastante limitado. Esta valoración del IBF está de acuerdo con la pérdida de calidad del fango denotada por el IF previo y el drástico descenso de la concentración de los SSV en el biorreactor durante este periodo (Figura 5-9 (b)), sin duda asociada a esta pérdida de biomasa activa y a la composición poblacional a nivel de protozoos.



**Figura 5-14. Imágenes de microscopía óptica de la muestra de fango SBR20%\_60d.**

Después de 60 días de operación, la muestra de fango SBR50%\_60d se caracterizó por un incremento de la biodiversidad manteniéndose la dominancia del grupo de los ciliados libre nadadores (83%), en este caso con tres especies, una dominante la *Colpidium sp.* con una densidad superior a  $10^6$  individuos/L (Figura 5-15, (c) y (e)) y otras dos *Holophrya sp.* y *Blepharisma sp.* (Figura 5-15 (d)) con menor densidad de población ( $< 10^6$  individuos/L). Otro factor importante a tener en cuenta es la detección de ciliados reptantes (15%) (*Chilodonella sp.*, Figura 5-15 (b); y *Aspidisca sp.*), y amebas testáceas de manera similar a lo observado

durante la etapa con una carga del 20% de COT de agua agroquímica pre-tratada. La presencia de nuevas especies (un total de seis taxones) y el aumento de la densidad de población microbiana por encima de  $10^6$  individuos/L, se considera un claro indicador de la adaptación del fango a la mayor carga orgánica del agua residual agroquímica pre-tratada en la alimentación.

**Tabla 5-9. Caracterización del Índice Biótico de Fangos (IBF) de Madoni (1994) para las muestras del tratamiento biológico secuencial SBR con una carga de COT del agua agroquímica pre-tratada en el alimento del 50%.**

Grupo	Taxón	SBR50%_20d				SBR50%_60d			
		No. 25 $\mu$ L	No./L	%	%grupo	No. 25 $\mu$ L	No./L	%	%grupo
Ciliados libre nadadores	<i>Colpidium sp.</i>				91	82	3,28E6	63	83
	<i>Holophrya sp.</i>	20	8,00E5	91		15	6,00E5	12	
	<i>Blepharisma sp.</i>					11	4,40E5	8	
Ciliados reptantes	<i>Chilodonella sp.</i>					15	6,00E5	12	15
	<i>Aspidisca sp.</i>					5	2,00E5	3	
Amebas testáceas	<i>Arcella sp.</i>	2	8,00E4	9	9	2	8,00E4	2	2
<b>Total</b>		22	8,80E5	100	100	130	4,40E6	100	100
<b>No. de taxones</b>		2				6			
<b>Grupo dominante</b>		Ciliados libre nadadores bacteriófagos				Ciliados libre nadadores bacteriófagos			
Flagelados	<i>Peranema sp.</i>					2	8,00E4		
<b>IBF</b>		<b>1</b>				<b>3</b>			

Como se ha mencionado previamente, la presencia de protozoos ciliados reptantes y de amebas testáceas se relacionan con un buen funcionamiento del tratamiento biológico, al estar asociados a indicadores de buena calidad del fango para la eliminación de carga orgánica disuelta (Mas, 2011). Sin embargo, la presencia de flagelados como *Peranema sp.* es un indicador de que no se ha alcanzado la estabilización completa del fango. Como resultado el IBF es de 3 (Tabla 5-9) superior al del fango de la misma etapa de tratamiento de 20 días (Madoni, 1994; Martín-Cereceda y col., 1996). Esta mejoría del IBF tras 60 días de operación, está de acuerdo con el incremento del IF, en base a la recuperación de la forma, tamaño y agregación flocular, y el aumento de la concentración de biomasa durante

el tratamiento, como se puede observar en los datos de concentración de SSV del biorreactor que se vuelven a establecer en valores de 3000-3500 mg/L (Figura 5-9 (b)).

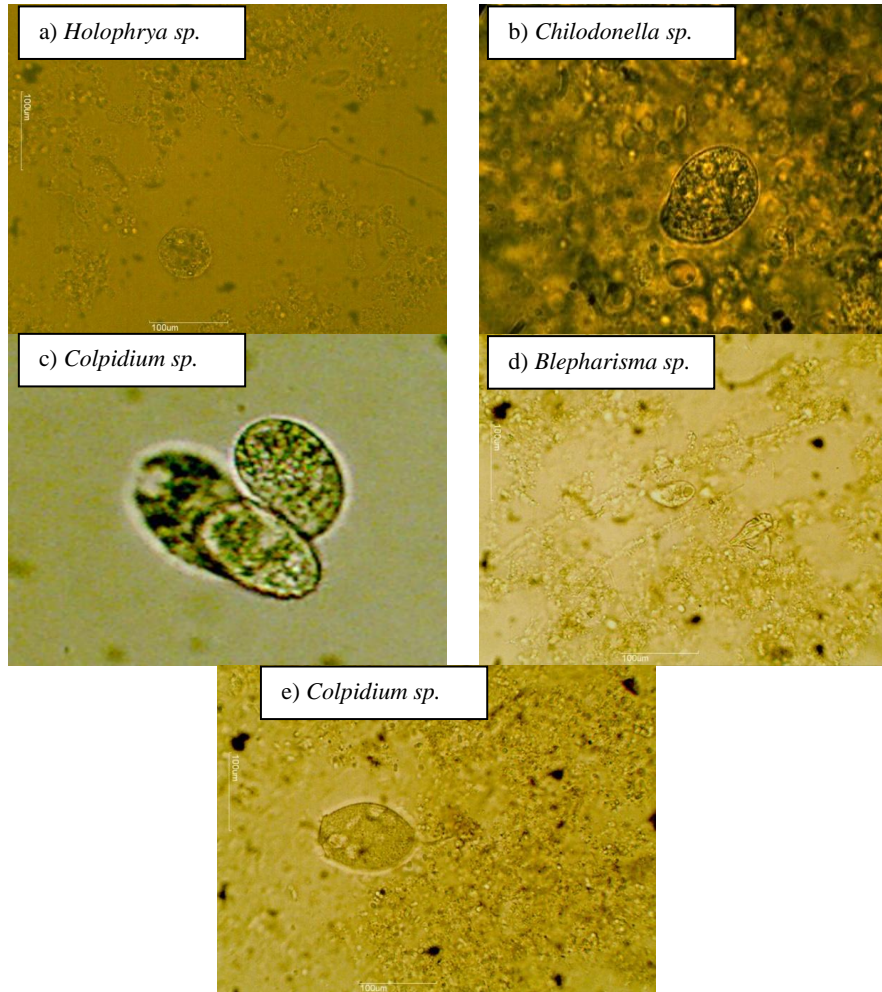


Figura 5-15. Imágenes de microscopía óptica de muestras de fango (a) SBR50%\_20d y (b), (c), (d) y (e) SBR50%\_60d.

#### d) Evaluación de la combinación del tratamiento físico-químico y biológico secuencial SBR

A la muestra resultante del tratamiento biológico en el SBR con 50% de agua residual agroquímica pre-tratada se analizaron otros parámetros adicionales al COT. En la Tabla 5-10 se muestran principalmente los



parámetros de caracterización que no cumplen la legislación tras el tratamiento físico-químico y que se mostraron en la Tabla 5-4. El resto de parámetros legislados no se incluyen al no sufrir cambios significativos tras el tratamiento biológico secuencial en SBR.

**Tabla 5-10. Caracterización de las muestras del lote 2 del agua agroquímica tras ensayos de tratamiento físico-químico y biológico secuencial SBR.**

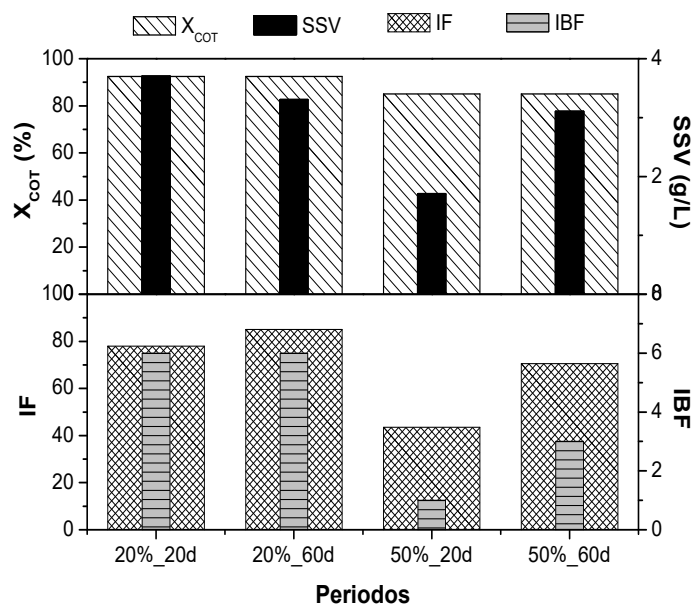
Parámetros	Efluente residual original <sup>a</sup>	Efluente tras ensayo físico-químico <sup>a</sup>	Efluente tras ensayo biológico en SBR <sup>a</sup>	Legislación (Decreto 57/2005)
<b>DQO (mg/L)</b>	30068 ± 737	12640 ± 1100 (58)*	160 ± 30 (99)*	1750
<b>COT (mg/L)</b>	5898 ± 301	3000 ± 113 (49)*	60 ± 12 (99)*	-
<b>NT (mg/L)</b>	325 ± 3	288 ± 8 (11)*	15 ± 5 (95)*	125
<b>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, mg/L</b>	6,7 ± 0,2	2,8 ± 0,3	≤ 0,01	-
<b>SS, mg/L</b>	202 ± 15	180 ± 5	100 ± 10	1000
<b>Fe, mg/L</b>	< 10	84 ± 4	< 10	10

(a) Media de 3 mediciones. (\*) Entre paréntesis los porcentajes de degradación globales tras tratamiento físico-químico, y tratamiento físico-químico + biológico en SBR.

Los resultados obtenidos muestran la eficacia del tratamiento conjunto de coagulación-floculación y biológico secuencial para el agua residual agroquímica del lote 2. Como se puede observar en la Tabla 5-10, el agua residual ha sufrido una importante disminución en cuanto a su carga orgánica que tanto en términos de DQO como de COT alcanza el 99%, siendo los valores finales de ambas fracciones 160 mg O<sub>2</sub>/L y 60 mg/L respectivamente. En este sentido, es importante destacar que se alcanzan los valores de vertido para el agua residual industrial en la Comunidad de Madrid (Decreto 57/2005).

Asimismo, el tratamiento alcanza una eliminación global de nitrógeno total de un 95%, obteniéndose un valor final para este parámetro de 15 mg/L, encontrándose asimismo por debajo de los límites legales de vertido fijados por la legislación de la Comunidad de Madrid que se sitúa en 125 mg/L. Este valor supone una eliminación adicional de nitrógeno del 84% respecto a la fracción total eliminada en el tratamiento físico-químico.

Respecto a los resultados de sólidos en suspensión se obtuvo un valor de vertido inferior a los límites fijados por la legislación (100 mg/L), siendo inferiores a los valores iniciales (202 mg/L), lo cual indica la buena capacidad de sedimentación del fango en el SBR. La concentración de hierro en el efluente se encontró también por debajo del límite de vertido marcado por la legislación de la Comunidad de Madrid (< 10 mg/L). Para finalizar, la Figura 5-16 resume todos los parámetros analizados de manera conjunta. Se demuestra que tanto el IF como el IBF son parámetros directamente relacionados con la eficacia del SBR, puesto que el incremento de la fracción de agua residual pre-tratada en el alimento produce, cuando se alcanza el 50% de la concentración alimentada, una disminución de la capacidad flocular de la biomasa, repercutiendo en el valor del IF que alcanza el menor valor de los cuatro períodos analizados (43,5). Asimismo, dicha disminución repercute en la densidad, diversidad y estructura de la población de protozoos, que es mermada al iniciarse la alimentación con el 50% de concentración de agua pre-tratada, alcanzado un valor de IBF de 1, pero que se ve recuperada posteriormente y tras 60 días, la diversidad de protozoos aumenta, así como la densidad de los mismos (Madoni, 1994; Zhou y col., 2006; Arévalo y col., 2009).



**Figura 5-16.**  $X_{COT}$  (%),  $SSV_{reactor}$  (g/L), IF e IBF en cada una de las fases analizadas en el reactor biológico secuencial SBR.

El uso conjunto de ambos parámetros permite una visión integral del estado del fango en cada momento, con el fin de realizar actuaciones inmediatas sobre el sistema de tratamiento biológico si fuera necesario en casos de alteraciones en su funcionamiento, como podría ser, por ejemplo, un posible incremento de la concentración de compuestos tóxicos en el alimento.

#### **5.1.4. Valorización de los lodos metálicos del proceso físico-químico**

Para el caso del tratamiento físico-químico del agua residual agroquímica se estudió la valorización de los lodos metálicos separados. Como se mostró en la Figura 5-4, el volumen de fango generado en las mejores condiciones de operación (cloruro poliférrico CPF-2 con una relación molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  de 2 y una concentración de 1.000 mg Fe/L) fue de aproximadamente 200 mL con una concentración de sólido seco de aproximadamente 8 g/L.

En este sentido, el sistema de gestión más habitual para el tratamiento de los lodos metálicos procedentes de procesos físico-químicos consiste en su concentración mediante diferentes técnicas para su estabilización o disposición en vertederos controlados. La vía de su almacenamiento controlado en vertederos resulta cada vez menos económica por su creciente coste así como medioambientalmente viable debido a la reducida y disponibilidad de espacios. Por lo tanto, los problemas fundamentales que se presentan son el impacto ambiental que generan y sus elevados costes (Smith y col., 2009; Mohammed y col., 2016). Una alternativa para la gestión de estos lodos metálicos puede ser su valorización mediante técnicas de concentración y posterior activación para su utilización como adsorbentes (Wang y col., 2008; Fan y Zhang, 2008) o catalizadores (Bedia y col., 2016; Zhou y col., 2016). La activación consiste en diferentes métodos térmicos y químicos que promueven la formación de porosidad del sólido seco obtenido. Los principales métodos de activación se han desarrollado para la síntesis de carbones activados procedentes de diferentes tipos de residuos carbonosos (Bansal y Goyal, 2005), pero dichas técnicas también son aplicables a residuos metálicos de procesos físico-químicos de aguas residuales con un contenido en carbono importante (Ishii y col., 2000; Bagreev y col., 2001; Kante y col., 2008).

Para el lodo metálico residual separado tras el proceso físico-químico del agua residual agroquímica se han evaluado dos métodos de activación a partir del sólido seco obtenido tras secado a 105°C (SS). Los métodos de activación han consistido en un tratamiento térmico de pirólisis a 750°C en atmósfera inerte de N<sub>2</sub> (AT) y un tratamiento químico en medio básico con KOH y posterior tratamiento térmico de pirólisis en las condiciones mencionadas (AQT).

### **a) Caracterización de los sólidos adsorbentes**

La porosidad de los materiales fue caracterizada mediante isothermas de nitrógeno a 77K. La Figura 5-17 muestra las isothermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> y la Tabla 5-11 la superficie específica total BET, así como las superficies de microporos y superficie externa de los dos materiales activados AT y AQT y el sólido seco precursor (SS). Como se puede observar en la Figura 5-17, el sólido seco (SS) muestra una isoterma de tipo II característica de sólidos no porosos con un incremento del volumen de adsorción a presiones relativas por encima de 0,9 correspondiente a espacios interparticulares.

El material activado AQT muestra una isoterma tipo I con un volumen de adsorción de aproximadamente 425 cm<sup>3</sup>/g a presiones relativas bajas hasta 0,4 (Figura 5-17). Esta isoterma puede considerarse característica de materiales microporosos (Khalili y col., 2000). Por el contrario, el material activado AT presenta una isoterma de tipo V con un menor volumen de adsorción a presiones relativas bajas y un ciclo de histéresis de las curvas de adsorción/desorción que está asociado con el mecanismo de llenado, gobernado por el fenómeno de condensación capilar debido a la curvatura de la interfase sobre la presión de condensación de vapor, y posterior vaciado de los poros (Brunauer y col., 1940).

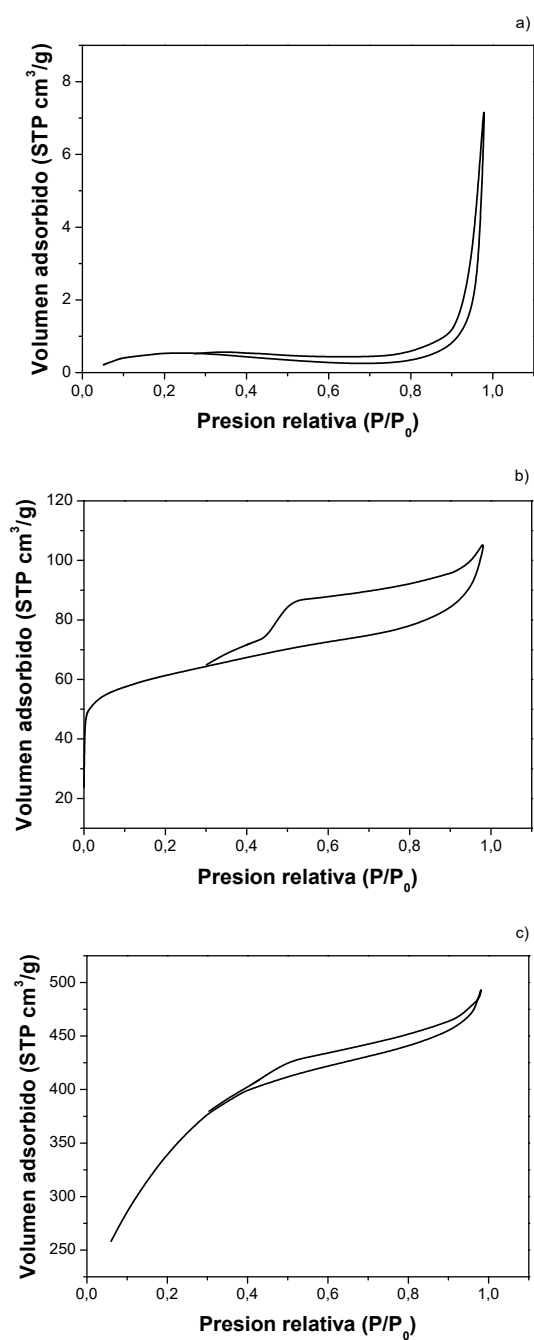


Figura 5-17. Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> del sólido seco precursor SS (a) y de los materiales activados térmica (AT) (b) y químicamente (AQT) (c).

El material activado químicamente mediante un tratamiento básico con KOH y posterior tratamiento térmico de pirólisis alcanzó una  $S_{\text{BET}}$  de 1240  $\text{m}^2/\text{g}$  con una superficie de microporos de 1.148  $\text{m}^2/\text{g}$ . En el caso del material activado solamente térmicamente mediante el tratamiento de pirólisis en atmósfera inerte, los resultados de  $S_{\text{BET}}$  y superficie de microporos fueron inferiores con valores de 210  $\text{m}^2/\text{g}$  y 117  $\text{m}^2/\text{g}$ , respectivamente. El sólido seco precursor SS, como cabría esperar mostró una baja porosidad con una  $S_{\text{BET}}$  de aproximadamente 2,5  $\text{m}^2/\text{g}$  y 1  $\text{m}^2/\text{g}$  de superficie de microporos (ver resultados en Tabla 5-11).

**Tabla 5-11. Superficie BET y volumen de poros de los materiales adsorbentes preparados.**

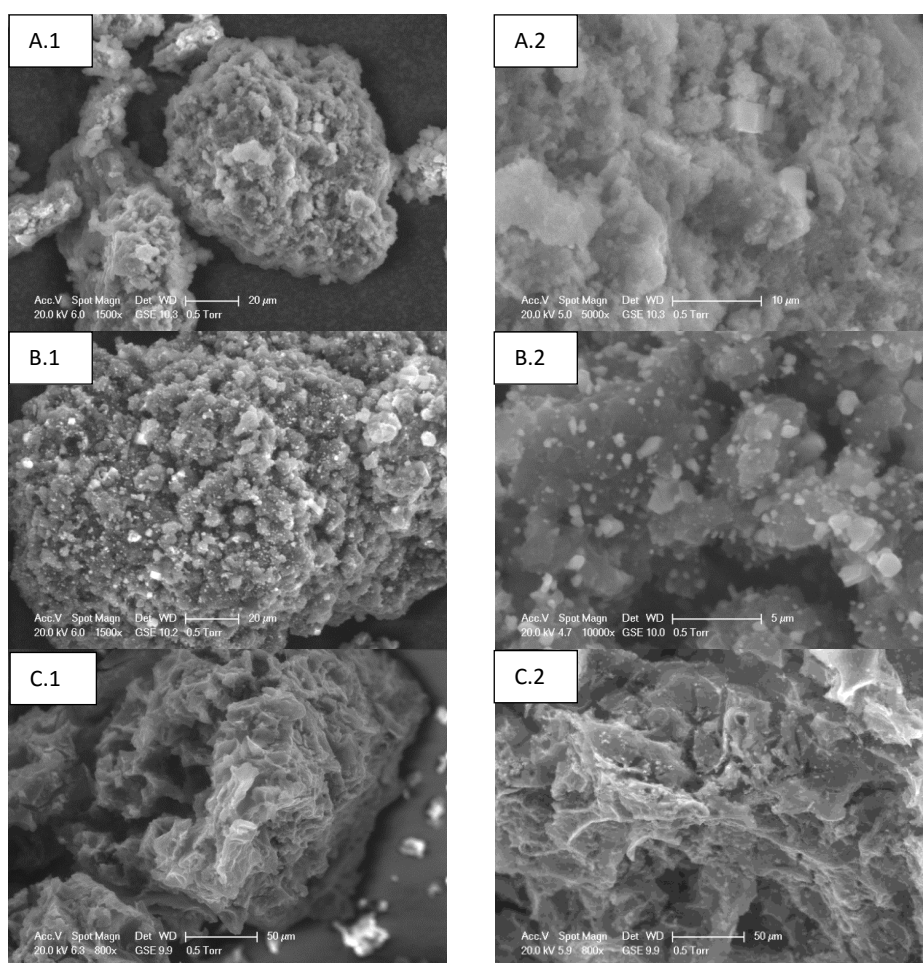
Fango	$S_T(\text{m}^2/\text{g})^1$	$S_{\text{microporos}}(\text{m}^2/\text{g})^2$	$S_{\text{externa}}(\text{m}^2/\text{g})^3$
SS	2,5	1	1,5
AT	210	117	93
AQT	1240	1148	92

(1)  $S_T$  : Brunauer–Emmett–Teller (BET) ; (2)  $S_{\text{microporos}}$  : t-plot; (3)  $S_{\text{externa}} = S_T - S_{\text{microporos}}$ .

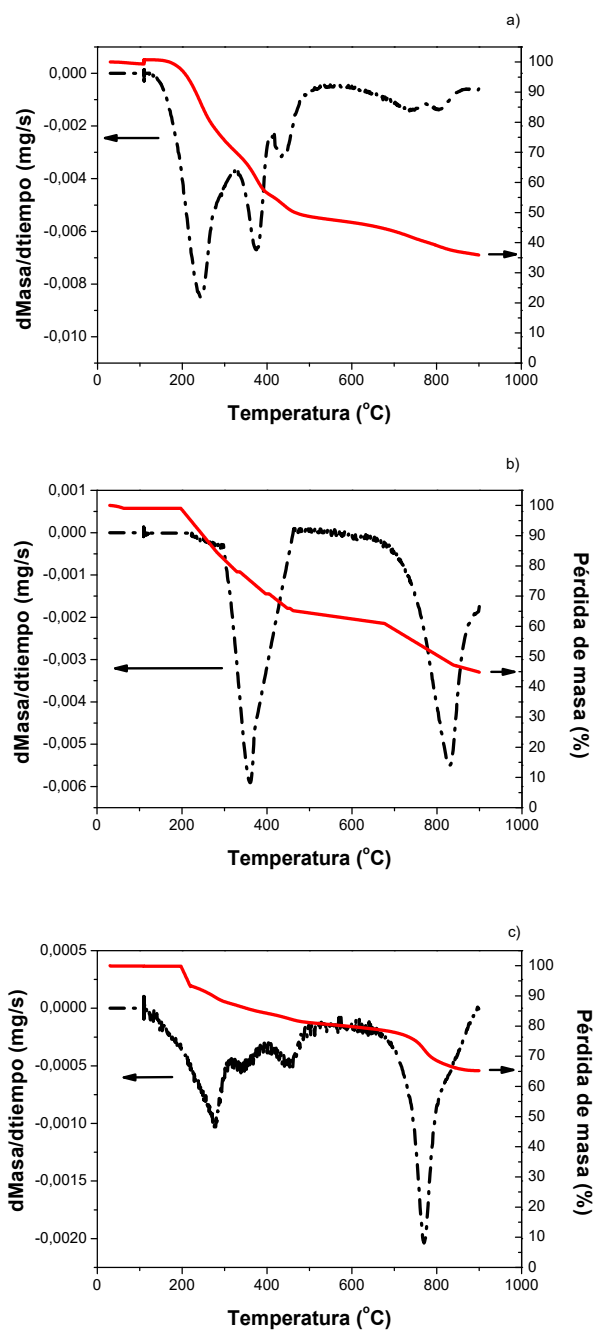
Por lo tanto, la activación química con KOH y pirólisis térmica permite aumentar drásticamente la porosidad del sólido seco procedente de los fangos metálicos de hierro del proceso físico-químico de coagulación-floculación. Este método de activación también ha conseguido muy buenos resultados en la obtención de materiales porosos a partir de sólidos residuales procedentes de diferentes fangos como fangos de depuradora (Lillo-Ródenas y col., 2008), fangos de la industria cosmética (Monsalvo y col., 2011), y fangos derivados de aguas de ganadería (Wu y col., 2014) con materiales de superficies específicas BET de 1.882  $\text{m}^2/\text{g}$ , 1.832  $\text{m}^2/\text{g}$ , y 684  $\text{m}^2/\text{g}$ , respectivamente.

La morfología y microanálisis composicional de los materiales obtenidos también fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido SEM. En la Figura 5-18 se muestran microfotografías de los diferentes materiales. Todos los materiales, tanto los dos activados como el sólido seco precursor mostraron una morfología similar siendo solamente destacable la observación de ciertas cavidades en las partículas de los materiales activados AQT que presentaron a su vez una mayor porosidad. Los microanálisis realizados sobre diferentes partículas de las muestras

relevaron una variación de la relación C/Fe con una disminución de  $6,0\pm 0,9$  para el sólido seco SS a  $3,0\pm 0,3$  y  $1,0\pm 0,2$  para los materiales activados térmicamente AT y química/térmicamente AQT, respectivamente. Por lo tanto, teniendo en cuenta los resultados de caracterización de los materiales, se puede decir que la generación porosidad lleva asociada una disminución en el contenido de carbono presente procedente de la materia carbonosa retenida en el proceso físico-químico de coagulación-floculación, lo cual es debido al proceso de la carbonización experimentado en los procesos de activación.



**Figura 5-18.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido SEM del sólido seco precursor SS (A.1 y A.2) y de los materiales activados térmicamente: AT a 750°C en atmosfera inerte (B.1 y B.2) y AQT químicamente con KOH (KOH:SS 3:1) con tratamiento térmico posterior a 750°C en atmosfera inerte (C.1 y C.2).



**Figura 5-19.** Análisis termogravimétrico del sólido seco precursor SS (a) y de los materiales activados térmicamente: AT a 750°C en atmosfera inerte (b) y AQT químicamente con KOH (KOH: SS 3:1) con tratamiento térmico posterior a 750°C en atmosfera inerte (c).



Asimismo, también se realizaron análisis termogravimétricos en atmósfera inerte que corroboraron los microanálisis realizados en el microscopio electrónico. La Figura 5-19 muestra la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa respecto a la temperatura de cada uno de los materiales estudiados. Los resultados confirman el mayor contenido en carbono del sólido seco SS con un 35% residual de escorias metálicas a 900°C. Los materiales activados AT y AQT muestran una disminución del contenido en carbono como consecuencia del proceso de activación con un residuo inorgánico a 900°C del 45% y 65%, respectivamente. Asimismo, aunque menos relevante, también son destacables las temperaturas a las que se producen las principales pérdidas de masa a partir de las curvas derivadas. En los tres materiales, la gran parte de la pérdida de masa se produce entre 200°C y 460°C, si bien existe otro rango de pérdida de masa entre 670°C y 840°C. Este segundo rango de pérdida de masa es mayor en los materiales activados AT y AQT.

## **b) Capacidad de adsorción del material activado AQT**

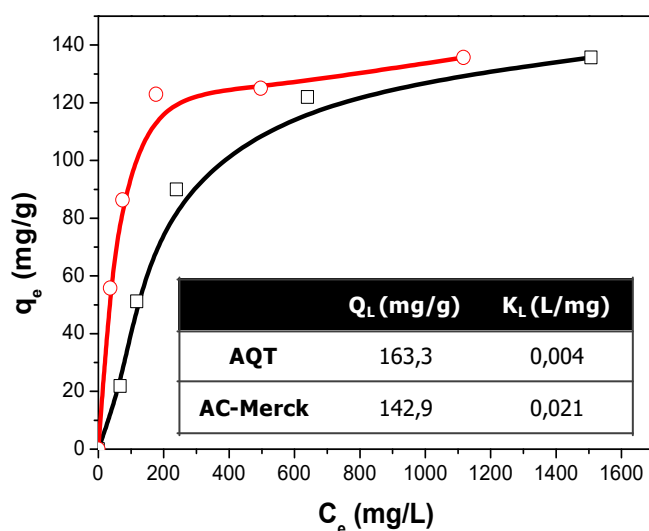
Se ha evaluado la capacidad de adsorción del material activado químicamente con KOH y posterior tratamiento térmico pirolítico a 750°C ( $S_{\text{BET}}$  de 1.240 m<sup>2</sup>/g) en ensayos con el agua residual agroquímica original del lote 1. Con fines comparativos, se estudió también la capacidad de adsorción de un carbón activo de la casa comercial Merck (AC-Merck) que habitualmente se utiliza en procesos de adsorción y que cuenta con una superficie BET de aproximadamente 1.000 m<sup>2</sup>/g.

Se han realizado isothermas de adsorción para ambos materiales a 20°C a partir de la dilución del agua original agroquímica en un intervalo de concentraciones de COT comprendido entre 1.700 mg/L y 50 mg/L. En la Figura 5-20 se muestran las isothermas de ambos materiales representando la capacidad de adsorción de equilibrio ( $q_e$ , mg COT adsorbido/g adsorbente) frente a la concentración de equilibrio en la fase líquida ( $C_e$ ) que es la concentración de COT final en disolución después de 24 h. Como se puede observar en la Figura 5-20 se tiene un buen ajuste de los datos experimentales a la ecuación de Langmuir (5.9).

$$q_e = \frac{K_L \cdot Q_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (5.9)$$

siendo  $Q_L$  la capacidad máxima de adsorción (mg COT por g de adsorbente) y  $K_L$  la constante de equilibrio de Langmuir (L/mg).

En la Figura 5-20 se muestran además de los resultados experimentales de las isothermas de adsorción para ambos materiales y los ajustes obtenidos para la ecuación de Langmuir, los parámetros característicos del ajuste de la ecuación de Langmuir. El parámetro  $K_L$  está relacionado con la cinética de adsorción, teniendo en cuenta el cociente de la constante cinética de adsorción y de desorción. A partir de los resultados de  $K_L$  y la forma de las isothermas de adsorción se puede afirmar que la cinética de adsorción del carbón comercial, AC-Merck, es 5 veces mayor que el del material activado AQT (0,021 L/mg frente a 0,004 L/mg, respectivamente).



**Figura 5-20. Isothermas de adsorción a 20°C de los materiales ensayados con el agua original agroquímica en un intervalo de concentraciones de COT comprendido entre 1.700 mg/L y 50 mg/L. □ : AQT; ○ : AC-Merck.**

Sin embargo, la capacidad máxima de adsorción  $Q_L$  para el carbono orgánico total, es ligeramente superior para el caso del material activado ATQ, 163 mg/g frente a 142 mg/g del carbón activo comercial, lo cual se atribuye a la mayor superficie BET del material activado ATQ.

En otros estudios realizados con adsorbentes derivados de fangos residuales también se han encontrado capacidades de adsorción comparables a las de otros materiales adsorbentes comerciales. Por ejemplo, Monsalvo y col., (2011) prepararon materiales adsorbentes a partir de fangos de la industria cosmética con una capacidad máxima de adsorción de 360 mg de 4-clorofenol/g de adsorbente. Zou y col., (2013), usando fangos de depuradora, obtuvieron materiales con una capacidad de adsorción de 35 mg/g en el compuesto rodamina B, así como Gu y col., (2013) con una capacidad de adsorción de ácido 1-diazo-2naftol-4-sulfónico de 95,1 mg/g.

### **5.1.5. Evaluación tecno-económica de procesos de tratamiento**

En este apartado se ha llevado a cabo el estudio tecno-económico de las dos estrategias de tratamiento estudiadas para el lote 1 y lote 2 del agua residual agroquímica. Para el lote 1 se ha considerado la combinación del tratamiento físico-químico y el tratamiento de oxidación avanzada tipo Fenton, mientras que para el lote 2 se ha evaluado el tratamiento físico-químico acoplado a un tratamiento biológico secuencial. En ambos casos, se ha considerado el aprovechamiento del lodo metálico procedente del tratamiento físico-químico.

Para este estudio se realizó la simulación de ambas estrategias de tratamiento mediante el software SuperPro Designer, el cual permitió definir el diagrama del proceso, así como la simulación para cada una de las estrategias del trabajo de investigación. Como resultado de este estudio se estimaron los costes de equipamiento que permitieron determinar los costes de inversión de la planta, y consecuentemente, los costes de amortización para el plazo de 20 años y un interés del 7%. Asimismo, se determinaron los costes de operación a partir de los costes de las materias primas empleadas y los servicios auxiliares utilizados (aire, nitrógeno, gas natural, electricidad y vapor) como se describe en el apartado 4.5.2. del procedimiento experimental. Finalmente, se determinó el coste unitario de tratamiento por metro cúbico de agua residual tratada para cada una de las estrategias planteadas, considerando los costes mencionados, así como los posibles beneficios procedentes de la valorización de los fangos metálicos del tratamiento físico-químico.

### **5.1.5.1. Alcance evaluación tecno-económica**

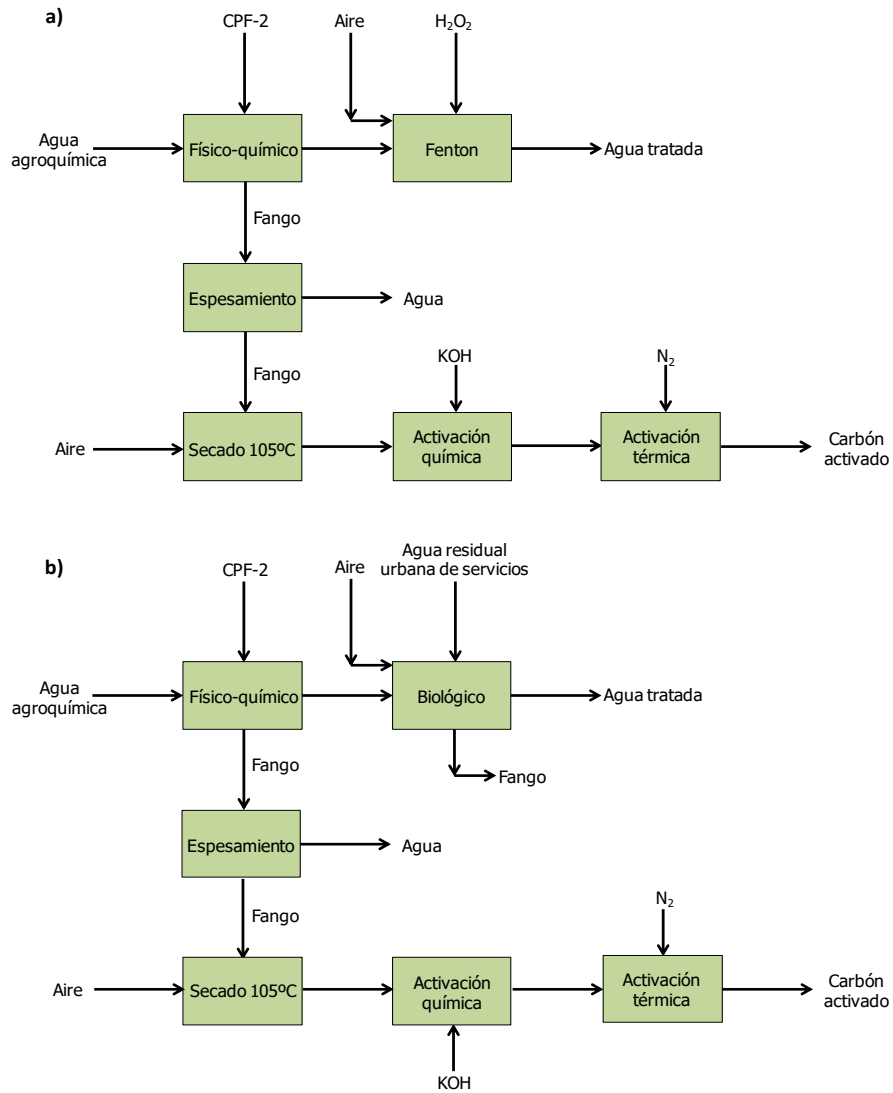
La industria agroquímica de la cual se ha obtenido el agua tratada en la presente memoria produce anualmente un volumen de aproximadamente 483 m<sup>3</sup> de agua residual procedente de la limpieza de sus instalaciones. El caudal de entrada de agua residual agroquímica a la planta de tratamiento se establece por tanto en 62,5 L/h, considerando 24 horas diarias de operación durante 322 días al año, para dar un total de 7.728 horas anuales de operación.

### **5.1.5.2. Diagramas de flujo y balances**

En la Figura 5-21 se muestran los diagramas de bloques de las dos estrategias de tratamiento planteadas para los lotes 1 y 2 del agua residual agroquímica. Las dos estrategias comprenden en ambos casos un proceso físico-químico de coagulación-floculación del agua residual, dando lugar a dos corrientes, una del agua residual pre-tratada y otra del fango metálico resultante del proceso de coagulación-floculación. La corriente de fango es acondicionada mediante espesamiento, secado y activación química/térmica para su estabilización y transformación en materiales adsorbentes. La corriente de agua pre-tratada es sometida posteriormente a un proceso de oxidación avanzada tipo Fenton en el caso del lote 1 y a un proceso biológico de operación secuencial por cargas tipo SBR en el caso del lote 2.

Los diagramas de flujo de cada una de las estrategias se muestran en la Figura 5-22 (Lote 1) y en la Figura 5-23 (Lote 2). El inventario de los equipos que se han empleado en cada uno de los procesos de tratamiento se muestra en la Tabla 5-12 (Lote 1) y en la Tabla 5-13 (Lote 2) donde se incluyen las dimensiones, las variables más relevantes para su diseño y su coste actualizado al año 2016. El diseño de los equipos se ha realizado según la metodología descrita en el procedimiento experimental de la presente memoria de investigación. Para el cálculo del coste de los equipos se consideraron sus dimensiones y el material de construcción como se describe en el apartado 4.5.1. también de dicho procedimiento experimental. El detalle de las características, consumos de servicios y el coste del equipamiento se muestra en la Tabla 7-2 (Lote 1) del anexo 7.3.1.1. y en la Tabla 7-6 (Lote 2) del anexo 7.3.1.2. Los balances de materia y energía de los diferentes equipos de los procesos de tratamiento

de los lotes 1 y 2 se muestran en la Tabla 7-1 (Lote 1) del anexo 7.3.1.1. y en la Tabla 7-5 (Lote 2) del anexo 7.3.1.2.



**Figura 5-21. Diagrama de bloques de los procesos de tratamiento de agua residual agroquímica:(a) Lote 1; (b) Lote 2.**

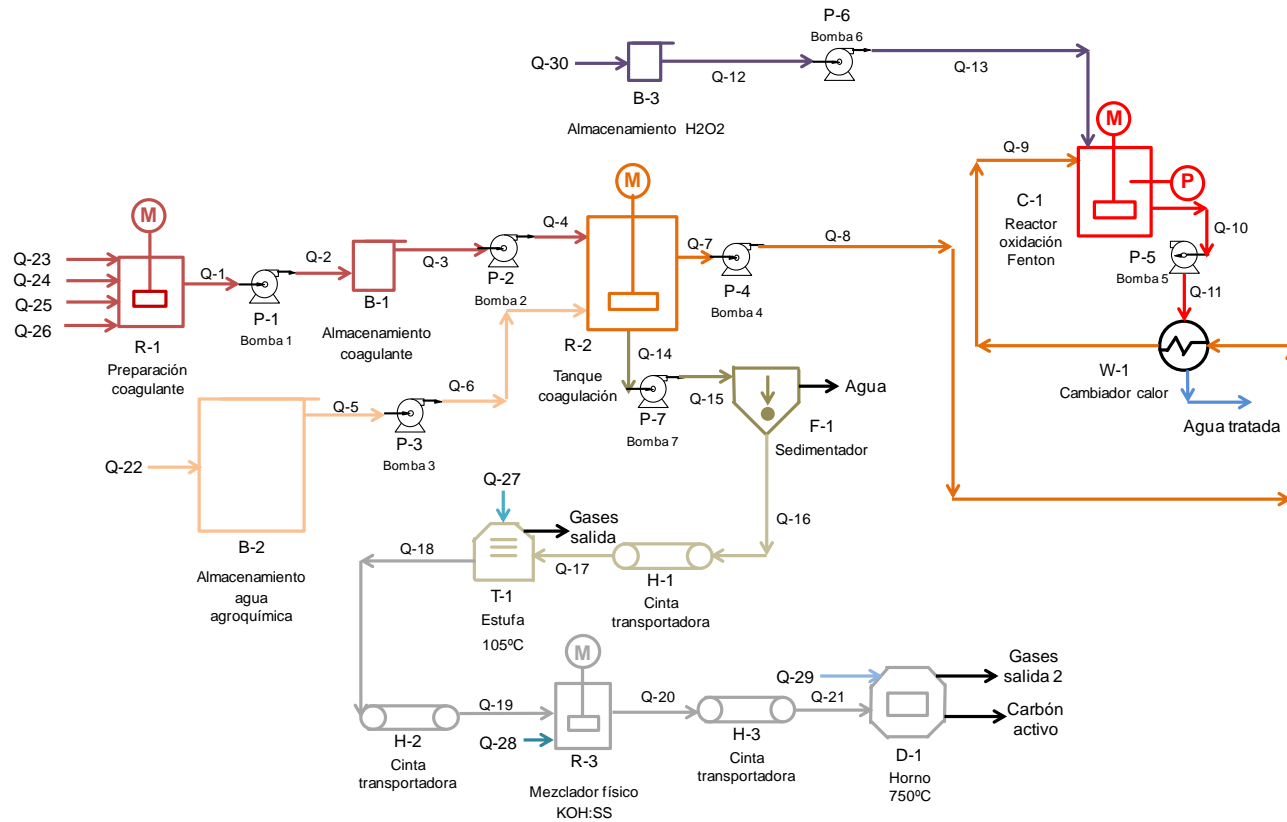


Figura 5-22. Diagrama de flujo de la planta propuesta para el tratamiento del agua agroquímica del lote 1.

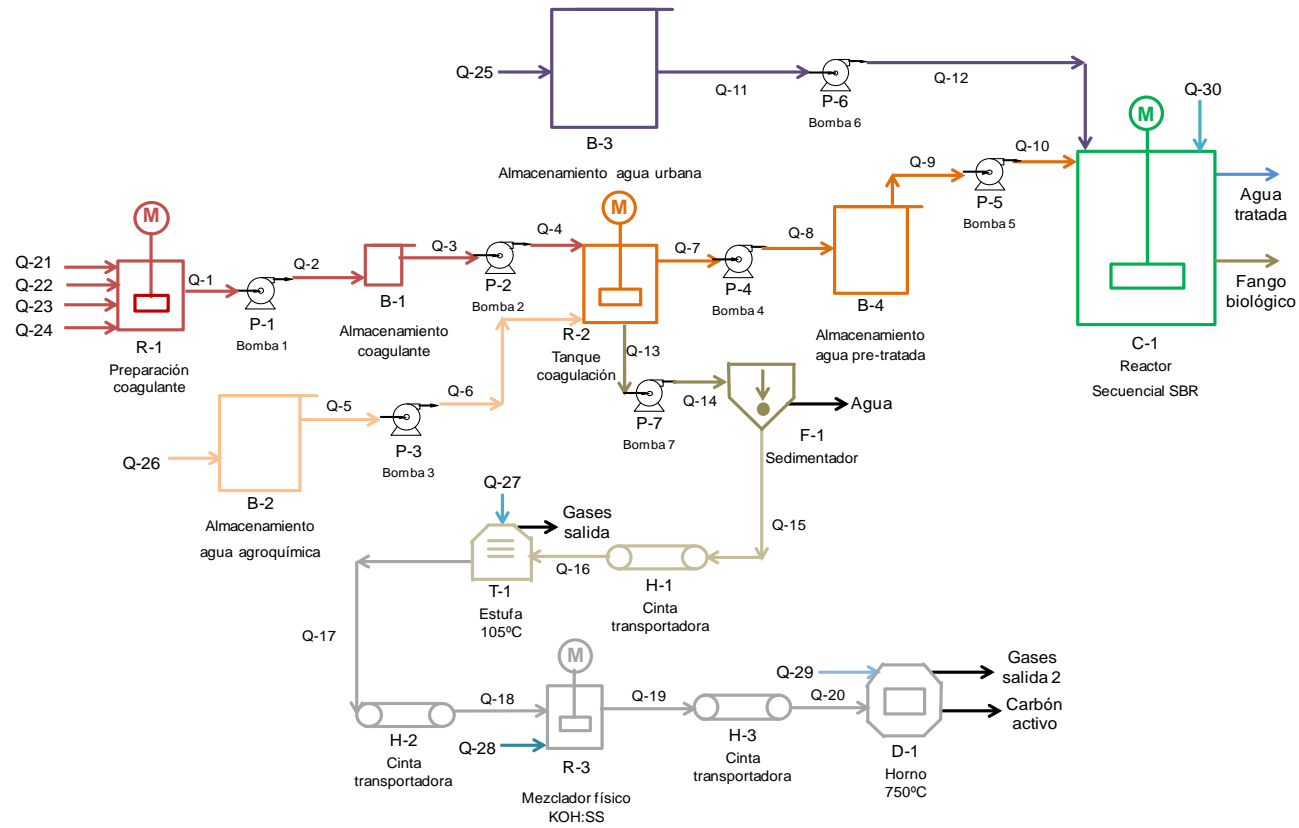


Figura 5-23. Diagrama de flujo de la planta propuesta para el tratamiento del agua agroquímica del lote 2.

**Tabla 5-12. Resumen del coste de los equipos empleados en el tratamiento: Lote 1.**

Código diagrama	Descripción equipo	tr (h)	L (m)	D (m)	V (m <sup>3</sup> )	Qaire (kg/h)	Coste (€)
<b>Reactores, mezcladores y sedimentadores</b>							
C-1	Reactor oxidación Fenton	3,2	0,6	0,6	0,1	1·10 <sup>-2</sup>	636
R-1	Tanque preparación coagulante	24,0	0,5	0,5	0,1	-	407
R-2	Tanque coagulación-floculación	3,2	0,7	0,7	0,3	-	975
R-3	Mezclador físico KOH:sólido seco (SS)	0,6	0,1	0,1	1·10 <sup>-3</sup>	-	15
F-1	Sedimentador	1,0	3,0	0,2	0,1	-	388
<b>Tanques de almacenamiento</b>							
B-1	Tanque almacenamiento coagulante	24,0	0,8	0,3	0,1	-	363
B-2	Tanque almacenamiento agua agroquímica	8,0	2,0	0,8	1,0	-	2.447
B-3	Tanque almacenamiento H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	24,0	0,2	0,1	2·10 <sup>-3</sup>	-	30
<b>Cambiadores de calor</b>							
Código diagrama	Descripción equipo	tr (h)	U (W/m <sup>2</sup> ·K)		Calor (kW)	A (m <sup>2</sup> )	Coste (€)
W-1	Cambiador de calor Fenton	1,1	850,6		3,1	1,1	46
<b>Estufas y hornos</b>							
Código diagrama	Descripción equipo	Q gas natural o vapor (m <sup>3</sup> /h)	Q aire (m <sup>3</sup> /h)	Q nitróg. (m <sup>3</sup> /h)	Calor (kW)	tr (h)	Coste (€)
T-1	Estufa 105°C (vapor)	1,9	1,6	-	3,0	1,00	2.929
D-1	Horno 750°C (gas natural)	3·10 <sup>-2</sup>	0,3	6·10 <sup>-3</sup>	0,2	1,00	2.704
<b>Cintas transportadoras</b>							
Código diagrama	Descripción equipo	Longit. (m)	Ancho (m)	P (kW)	Q (kg/h)	Coste (€)	
H-1	Cinta transportadora	5	1·10 <sup>-2</sup>	5·10 <sup>-3</sup>	4,6	1.098	
H-2	Cinta transportadora	5	1·10 <sup>-2</sup>	1·10 <sup>-3</sup>	0,5	1.098	
H-3	Cinta transportadora	5	1·10 <sup>-2</sup>	1·10 <sup>-3</sup>	0,9	1.098	
<b>Bombas</b>							
Código diagrama	Descripción equipo	P (atm)	P (kW)	Q (L/h)		Coste (€)	
P-1	Bomba 1	5,4	0,8	3.638		210	
P-2	Bomba 2	3,9	0,1	488		210	
P-3	Bomba 3	2,5	0,2	2.415		210	
P-4	Bomba 4	3,2	1,0	7.710		210	
P-5	Bomba 5	3,2	1,0	7.728		762	
P-6	Bomba 6	1,7	1·10 <sup>-3</sup>	27		210	
P-7	Bomba 7	4,2	0,2	1.009		210	



**Tabla 5-13. Resumen del coste de los equipos empleados en el tratamiento: Lote 2.**

Código diagrama	Descripción equipo	tr (h)	L (m)	D (m)	V (m <sup>3</sup> )	Qvapor o aire (kg/h)	Coste (€)
<b>Reactores, mezcladores y sedimentadores</b>							
C-1	Reactor biológico secuencial SBR	12,7	2,3	2,3	10,0	0,1*	12.571
R-1	Tanque preparación coagulante	24,0	0,5	0,5	0,1	-	407
R-2	Tanque coagulación-floculación	3,2	0,7	0,7	0,3	-	975
R-3	Mezclador físico sólido seco (SS)-KOH	0,6	0,1	0,1	1·10 <sup>-3</sup>	-	12
F-1	Sedimentador	1,0	3,0	0,1	3·10 <sup>-2</sup>	-	235
<b>Tanques de almacenamiento</b>							
B-1	Tanque almacenamiento coagulante	24,0	0,8	0,3	0,1	-	363
B-2	Tanque almacenamiento agua agroquímica	8,0	2,0	0,8	1,0	-	2.441
B-3	Tanque almacenamiento agua urbana sanitaria	12,7	3,2	1,3	4,2	-	6.954
B-4	Tanque almacenamiento agua pre-tratada	12,7	1,8	0,7	0,7	-	1.899
<b>Estufas y hornos</b>							
Código diagrama	Descripción equipo	Q gas natural o vapor (m <sup>3</sup> /h)	Qaire (m <sup>3</sup> /h)	Q nitróg. (m <sup>3</sup> /h)	Calor (kW)	tr (h)	Coste (€)
T-1	Estufa 105°C (vapor)	1,5	1,3	-	2,4	1,0	2.929
D-1	Horno 750°C (gas natural)	2·10 <sup>-2</sup>	0,3	6·10 <sup>-3</sup>	0,2	1,0	2.704
<b>Cintas transportadoras</b>							
Código diagrama	Descripción equipo	Longitud (m)	Ancho (m)	P (kW)	Q (kg/h)	Coste (€)	
H-1	Cinta transportadora	5	1·10 <sup>-2</sup>	4·10 <sup>-3</sup>	3,7	1.098	
H-2	Cinta transportadora	5	1·10 <sup>-2</sup>	1·10 <sup>-3</sup>	0,3	1.098	
H-3	Cinta transportadora	5	1·10 <sup>-2</sup>	1·10 <sup>-3</sup>	0,7	1.098	
<b>Bombas</b>							
Código diagrama	Descripción equipo	P (atm)	P (kW)	Q (L/h)		Coste (€)	
P-1	Bomba 1	5,4	0,8	3.638		210	
P-2	Bomba 2	3,9	0,1	488		210	
P-3	Bomba 3	2,5	0,2	2.415		210	
P-4	Bomba 4	5,8	0,1	7.910		210	
P-5	Bomba 5	3,5	1,1	7.935		210	
P-6	Bomba 6	1,6	1,5	22.923		970	
P-7	Bomba 7	4,4	0,1	507		210	

(\*) 0,1 kg/h de vapor para calentar y 0,6 kg/h de aire.

En cuanto a las dimensiones de las operaciones de tratamiento de cada uno de los procesos, la principal diferencia que se observa se da en los tiempos de residencia requeridos para cada uno de los reactores de los tratamientos finales de afino, lo que da lugar a tamaños diferentes para el tratamiento de cada uno de los lotes. Mientras que en el tratamiento del agua residual agroquímica del lote 1, el tratamiento final de afino es un proceso de oxidación avanzada tipo Fenton, cuyo tiempo de residencia es de aproximadamente 3 horas, para el caso del tratamiento del agua residual agroquímica del lote 2, el tratamiento final de afino consiste en un tratamiento biológico secuencial SBR cuyo tiempo de residencia es de aproximadamente 13 horas. A consecuencia de esto, el volumen del reactor biológico (C-1) es mayor (aproximadamente  $10 \text{ m}^3$ ) que el empleado para el tratamiento de afino de oxidación Fenton ( $0,1 \text{ m}^3$ ). Otra diferencia entre ambos procesos es la utilización de un tanque de almacenamiento para el agua residual pre-tratada (B-4) en el caso del lote 2. Esto se debe al elevado tiempo de residencia o tiempo requerido por ciclo del biorreactor que opera de manera secuencial por cargas (SBR), lo cual motiva la presencia de un tanque de almacenamiento/estabilización ( $0,7 \text{ m}^3$ ).

Por otro lado, como se ha comentado en la parte experimental la elección de dos estrategias de tratamiento ha atendido a la diferente eficacia del pre-tratamiento físico-químico de coagulación-floculación, lo cual también se ha reflejado en otros elementos del estudio tecnico-económico. De este modo, en el caso de la estrategia de tratamiento seguida para el lote 1, se ha obtenido mayor cantidad de lodo metálico. Este aspecto hace que los consumos de aire en la estufa de  $105^\circ\text{C}$  para el secado del fango metálico tras su filtración, y el correspondiente vapor para calentar dicho aire, sean mayores en el caso del lote 1 ( $1,6 \text{ m}^3/\text{h}$  y  $1,9 \text{ m}^3/\text{h}$ , respectivamente), que en el caso del lote 2 ( $1,3 \text{ m}^3/\text{h}$  y  $1,5 \text{ m}^3/\text{h}$ , respectivamente). Respecto al horno de  $750^\circ\text{C}$ , el consumo de gas natural para la activación y transformación de los fangos metálicos en materiales porosos es mayor en el caso del lote 1 ( $3 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3/\text{h}$ ), que en el caso del lote 2 ( $2 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3/\text{h}$ ). Asimismo, el caudal de aire requerido para la combustión del gas natural en el horno de  $750^\circ\text{C}$  es mayor en el caso del lote 1 ( $0,34 \text{ m}^3/\text{h}$ ), que en el caso del lote 2 ( $0,26 \text{ m}^3/\text{h}$ ). En el caso del nitrógeno utilizado en el horno de  $750^\circ\text{C}$ , el consumo fue fijado en los valores experimentales empleados de  $100 \text{ mL N}_2/\text{min}$  ( $6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ N}_2/\text{h}$ ). En cuanto al tamaño de las estufas de  $105^\circ\text{C}$ , y el horno de  $750^\circ\text{C}$ , a pesar de que los

caudales a tratar son diferentes, se han considerado equipos con similar capacidad de tratamiento (elegidos entre los equipos comerciales disponibles), ya que los rangos de caudales de sólidos tratados son muy similares entre sí, 4,6 kg/h y 3,7 kg/h para la estufa de 105°C (T-1) en los lotes 1 y 2 respectivamente, y 0,9 kg/h y 0,7 kg/h para el horno de 750°C (D-1) en los lotes 1 y 2 respectivamente. Finalmente, en el caso de las cintas transportadoras, se han considerado cintas comerciales de 5 metros de longitud y 0,01 m de ancho.

### **5.1.5.3. Coste unitario de los procesos de tratamiento**

La Tabla 5-14 indica los costes de tratamiento por unidad volumétrica de agua tratada de las dos estrategias de tratamiento analizadas en la presente memoria de investigación. Los costes de inversión para la construcción de la planta se calcularon a partir del método descrito por Peters, Timmerhaus y West (2003) basado en porcentajes relativos del coste de los equipos. Los costes de operación de la planta, los cuales incluyen los costes de las materias primas, servicios auxiliares, y consumos energéticos de sistemas de impulsión y sistemas de agitación, se estimaron a partir de la simulación de cada uno de los procesos. Los detalles del cálculo del consumo energético de los sistemas de impulsión y agitación se muestran en la Tabla 7-3 (Lote 1) del anexo 7.3.1.1., y en la Tabla 7-7 (Lote 2) del anexo 7.3.1.2., y en la Tabla 7-4 (Lote 1) del anexo 7.3.1.1., y en la Tabla 7-8 (Lote 2) del anexo 7.3.1.2., respectivamente.

Como se puede observar, las mayores diferencias entre ambas alternativas se dan en el coste total de construcción de la planta, donde la alternativa del proceso de tratamiento físico-químico acoplada con el tratamiento avanzado de oxidación tipo Fenton (lote 1) presenta menores costes (122.000 euros), que la estrategia del lote 2 con acoplamiento al tratamiento biológico (277.000 euros). Esta diferencia se debe al mayor tamaño del reactor biológico, y a la presencia de dos tanques adicionales de almacenamiento/estabilización (B-3 y B-4) que proporcionan el efluente de alimento al reactor biológico (mezcla de agua agroquímica pre-tratada del proceso físico-químico y de agua sanitaria).

**Tabla 5-14. Costes de las estrategias propuestas para el tratamiento del agua residual agroquímica.**

	<b>Alternativa: Coagulación + Fenton</b>	<b>Alternativa: Coagulación+ SBR</b>
<b>Caudal (Q) (m<sup>3</sup>/año)</b>	<b>483</b>	<b>483</b>
<b>Costes de inversión (€)</b>		
<b>Coste total de la planta (CT=CD+CI+OC)</b>	<b>122.000</b>	<b>277.000</b>
<b>Equipos (E)</b>	20.000	46.000
<b>Costes directos totales (CD)</b>	66.000	151.000
<b>Costes indirectos totales (CI)</b>	40.000	90.000
<b>Otros costes (OC)</b>	16.000	36.000
<b>Costes de amortización (€/año)</b>		
<b>Coste anual amortizado</b> ( $CA = \frac{(CT \cdot i)}{(1 - (\frac{1}{1+i})^n)}$ ; $i = 0,07$ ; $n = 20$ )	<b>11.509</b>	<b>26.132</b>
<b>Costes de operación (€/año)</b>		
<b>Coste anual operación (CAO)</b>	<b>5.871</b>	<b>7.092</b>
<b>Costes de materias primas</b>	4.803	3.525
• H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	475	-
• KOH	3.539	2.736
• FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	735	735
• Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	49	49
• Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	5	5
<b>Costes de servicios auxiliares</b>	4.059	4.575
• Electricidad	3.143	3.775
• Vapor de agua	370	272
• Gas natural	127	99
• Aire	156	166
• N <sub>2</sub>	263	263
<b>Costes de gestión de residuos</b>	0	1.019
<b>Beneficios anuales de productos (BA)</b>	- 2.991	- 2.027
<b>Coste unitario (€/m<sup>3</sup>)</b>		
<b>Coste unitario (CU = <math>\frac{CA+CAO}{Q}</math>)</b>	<b>36</b>	<b>69</b>

En el caso de los costes de operación, la combinación del tratamiento físico-químico y oxidación Fenton presenta un coste de 5.871 euros/año, ligeramente inferior también que la combinación propuesta de tratamiento físico-químico y tratamiento biológico para el lote 2 (7.092 euros/año). Esto se debe fundamentalmente a los costes de las materias primas (4.803 y 3.525 euros/año para los lotes 1 y 2, respectivamente), el consumo eléctrico (3.143 y 3.775 euros/año para los lotes 1 y 2, respectivamente), así como la presencia del proceso biológico en el

tratamiento del lote 2 que da lugar a unos costes de gestión de residuos de aproximadamente 1.000 euros/año. Para ambas estrategias, también se deben destacar los beneficios obtenidos por la valorización de los fangos activados como materiales adsorbentes, con un valor de mercado de 3 euros/kg, que asciende a una recaudación de aproximadamente 3.000 euros/año (Lote 1) y 2.000 euros/año (Lote 2). Todo ello da lugar a unos costes unitarios de tratamiento de **36 euros/m<sup>3</sup>** para el lote 1 y de **69 euros/m<sup>3</sup>** para el lote 2.

Asimismo, la Tabla 5-15 muestra los costes de ambas estrategias segregados para los diferentes tipos de tratamiento de cada una de las estrategias, para ver el peso de cada uno de ellos sobre los costes de inversión y operación.

**Tabla 5-15. Costes por tratamiento en cada uno de los estudios tecno-económicos realizados para el agua residual agroquímica.**

	Alternativa: Coagulación + Fenton	Alternativa: Coagulación+ SBR
<b>Caudal (Q) (m<sup>3</sup>/año)</b>	<b>483</b>	<b>483</b>
<b>Costes de inversión (€)</b>		
<b>Coste total de la planta (CT=CD+CI+OC)</b>	<b>122.000</b>	<b>277.000</b>
<b>Coagulación-Floculación</b>	<b>35.456</b>	<b>35.456</b>
<b>Fenton</b>	<b>14.320</b>	<b>-</b>
<b>SBR</b>	<b>-</b>	<b>170.909</b>
<b>Valorización fango</b>	<b>72.224</b>	<b>70.635</b>
<b>Costes de amortización (€/año)</b>		
<b>Coste anual amortizado</b> $(CA = \frac{(CT \cdot i)}{(1 - (\frac{1}{1+i})^n)}) ; i = 0,07; n = 20$	<b>11.509</b>	<b>26.132</b>
<b>Costes de operación (€/año)</b>		
<b>Coste anual operación (CAO)</b>	<b>5.871</b>	<b>7.092</b>
<b>Coagulación-Floculación</b>	<b>1.662</b>	<b>1.662</b>
<b>Fenton</b>	<b>2.160</b>	<b>-</b>
<b>SBR</b>	<b>-</b>	<b>3.499</b>
<b>Valorización fango</b>	<b>5.040</b>	<b>3.958</b>
<b>Beneficios anuales de productos (BA)</b>	<b>- 2.991</b>	<b>- 2.027</b>

Como se puede observar en ambos casos, respecto a la ponderación de los costes de equipos, las estrategias 1 y 2 presentan costes similares en el caso del tratamiento de coagulación-floculación. Sin embargo, existen

diferencias notables en el caso de los tratamientos de afino, donde el tratamiento biológico (170.909 euros) presenta costes más elevados que el tratamiento avanzado de oxidación tipo Fenton (14.320 euros). Esto se debe fundamentalmente al tamaño del biorreactor SBR (C-1) y a los tanques de almacenamiento de agua sanitaria (B-3) y el tanque adicional de homogeneización (B-4) necesarios para la homogeneización y estabilización del efluente residual alimentado al proceso biológico. Asimismo, el coste de las unidades del tratamiento de activación de los sólidos secos para producir adsorbentes (72.224 euros para el lote 1 y 70.635 euros para el lote 2) son muy similares entre sí. Todo ello conduce a unos costes de amortización de la planta que son un 127% superiores para la combinación del tratamiento físico-químico acoplado al tratamiento biológico del lote 2 en comparación con los costes del proceso combinado de tratamiento físico-químico y tratamiento de oxidación avanzada tipo Fenton del lote 1.

En los costes de operación, destaca el coste que supone la valorización del fango que presenta unos costes de 5.040 y 3.958 euros/año para los lotes 1 y 2, respectivamente. No obstante, la alternativa de tratamiento de estos residuos sólidos en un gestor autorizado resulta más costosa que la implantación de este tratamiento alternativo. Por otra parte, cuando se comparan los costes de operación de los tratamientos finales en ambas estrategias se observa como el tratamiento avanzado de oxidación tipo Fenton en las condiciones de operación empleadas es ligeramente más económico (2.160 euros/año) que el tratamiento biológico de operación secuencial SBR (3.499 euros/año), debido al bajo consumo de oxidante, y a que el proceso es auto-sostenido debido a la presencia de un cambiador de calor que calienta el agua alimentada a la temperatura de reacción.

Es importante destacar que el coste unitario es inferior en el caso del tratamiento del lote 1, que incluye un proceso de oxidación avanzada tipo Fenton que en el caso del lote 2, que posee un biorreactor secuencial SBR. Esto se debe a las suaves condiciones de operación empleadas en el tratamiento Fenton, que permiten tratar el agua residual con bajos costes de peróxido de hidrógeno, y a la parcial recuperación del calor del efluente tratado que posibilita que el proceso sea parcialmente auto-sostenido como se ha comentado previamente.

Si se comparan los costes de tratamiento de ambas alternativas con los costes de gestión de ese efluente residual que tiene actualmente la propia industria agroquímica (90 euros/m<sup>3</sup>, dato facilitado por la empresa), se observa un coste mucho menor para cualquiera de las estrategias estudiadas. Por ello, se puede afirmar que ambas estrategias de tratamiento resultan viable técnica y económicamente, suponiendo un ahorro de 26.082 euros/año en el caso del proceso físico-químico acoplado a un tratamiento de oxidación Fenton, y 10.143 euros/año en el caso proceso físico-químico acoplado a un tratamiento biológico. En el caso de la estrategia más económica, se consigue un ahorro de los costes unitarios de tratamiento del 60% aproximadamente y su implantación permitiría recuperar la inversión que supone la planta en 5 años aproximadamente.

## **5.2. Tratamiento del agua residual farmacéutica**

El agua residual de la industria farmacéutica procede de la empresa Servier dedicada a la síntesis de productos intermedios de diferentes principios activos farmacéuticos que son utilizados en la formulación de medicamentos empleados para las enfermedades del corazón, osteoporosis y anti-depresivos. El agua residual estudiada en la investigación de la presente Tesis doctoral resulta de la mezcla de los efluentes residuales de los distintos procesos de síntesis de la planta tras una previa separación de los disolventes en unidades específicas de la propia planta.

### **5.2.1. Caracterización inicial**

La caracterización inicial del agua residual farmacéutica se muestra en la Tabla 5-16. Como se puede observar, la caracterización incluye parámetros legislados, así como otros parámetros que pueden ser determinantes para la selección del tipo de tratamiento más adecuado.

Tabla 5-16. Caracterización inicial del agua residual farmacéutica.

Parámetros, unidades	Valor límite (a)	Medida (b)
<b>PARÁMETROS GENERALES REGULADOS POR DECRETO 57/2005 (a)</b>		
pH (intervalo permisible)	6,0 - 10,0	5,52 ± 0,05
Demanda química de oxígeno (DQO), mg/L	1750	7010 ± 127
Sólidos en suspensión, mg/L	1000	790 ± 60
Conductividad, $\mu\text{S}/\text{cm}^2$	7500	9600 ± 600
Sulfatos, mg/L	1000	293 ± 25
Nitrógeno total (NT), mg N/L	125	207 ± 13
<b>METALES</b>		
Al, mg/L	20	< 20
As, mg/L	1	< 1
Ba, mg/L	20	< 20
B, mg/L	3	< 3
Cd, mg/L	0,5	< 0,5
Cu, mg/L	3	< 3
Cr, mg/L	3	< 3
Sn, mg/L	2	< 2
Fe, mg/L	10	< 10
Mn, mg/L	2	< 2
Hg, mg/L	0,1	< 0,1
Ni, mg/L	5	< 5
Ag, mg/L	1	< 1
Pb, mg/L	1	< 1
Se, mg/L	1	< 1
Zn, mg/L	3	< 3
<b>OTROS PARÁMETROS NO REGULADOS</b>		
Demanda química de oxígeno (DQO <sub>s2</sub> ), mg/L Muestra filtrada tamiz 2 $\mu\text{m}$		6984 ± 95
Demanda química de oxígeno (DQO <sub>s0,45</sub> ), mg/L Muestra filtrada tamiz 0,45 $\mu\text{m}$		4190 ± 57
Demanda química de oxígeno (DQO <sub>s0,2</sub> ), mg/L Muestra filtrada tamiz 0,2 $\mu\text{m}$		3573 ± 48
Sólidos totales, mg/L		17615 ± 489
Sólidos totales fijos, mg/L		15929 ± 207
Sólidos totales volátiles, mg/L		1685 ± 123
Carbono orgánico total (COT), mg/L		1440 ± 30
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , mg/L		< 0,01
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , mg/L		1,1 ± 0,1
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , mg/L		< 0,01
Cloruros, mg/L		9500 ± 2500
Ca, mg/L		480 ± 1
Mg, mg/L		4,1 ± 0,1
K, mg/L		4000 ± 100
Na, mg/L		1791 ± 180
P, mg/L		0,24 ± 0,02
Li, mg/L		17,1 ± 3,5
Turbidez, UNT		165 ± 3
<b>RESULTADOS TEST RESPIROMÉTRICO</b>		
Biodegradabilidad (%)		17 ± 4
Toxicidad (%)		11 ± 2
Inhibición (%)		30 ± 5

(a) Límites legales Decreto 57/2005 (Comunidad de Madrid); (b) Valor medio y desviación estándar obtenida a partir de 3 réplicas.



La carga orgánica contaminante del agua residual farmacéutica en términos de DQO y COT es moderada, con valores de 7.010 mg O<sub>2</sub>/L y 1.440 mg/L, respectivamente, aunque la concentración de DQO es superior al límite máximo de vertido de 1.750 mg O<sub>2</sub>/L (Decreto 57/2005). Por otra parte, se debe destacar también una concentración de nitrógeno total por encima del límite de vertido (125 mg/L) con un valor de 206 mg/L. El contenido de nitrógeno se debe principalmente a nitrógeno orgánico, presentando una baja concentración de nitratos (1,1 mg/L) y niveles de nitritos y nitrógeno amoniacal por debajo de 0,01 y 0,01, respectivamente.

La concentración de sólidos totales es de 17.615 mg/L, destacando una fracción mayoritaria de sólidos totales fijos con una concentración de 15.929 mg/L (90%), probablemente debido a un alto contenido de sales. Así, se detectaron concentraciones de cloruros de 9.500 mg/L y de sulfatos de 293 mg/L, éstos últimos por debajo de los límites de vertido (1.000 mg/L), así como concentraciones importantes de potasio (4.000 mg/L), sodio (191 mg/L), calcio (480 mg/L), litio (171 mg/L) y magnesio (4,1 mg/L). Respecto a los metales regulados, ninguno de ellos fue detectado por encima de los límites de vertido.

Dentro de la elevada concentración de sólidos totales, la concentración de sólidos en suspensión es baja, de únicamente 790 mg/L, por debajo del límite legislativo del Decreto 57/2005. Además el agua posee una turbidez de 165 UNT. Por tanto, la concentración de sólidos disueltos es de 16.825 mg/L, los cuales podrían tener un tamaño coloidal por debajo de 2 µm teniendo en cuenta el típico método estandarizado empleado para el análisis de sólidos en suspensión (APHA, 1998). Para determinar la posible presencia de sólidos coloidales de diferente tamaño se analizó la concentración de DQO del agua residual tras ser filtrada mediante filtros de diferente tamaño de poro como se muestra en la Tabla 5-16. La concentración de DQO inicial, como se ha comentado previamente es de 7.010 mg O<sub>2</sub>/L. La concentración de DQO de las muestras acuosas tras ser filtradas por filtros de 2, 0,45 y 0,2 µm (DQO<sub>2µm</sub>, DQO<sub>0,45µm</sub>, DQO<sub>0,2µm</sub>) son de 6.984 mg O<sub>2</sub>/L, 4.190 mg O<sub>2</sub>/L y 3.573 mg O<sub>2</sub>/L, respectivamente. Estos resultados ponen de manifiesto la posible existencia de una fracción importante de sólidos coloidales en el rango de 2 a 0,2 µm, con una disminución de la concentración de DQO soluble de la fracción líquida tras la filtración por el tamiz de 0,2 µm de aproximadamente un 49%. Además, según la caracterización de sólidos totales fijos y en suspensión, esta

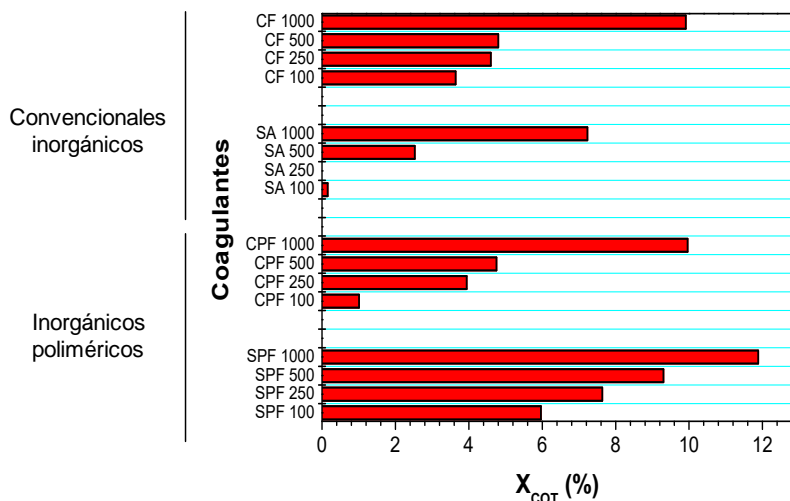
fracción es previsible que sea mayoritariamente de sales inorgánicas solvatadas.

Finalmente, los resultados obtenidos de los ensayos respirométricos indican que el agua residual farmacéutica presenta una baja biodegradabilidad (17%) y valores de toxicidad e inhibición significativos (11% y 30%, respectivamente).

Los resultados de caracterización del agua residual farmacéutica indican una baja biodegradabilidad con una carga moderada de materia orgánica, y una concentración elevada de sólidos totales fijos, principalmente disueltos. Debido a esa elevada carga de sólidos disueltos inorgánicos, se propone el estudio de un tratamiento físico-químico de coagulación/floculación previo a cualquier tipo de tratamiento posterior de afino. Por otra parte, también se plantea un proceso avanzado de oxidación tipo Fenton, dado que la propia empresa emplea esta tecnología en el tratamiento de este efluente residual. El estudio del proceso Fenton se centrará en la evaluación de condiciones de operación más suaves que permitan alcanzar un efluente susceptible de ser sometido a un tratamiento biológico posterior en lugar de una elevada mineralización como se plantea en el proceso Fenton de la planta farmacéutica.

### **5.2.2. Pre-tratamiento físico-químico**

El tratamiento físico-químico evaluado ha sido un tratamiento de coagulación-floculación empleando coagulantes inorgánicos convencionales como el sulfato de aluminio (SA;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) y el cloruro férrico (CF;  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y otros coagulantes inorgánicos poliméricos como el cloruro poliférrico (CPF) y el sulfato poliférrico (SPF). En el caso de los coagulantes poliméricos, ambos fueron preparados con una relación molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  de 2. En la Figura 5-24 se muestran los resultados de reducción de COT de los distintos experimentos realizados con los coagulantes mencionados en el rango de concentraciones de hierro o aluminio (en el caso del SA) de 100, 250, 500 y 1.000 mg/L.



**Figura 5-24. Reducción de COT (%) de los experimentos de coagulación-floculación del agua farmacéutica.**

En los experimentos usando los coagulantes convencionales, se observa que el cloruro férrico resulta más eficaz que el sulfato de aluminio, si bien, el porcentaje de eliminación de COT alcanzado es bajo variando entre el 4% y el 10% en el rango de concentraciones estudiadas de 100 mg/L y 1.000 mg/L, respectivamente. Debido a que el cloruro férrico resultó ligeramente más eficaz, se evaluaron los coagulantes inorgánicos poliméricos de cloruro poliférrico y sulfato poliférrico. Como se puede observar, la utilización de estos coagulantes inorgánicos poliméricos no supuso una mejora significativa respecto al coagulante convencional de cloruro férrico, al alcanzar reducciones de COT en torno al 10-12% para las mayores concentraciones de coagulante de 1.000 mg/L. La influencia de la concentración fue apreciable, produciendo incrementos de reducción de COT entre el 2% y el 12%, pero en cualquier caso, en un rango muy bajo de eficacia.

A la vista de estos resultados, se seleccionó el ensayo del coagulante de sulfato poliférrico para evaluar la biodegradabilidad del sobrenadante acuoso mediante el test respirométrico. La biodegradabilidad se incrementó ligeramente desde un 17% hasta un 35%, mientras que la

toxicidad e inhibición se mantuvieron prácticamente inalteradas con respecto al agua residual sin tratar, alcanzando valores de 10% y 28% respectivamente. Estos resultados obtenidos del tratamiento físico-químico de coagulación-floculación permitieron descartar este pre-tratamiento con coagulantes convencionales de hierro y aluminio, así como poliméricos para obtener un efluente susceptible de tratamiento biológico posterior.

### **5.2.3. Pre-tratamiento avanzado de oxidación Fenton**

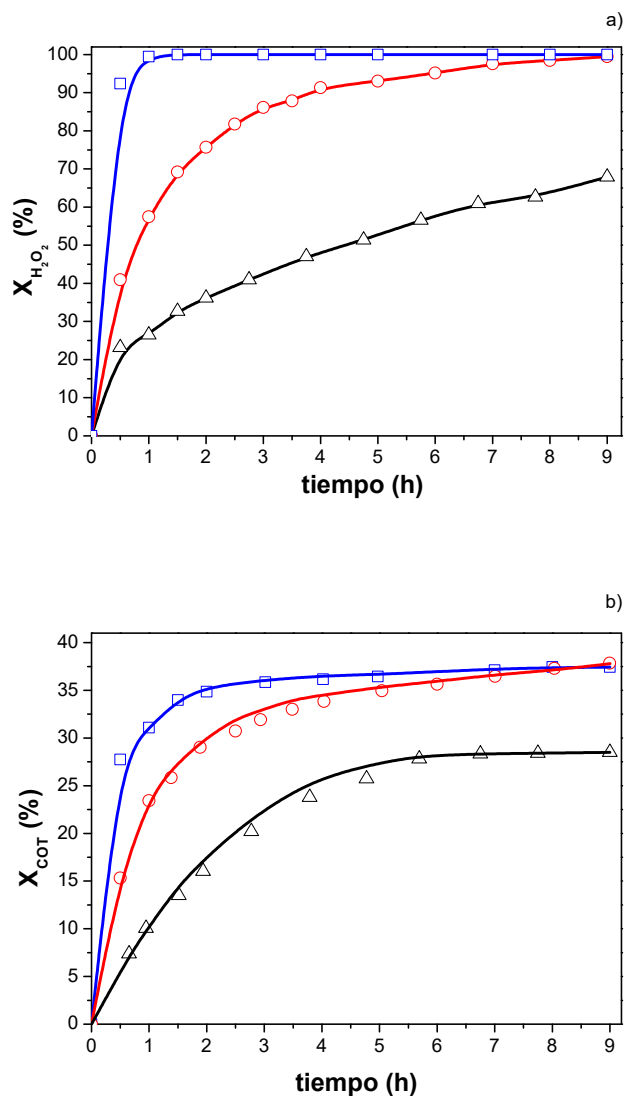
Inicialmente se evaluaron las condiciones de operación del proceso Fenton homogéneo que se emplea actualmente en la industria farmacéutica para el tratamiento de este agua residual. En este proceso se utilizan 3,6 litros de peróxido de hidrógeno 100% por kilogramo DQO eliminada ( $21,5 \text{ mgH}_2\text{O}_2/\text{mgCOT}_0$ ), una temperatura de  $120^\circ\text{C}$  y una presión de 1,2 bar para mantener el agua en fase líquida. Como catalizador se utiliza hierro y cobre a partir de la adición de sulfatos de hierro y cobre en una proporción aproximada de 25 gramos de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mgFe}/\text{mgCOT}_0$ ) y 1,7 gramos de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  por kilogramo de DQO eliminada ( $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mgCu}/\text{mgCOT}_0$ ). Operando con un tiempo de residencia de 1h y acidificando el agua hasta un pH 3 se obtiene una elevada eliminación de la materia orgánica del agua residual con una reducción del 87% de su DQO inicial. El objetivo de la presente investigación no fue obtener tasas de reducción de DQO tan elevadas a partir de un excesivo consumo de peróxido de hidrógeno como oxidante y una temperatura relativamente elevada ( $120^\circ\text{C}$ ), sino alcanzar menores tasas de reducción que dejen subproductos orgánicos de oxidación biodegradables con un menor aporte de peróxido de hidrógeno y una temperatura más baja, lo cual reducirá sustancialmente los costes de operación del proceso. Los experimentos realizados en esta investigación se llevaron a cabo en un reactor tipo "batch" discontinuo descrito en el apartado 4.2.2.2. del procedimiento experimental. El objetivo principal del estudio fue alcanzar un efluente de mayor biodegradabilidad en un tiempo razonable de reacción (aproximadamente 1 hora) variando las concentraciones de catalizador, peróxido de hidrógeno y temperatura. Inicialmente, se estudió la influencia de la concentración de Fe y Cu como catalizadores empleando una concentración de peróxido de hidrógeno de  $7,5 \text{ mg}/\text{mgCOT}_0$  (65% inferior a la empleada en planta de la industria farmacéutica). Posteriormente, se

estudió la posibilidad de reducir la concentración de peróxido hasta 3,2 mg/mgCOT<sub>0</sub> y finalmente, se evaluó el efecto de la temperatura en un rango de 70°C a 90°C, correspondientes a temperaturas entre 50°C y 30°C menores que la empleadas en el proceso industrial. Para la monitorización de la eficacia del proceso Fenton en las condiciones de operación estudiadas se evaluó la concentración de carbono orgánico total y los resultados de los test respirométricos de biodegradabilidad.

### **a) Influencia de la concentración de catalizador**

La influencia de la concentración de catalizador se evaluó a una temperatura de 70°C y una concentración de peróxido de hidrógeno de 7,5 mg/mgCOT<sub>0</sub>, temperatura y concentración de oxidante inferiores a las empleadas en el proceso industrial (120°C y una concentración de oxidante de un 35% de la utilizada en el proceso industrial). La concentración de catalizador de hierro y cobre se ha variado entre  $7,2 \cdot 10^{-2}$  mgFe/mgCOT<sub>0</sub> y  $6,3 \cdot 10^{-3}$  mgCu/mgCOT<sub>0</sub> (3Cat/35%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/T70°C);  $2,4 \cdot 10^{-2}$  mgFe/mgCOT<sub>0</sub> y  $2,1 \cdot 10^{-3}$  mgCu/mgCOT<sub>0</sub> (1Cat/35%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/T70°C) y  $0,8 \cdot 10^{-2}$  mgFe/mgCOT<sub>0</sub> y  $0,7 \cdot 10^{-3}$  mgCu/mgCOT<sub>0</sub> (1/3Cat/35%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/T70°C), manteniéndose la misma relación de hierro y cobre empleada en el proceso Fenton de la planta farmacéutica. La nomenclatura empleada de 3Cat, 1Cat y 1/3Cat hace referencia a la concentración de catalizador utilizado en los experimentos respecto a la concentración empleada en el proceso industrial.

La Figura 5-25 (a) y (b) muestra la reducción de COT y la conversión de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de los tres experimentos realizados con las diferentes concentraciones de catalizador.



**Figura 5-25. Influencia de la concentración de catalizador en la conversión de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (%) (a) y reducción de COT (%) (b). Condiciones de reacción: T= 70°C; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 7,5 mgH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/mgCOT<sub>0</sub>. □ : 7,2·10<sup>-2</sup> mgFe/mgCOT<sub>0</sub> y 6,3·10<sup>-3</sup> mgCu/mgCOT<sub>0</sub>; ○ : 2,4·10<sup>-2</sup> mgFe/mgCOT<sub>0</sub> y 2,1·10<sup>-3</sup> mgCu/mgCOT<sub>0</sub>; △ : 0,8·10<sup>-2</sup> mgFe/mgCOT<sub>0</sub> y 0,7·10<sup>-3</sup> mgCu/mgCOT<sub>0</sub>.**

Como se observa en la Figura 5-25, la concentración de catalizador muestra un importante efecto en la conversión del peróxido de hidrógeno y en la reducción de COT. La conversión total del oxidante es muy importante

tanto desde el punto de vista de la eficacia del proceso, máximo aprovechamiento de su potencial como promotor de radicales hidroxilo oxidantes en el proceso catalítico Fenton, como para el posible acoplamiento del proceso Fenton con un proceso biológico. Como se puede observar en la Figura 5-25 (a), a medida que aumenta la concentración de catalizador se incrementa la velocidad a la que se consume el peróxido de hidrógeno. De este modo, se observó que cuando se trabajaba con la menor concentración de catalizador (un tercio de la concentración industrial), el peróxido de hidrógeno sólo se consumió a lo largo de las 9 horas de reacción hasta un 68% de conversión. Cuando la cantidad de catalizador se incrementó tres veces, se observó como el peróxido se consumía justo a las 9 horas, lo cual requeriría tiempos de residencia muy elevados. Finalmente, al aumentar la concentración de catalizador tres veces más, la conversión total de peróxido de hidrógeno se produce en apenas 1,5 horas. En este sentido, es evidente que el incremento de la concentración de catalizador provoca un incremento de la velocidad de descomposición, si bien es necesario utilizar una concentración de  $7,2 \cdot 10^{-2}$  mgFe/mgCOT<sub>0</sub> y  $6,3 \cdot 10^{-3}$  mgCu/mgCOT<sub>0</sub>, que es tres veces la concentración de catalizador empleada en el proceso de la planta farmacéutica para conseguir una conversión total en un tiempo de reacción próximo al tiempo de residencia del proceso industrial y en condiciones moderadas de temperatura.

En cuanto a la reducción de COT (Figura 5-25 (b)), se puede observar que a medida que aumenta la concentración de catalizador, y con ello la conversión de peróxido de hidrógeno, se produce un incremento en la eliminación del COT del agua residual. Así, cuando se utiliza la menor concentración de catalizador, la reducción de COT es de un 28%, pero para alcanzar esta reducción es necesario un tiempo de reacción de 9 horas. En el caso de las reacciones con la concentración intermedia y mayor se alcanzan reducciones similares, de 35% y 34%, respectivamente, si bien a tiempos de reacción muy diferentes, de 9 horas y 1,5 horas, respectivamente.

Finalmente, la biodegradabilidad se evaluó mediante ensayos respirométricos de muestras tomadas a diferentes tiempos de reacción en función de la concentración de catalizador. En todos los casos, las muestras estudiadas fueron aquéllas en las que el peróxido de hidrógeno se consumió

totalmente, lo que significa 1,5h para el experimento con mayor concentración de catalizador y 9h para los experimentos con menores concentraciones, aunque en el caso de la concentración más baja, como el peróxido de hidrógeno no se consumió completamente, se forzó su descomposición con óxido de manganeso. Los resultados de los ensayos respirométricos para la determinación de la biodegradabilidad, toxicidad e inhibición, así como la reducción de COT y la conversión de peróxido de hidrógeno para las muestras estudiadas se recogen en la Tabla 5-17.

**Tabla 5-17. Resultados respirométricos y eliminaciones de COT (%) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (%) en función de la dosis de catalizador.**

Experimentos catalíticos	Conversión H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	Eliminación COT (%)	Biodegr. (%)	Toxicid. (%)	Inhibición (%)
3Cat/35%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /T70°C <sup>(a)</sup>	100	34,0	96,8	2,1	-
1Cat/35%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /T70°C <sup>(b)</sup>	100	35,3	70,2	0,8	6,2
1/3Cat/35%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /T70°C <sup>(c)</sup>	68,1	28,5	42,4*	-	3,2*

Muestras tomadas a tiempos de reacción de (a) 1,5h, (b) 9h y (c) 9h; (\*) El peróxido de hidrógeno remanente se eliminó mediante MnO<sub>2</sub>.

Como se puede observar, cuando se trabaja con la mayor concentración de catalizador se produce un incremento de la biodegradabilidad hasta un 97%. En el caso de las reacciones con las concentraciones intermedias y menores de catalizador se produjo una disminución de la biodegradabilidad hasta el 70% y el 42% respectivamente. El aumento de la concentración de catalizador incrementó ligeramente la toxicidad hasta un 2,1%. En cualquier caso, los valores de toxicidad o inhibición de las muestras analizadas fueron siempre muy bajos y próximos al límite de detección del ensayo respirométrico. Por tanto, a partir del estudio realizado, se considera que el incremento de la concentración de catalizador hasta  $7,2 \cdot 10^{-2}$  mgFe/mgCOT<sub>0</sub> y  $6,3 \cdot 10^{-3}$  mgCu/mgCOT<sub>0</sub> (igual a tres veces la empleada en el proceso Fenton de la planta farmacéutica) es necesaria en las condiciones de operación estudiadas (temperatura de 70°C y concentración de peróxido del 35% de la empleada en el proceso industrial) para alcanzar una reducción moderada de COT (aproximadamente del 34%), pero con una alta biodegradabilidad de la materia orgánica remanente en un tiempo de reacción de aproximadamente una hora y media.



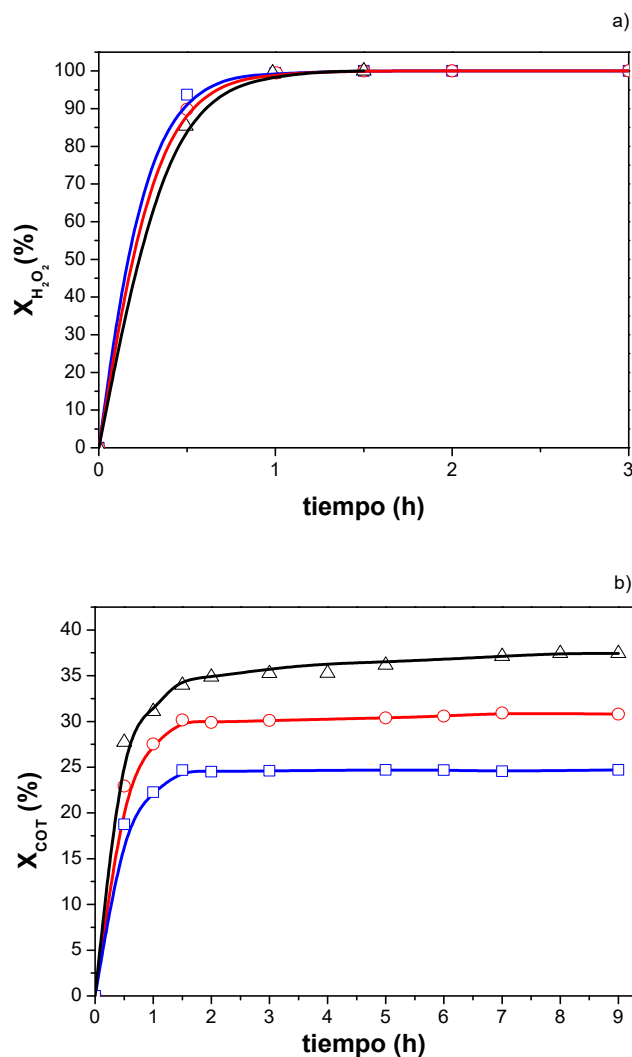
## **b) Influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno**

La influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno se llevó a una temperatura de reacción de 70°C y una concentración de  $7,2 \cdot 10^{-2}$  mgFe/mgCOT<sub>0</sub> y  $6,3 \cdot 10^{-3}$  mgCu/mgCOT<sub>0</sub>. La concentración de peróxido de hidrogeno se varió entre 7,5; 5,4; y 3,2 mg/mgCOT<sub>0</sub>, concentraciones que corresponden a dosis de oxidante del 35%, 25% y 15% de la concentración empleada en el proceso de tratamiento de la planta farmacéutica. Según la nomenclatura utilizada los experimentos relativos a las diferentes concentraciones de peróxido se han designado como 3Cat/35%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/T70°C, 3Cat/25%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/T70°C, 3Cat/15%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/T70°C. Los resultados de la conversión de peróxido de hidrógeno y la reducción de COT se muestran en la Figura 5-26 (a) y (b).

Como se puede observar en la Figura 5-26 (a) la conversión de peróxido de hidrógeno fue completa después de 1,5 horas para todas las concentraciones, aumentando ligeramente su cinética de conversión al disminuir la concentración de oxidante. Sin embargo, los resultados no son similares para el caso de la eliminación de COT. Como se observa en la Figura 5-26 (b) a medida que disminuye la concentración de peróxido de hidrógeno se produce una disminución de la reducción de COT, pasando desde un 34% a un 25%. Es también evidente que una vez agotado el peróxido de hidrógeno, la conversión de COT se mantiene constante.

Los resultados de biodegradabilidad, toxicidad e inhibición de los ensayos respirométricos junto con la reducción de COT y la conversión de peróxido se muestran en la Tabla 5-18. Las muestras seleccionadas para los ensayos respirométricos fueron las obtenidas al cabo de 1,5 horas para cada una de las tres reacciones, ya que a ese tiempo el peróxido de hidrógeno se había consumido completamente. Finalmente, al finalizar las reacciones catalíticas se procedió a realizar un ensayo respirométrico con el efluente obtenido tras la conversión total del peróxido de hidrógeno (1,5 horas). Como se puede observar, la disminución de la concentración de peróxido produce una disminución de la biodegradabilidad con un descenso del 97% al 48%. Respecto a la toxicidad o carácter inhibitorio, no se mostraron valores significativos independientemente de la concentración de peróxido empleada. Por tanto, se puede concluir que la disminución de la

concentración de peróxido de hidrógeno en las condiciones empleadas no permiten mantener la biodegradabilidad alcanzada con la máxima concentración estudiada de  $7,5 \text{ mgH}_2\text{O}_2/\text{mgCOT}_0$  (35% de la concentración empleada en el proceso de tratamiento de la planta farmacéutica).



**Figura 5-26.** Influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno en la conversión de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (%) (a) y en la reducción de COT (%) (b). Condiciones de reacción:  $T = 70^\circ\text{C}$ ;  $[\text{Catalizador}] = 7,2 \cdot 10^{-2} \text{ mgFe}/\text{mgCOT}_0$  y  $6,3 \cdot 10^{-3} \text{ mgCu}/\text{mgCOT}_0$ .  $\square$  :  $3,2 \text{ mgH}_2\text{O}_2/\text{mgCOT}_0$  (15%);  $\circ$  :  $5,4 \text{ mgH}_2\text{O}_2/\text{mgCOT}_0$  (25%);  $\Delta$  :  $7,5 \text{ mgH}_2\text{O}_2/\text{mgCOT}_0$  (35%).

**Tabla 5-18. Resultados de los ensayos respirométricos de biodegradabilidad, reducción de COT y conversión de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de los experimentos de diferente concentración de peróxido de hidrógeno.**

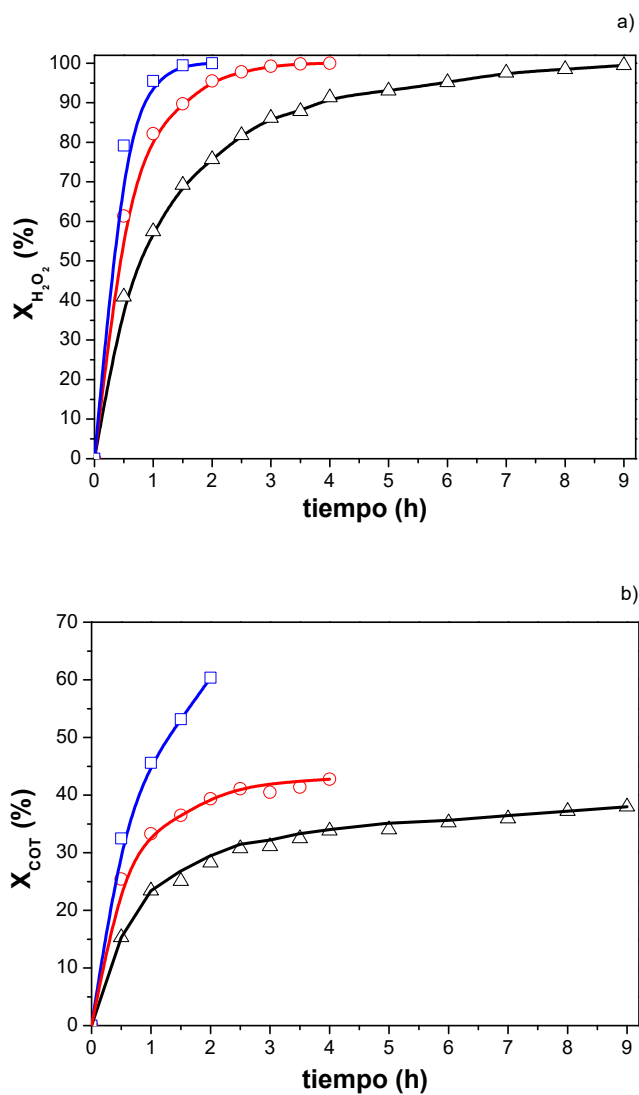
Experimentos catalíticos	Conversión H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	Eliminación COT (%)	Biodegrad. (%)	Toxicid. (%)	Inhibi. (%)
3Cat/35%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /T70°C*	100	34,0	96,8	2,1	-
3Cat/25%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /T70°C*	100	30,1	52,8	-	-
3Cat/15%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /T70°C*	100	24,6	47,6	-	-

(\*) Muestras tomadas a tiempos de reacción de 1,5h de los experimentos respectivos.

### c) Influencia de la temperatura

El estudio de la influencia de la temperatura se realizó a 70°C, 80°C y 90°C manteniendo constantes la concentración de peróxido de hidrógeno (7,5 mg/mgCOT<sub>0</sub>) y de catalizador (2,4·10<sup>-2</sup> mgFe/mgCOT<sub>0</sub> y 2,1·10<sup>-3</sup> mgCu/mgCOT<sub>0</sub>). La concentración de oxidante se fijó en un 35% de la empleada en el proceso de la planta farmacéutica. En el caso del catalizador, la concentración se redujo a la mencionada, similar a la empleada en dicho proceso en lugar de tres veces superior como se había fijado previamente. El objetivo de este cambio es evaluar la activación de la descomposición del peróxido con el aumento de temperatura y reducir de este modo la excesiva producción de fangos metálicos residuales al final del proceso que lleva consigo la utilización de una elevada concentración de catalizador. Los resultados obtenidos de los experimentos a diferentes temperaturas respecto a la conversión de peróxido de hidrógeno y reducción de COT se muestran en la Figura 5-27 (a) y (b).

Como se puede observar en la Figura 5-27 (a), la velocidad de conversión de peróxido está claramente influenciada por la temperatura de reacción, aumentando significativamente con la temperatura. Así, se alcanza la conversión total del oxidante aproximadamente a 2, 4 y 9 horas para 90°C, 80°C y 70°C, respectivamente. El experimento a 90°C y una concentración de catalizador intermedia de 2,4·10<sup>-2</sup> mgFe/mgCOT<sub>0</sub> y de 2,1·10<sup>-3</sup> mgCu/mgCOT<sub>0</sub> permitió la conversión total del peróxido en un tiempo ligeramente superior al experimento a 70°C y una mayor concentración de catalizador (7,2·10<sup>-2</sup> mgFe/mgCOT<sub>0</sub> y 6,3·10<sup>-3</sup> mgCu/mgCOT<sub>0</sub>).



**Figura 5-27. Influencia de la temperatura en la conversión de  $H_2O_2$  (%) (a) y en la reducción de COT (%) (b). Condiciones de reacción:  $[H_2O_2] = 7,5 \text{ mgH}_2O_2/\text{mgCOT}_0$ ;  $[\text{Catalizador}] = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mgFe}/\text{mgCOT}_0$  y  $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mgCu}/\text{mgCOT}_0$ . □ : 90 °C; ○ : 80 °C; △ : 70 °C.**

Por otra parte, si se observa la Figura 5-27 (b) también se produce un aumento de la reducción de COT y de su cinética de eliminación con el aumento de la temperatura. De este modo, se alcanzaron reducciones del 60%, 42% y 38% para 90, 80 y 70°C, respectivamente. Por lo tanto, un incremento en la temperatura provoca no sólo un aumento de las cinéticas de la activación del peróxido y de la mineralización de carbono sino también mayores tasas de reducción de COT. Esto está en consonancia con lo observado por otros autores que han determinado que un aumento de la temperatura tiene un efecto determinante en el incremento de la mineralización del carbono orgánico total (Zazo y col., 2011; Pliego y col., 2012; Muñoz y col., 2014).

Los resultados del análisis respirométrico a los tiempos en los que el peróxido de hidrógeno se consumió completamente para cada una de las temperaturas, así como la reducción de COT y conversión de peróxido para esos tiempos se muestran en la Tabla 5-19. Como se puede observar, a medida que aumenta la temperatura se produce un aumento de la biodegradabilidad, la cual parece estar asociada con el mayor grado de reducción de COT alcanzado. En este sentido, el aumento de la temperatura produce un aumento de la biodegradabilidad desde el 70% hasta el 99% para 70°C y 90°C, respectivamente. Respecto a la toxicidad o carácter inhibitorio, no se mostraron valores significativos, solamente para la temperatura de 70°C se mostró un valor de 6% de inhibición, el cual se redujo hasta valores no detectables para las temperaturas superiores. En cuanto a la toxicidad, los valores estimados fueron en todos los casos inferiores al 3%.

**Tabla 5-19. Resultados respirométricos y eliminaciones de COT (%) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (%) en función de la temperatura de reacción.**

Experimentos catalíticos	Conversión H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	Eliminación COT (%)	Biodegrad. (%)	Toxicid. (%)	Inhibición (%)
1Cat/35% $H_2O_2$ /T70°C <sup>(a)</sup>	100	37,8	70,2	0,8	6,2
1Cat/35% $H_2O_2$ /T80°C <sup>(b)</sup>	100	42,5	89,0	2,6	-
1Cat/35% $H_2O_2$ /T90°C <sup>(c)</sup>	100	60,4	99,1	0,4	-

Muestras tomadas a tiempos de reacción de: (a) 9h, (b) 4h y (c) 2h.

#### d) Selección de condiciones óptimas del pre-tratamiento de oxidación Fenton

Con el fin de alcanzar un proceso avanzado de oxidación tipo Fenton que proporcione un efluente biodegradable para un posterior tratamiento biológico, se ha llevado a cabo el estudio de diferentes variables que pueden afectar significativamente tanto a la eficacia del tratamiento como a sus costes de operación (concentraciones de catalizador y peróxido de hidrogeno y temperatura de reacción). Los ensayos realizados revelan dos alternativas para alcanzar una alta biodegradabilidad con una concentración moderada de peróxido de hidrógeno:

(i) Mayor temperatura (90°C) y menor concentración de catalizador de hierro y cobre ( $2,4 \cdot 10^{-2}$  mgFe/mgCOT<sub>0</sub> y  $2,1 \cdot 10^{-3}$  mgCu/mgCOT<sub>0</sub>).

(ii) Menor temperatura (70°C) con una mayor concentración de catalizador de hierro y cobre ( $7,2 \cdot 10^{-2}$  mgFe/mgCOT<sub>0</sub> y  $6,3 \cdot 10^{-3}$  mgCu/mgCOT<sub>0</sub>).

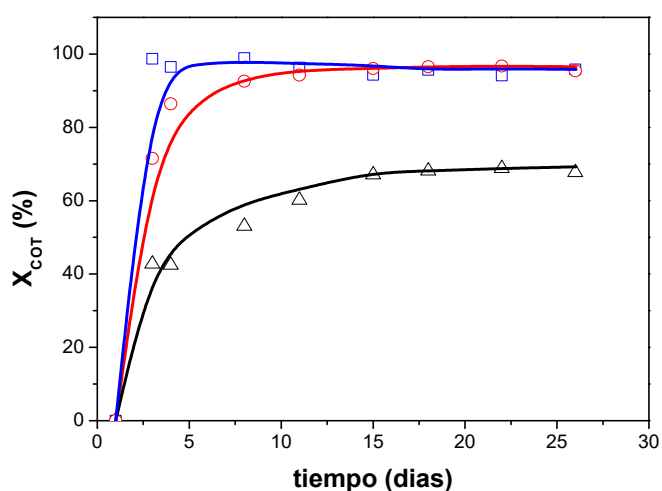
De las dos opciones, se seleccionó operar con menor temperatura de operación a pesar de tener que utilizar una mayor concentración de catalizador puesto que los costes energéticos de mantener el reactor a una mayor temperatura resultan más elevados que aumentar el consumo de sales comunes de hierro y cobre como catalizador (Wang y col., 2016). En la Tabla 5-20 se hace una comparación de las condiciones de operación seleccionadas en este estudio para obtener un efluente biodegradable que pueda ser tratado finalmente en un tratamiento biológico y las empleadas en la planta farmacéutica que utiliza el proceso Fenton para obtener un efluente con una alta reducción de materia orgánica (87% de DQO).

**Tabla 5-20. Comparación entre las condiciones optimizadas en este estudio y las empleadas en el proceso Fenton en la planta farmacéutica.**

Parámetros	mgH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /mgCOT <sub>0</sub>	mgFe/mgCOT <sub>0</sub>	mgCu/mgCOT <sub>0</sub>	T (°C)	P (bar)
Presente estudio	7,5	$7,2 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	70	Atmosférica
Industria farmacéutica	21,5	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	120	1,2

Como se puede observar, las condiciones seleccionadas en este estudio para aumentar la biodegradabilidad permiten un importante ahorro de peróxido de hidrógeno, reduciendo su concentración un 65% respecto al proceso de la planta farmacéutica (7,5 frente a 21,5 mgH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/mgCOT<sub>0</sub>), así como energético al disminuir la temperatura del reactor de 120°C a 70°C. Asimismo, la disminución de la temperatura también evita la presurización del sistema reduciendo también los costes relacionados con la presurización.

Para asegurar la biodegradabilidad del efluente tratado tras las condiciones seleccionadas se realizó un ensayo Zahn-Wellens (OECD, 1992) que permite evaluar la biodegradabilidad en ensayos más prolongados (28 días) a diferencia de los ensayos respirométricos (Figura 5-28).



**Figura 5-28. Ensayos de biodegradabilidad de Zahn-Wellens. □ : Patrón de control biodegradable (acetato de sodio); ○ : Agua residual tratada; △ : Agua residual.**

La Figura 5-28 muestra los resultados de los ensayos de biodegradabilidad de Zahn-Wellens realizados para el agua residual tratada en las condiciones seleccionadas y el agua residual original. Adicionalmente, también se incluyó un ensayo de un patrón de control de acetato de sodio como compuesto fácilmente biodegradable. Como se puede observar en la

Figura 5-28, en el caso del agua residual tratada la biodegradabilidad alcanzada en términos de eliminación de COT es de un 95%. El resultado alcanzado es bastante similar al que se obtiene con el sustrato fácilmente biodegradable que alcanza un valor final de un 95%. Por otra parte, la biodegradabilidad del agua residual sin tratar es significativamente inferior con una reducción de COT del 68% tras 28 días de ensayo.

Por último, es necesario indicar que para evaluar un posible tratamiento biológico del agua residual farmacéutica pre-tratada a partir del proceso Fenton en las condiciones definidas es ineludible una etapa de neutralización para adaptar el pH a los valores habituales de un tratamiento biológico, así como para precipitar y separar las especies de hierro y cobre disueltas en el agua como resultado del catalizador empleado en el proceso Fenton. Para ello, el agua pre-tratada mediante el proceso Fenton fue neutralizada añadiendo una disolución de NaOH 30% p/v hasta alcanzar un pH de 6,5. Posteriormente, se dejó decantar el contenido durante 8,2 horas, permitiendo la separación del fango metálico formado. En la Tabla 5-21 se muestran los parámetros físico-químicos más relevantes de carga de carbono, nitrógeno y especies de hierro y cobre del agua residual farmacéutica original y después del tratamiento de oxidación Fenton y su neutralización final. Como se puede observar el agua pre-tratada cuenta con una concentración de DQO y de nitrógeno total aún por encima de los límites legales de vertido de la Comunidad de Madrid (Decreto 57/2005). La neutralización del agua pre-tratada no ha originado una disminución significativa de la concentración de DQO o nitrógeno total. Por el contrario, la neutralización si ha producido una reducción sustancial de las concentraciones de hierro y cobre hasta valores por debajo de los límites establecidos por la legislación de 10 mg/L y 3 mg/L, respectivamente.



**Tabla 5-21. Caracterización físico-química del agua residual farmacéutica original y pre-tratada, antes y después de neutralización.**

	Agua residual farmacéutica <sup>a</sup>	Agua residual pre-tratada <sup>a</sup>	Agua pre-tratada neutralizada <sup>a</sup>	Legislación (Decreto 57/2005)
<b>pH</b>	5,52 ± 0,05	<b>2,08 ± 0,10</b>	<b>6,5 ± 0,3</b>	6-10
<b>DQO (mg/L)</b>	7010 ± 127	<b>3600 ± 132</b>	<b>3550 ± 98</b>	1750
<b>COT (mg/L)</b>	1440 ± 30	950 ± 40	940 ± 25	-
<b>NT (mg/L)</b>	206 ± 13	<b>205 ± 20</b>	<b>202 ± 15</b>	125
<b>Turbidez (UNT)</b>	163 ± 3	15 ± 1	-	-
<b>Fe (mg/L)</b>	< 10	<b>78 ± 10</b>	<b>2,5 ± 0,2</b>	10
<b>Cu (mg/L)</b>	< 3	<b>7 ± 1</b>	<b>0,5 ± 0,1</b>	3
<b>Biodegradab. (%)</b>	17 ± 4	96,8 ± 3,1	-	-
<b>Toxicidad (%)</b>	11 ± 2	2 ± 1	-	-
<b>Inhibición (%)</b>	30 ± 5	0	-	-

(a) Valor medio y desviación estándar obtenida a partir de 3 réplicas.

### 5.2.4. Tratamiento biológico secuencial

El tratamiento del agua residual farmacéutica pre-tratada mediante un proceso Fenton en condiciones suaves de operación se ha realizado en un reactor biológico secuencial tipo SBR de 15L. Dicho reactor fue inoculado con 5L de un fango procedente del tratamiento biológico secundario aerobio de la planta de tratamiento de aguas residuales de Móstoles-El Soto (Madrid), y posteriormente fue operado durante 24 días alimentando un agua residual procedente del tratamiento primario de la planta piloto de tratamiento de aguas residuales de la Universidad Rey Juan Carlos (Móstoles, Madrid). Durante este periodo se establecieron dos ciclos diarios de alimentación de 8L cada uno para operar con un tiempo de retención hidráulico (TRH) próximo a 1 día. El tiempo de residencia celular ( $\theta_c$ ) se fijó en 20 días mediante purgas periódicas en el tiempo. El agua residual de tratamiento primario alimentada se caracterizó por una concentración media de COT, DQO y NT de  $100 \pm 6$  mg/L,  $130 \pm 18$  mg O<sub>2</sub>/L y  $36 \pm 6$  mg/L, respectivamente.

Tras el periodo inicial de puesta en marcha, se alimentó el agua residual farmacéutica pre-tratada de forma gradual. El aumento del agua residual pre-tratada en el alimento se realizó mediante un incremento en volumen del 20%, 35%, 50% y finalmente del 100% en el alimento. Así, las proporciones en volumen de agua residual pre-tratada respecto a agua residual de tratamiento primario de la depuradora fueron 0:100, 20:80, 35:65, 50:50 y 100:0. Como consecuencia de la diferente concentración de COT y NT de los dos tipos de aguas residuales que se mezclan para el alimento, la concentración de COT y NT fue aumentando con el incremento del agua residual farmacéutica pre-tratada, al tener ésta una mayor concentración tanto de COT como de NT (Tabla 5-21). Asimismo, otra consecuencia de este incremento progresivo de la carga de COT y NT alimentado al reactor, es que se redujo el número de ciclos de alimentación diarios a tan sólo una alimentación de 8L para operar con un tiempo de retención hidráulico (TRH) próximo a 1,9 días. El motivo de este cambio es el aumento de la concentración de agua farmacéutica pre-tratada en el alimento. La Tabla 5-22 resume la contribución del COT y del NT en el alimento según los dos tipos de aguas residuales que se mezclan para el alimento en cada una de las etapas de tratamiento.

**Tabla 5-22. Concentraciones de COT y NT para cada una de las etapas de tratamiento según la proporción del alimento.**

Parámetros (mg/L)	Relación agua residual farmacéutica pre-tratada (ARF)/agua residual primario (ARP) en el alimento (v/v)				
	0:100	20:80	35:65	50:50	100:0
<b>COT</b> <sub>agua residual primario</sub>	100 ± 6	80 ± 6	65 ± 6	50 ± 6	0
<b>COT</b> <sub>agua farmacéutica pre-tratada</sub>	0	190 ± 23	332 ± 28	475 ± 33	950 ± 29
<b>COT</b> <sub>TOTAL</sub>	100 ± 6	270 ± 15	397 ± 16	525 ± 18	950 ± 29
<b>NT</b> <sub>agua residual primario</sub>	36 ± 6	29 ± 6	23 ± 6	18 ± 6	0
<b>NT</b> <sub>agua farmacéutica pre-tratada</sub>	0	41 ± 3	72 ± 8	102 ± 8	205 ± 8
<b>NT</b> <sub>total</sub>	36 ± 6	70 ± 4	95 ± 7	120 ± 7	205 ± 8

### **a) Eficacia del tratamiento biológico secuencial**

Durante la fase experimental, se ha realizado el seguimiento de la carga orgánica de COT y nitrógeno total de la entrada y salida del biorreactor, así como los sólidos en suspensión volátiles (SSV) en el reactor y en el efluente de salida.

La Figura 5-29 (a) y (b) muestra la carga orgánica de COT del alimento y el efluente del biorreactor secuencial. Como se puede observar, durante la puesta en marcha con un agua residual del tratamiento primario con dos ciclos diarios se alcanzaron eliminaciones de  $90 \pm 3\%$  de COT, obteniéndose valores en torno a  $166 \pm 25$  mg COT/d a la salida.

Durante la primera etapa de integración con una relación ARF:ARP de 20:80, se produjo un incremento de la carga alimentada que pasa de  $1.630 \pm 189$  mg COT/d a  $1.860 \pm 197$  mg COT/d. En esta etapa se pudo observar como la eliminación de COT se encontró en  $89 \pm 3\%$ , que en términos de eliminación absoluta de COT resultan superiores que en la etapa anterior al alimentarse mayor cantidad de COT debido a la presencia del efluente farmacéutico pre-tratado en la alimentación. Los valores de salida de COT en el agua tratada fueron  $207 \pm 14$  mg COT/d. En la etapa siguiente, alimentando una relación ARF:ARP de 35:65, la cantidad de COT alimentada fue de  $2.660 \pm 745$  mg COT/d, lo cual supone de nuevo un incremento de la cantidad de COT alimentada al reactor. En esta etapa se obtuvo una eliminación de  $93 \pm 2\%$ , con valores de salida de  $329 \pm 116$  mg COT/d, lo cual indica una eliminación media de 2.330 mg COT/d. Durante la etapa una relación ARF:ARP de 50:50, el reactor fue alimentado con  $3.810 \pm 283$  mg COT/d y se alcanzaron eliminaciones de  $92 \pm 1\%$ . Los valores de COT a la salida del reactor fueron  $303 \pm 44$  mg COT/d, suponiendo una eliminación de 3.500 mg COT/d. Finalmente, durante la última etapa se alimentó al reactor únicamente agua residual farmacéutica pre-tratada (ARF:ARP de 100:0) lo que supuso unos valores de cargas alimentadas de  $7.980 \pm 245$  mg COT/d, y permitiendo una eliminación de la carga orgánica de  $94 \pm 1\%$ . Los valores de COT a la salida del reactor fueron de  $455 \pm 63$  mg COT/d, por lo cual el reactor fue capaz de tratar 7.530 mg COT/d. En este sentido, se puede observar como el reactor se adapta a una carga creciente de COT en el alimento, manteniendo una eliminación similar, pero siendo capaz de tratar desde 1.460 mg COT/d en la etapa con agua residual procedente del primario, hasta 7.530 mg COT/d

en la que se alimenta únicamente agua residual farmacéutica pre-tratada, mostrando un correcto funcionamiento del reactor.

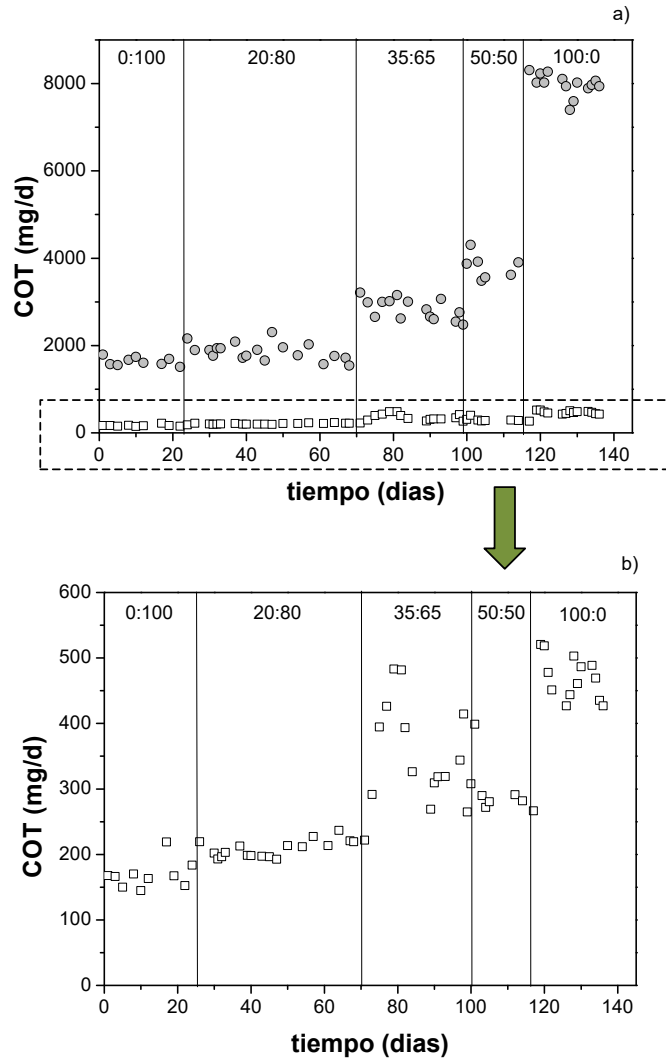
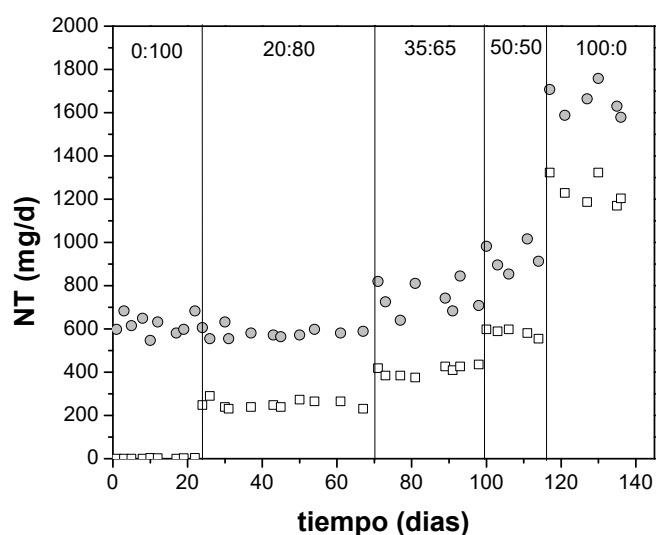


Figura 5-29. (a) COT (mg/d) en la entrada y salida del reactor en cada etapa de funcionamiento del SBR con agua farmacéutica pre-tratada. (b) En el cuadro detalle de COT (mg/d) del efluente de salida. □ : Efluente; ● : Alimento.

Las cargas de alimento y efluente de nitrógeno total en el reactor se muestran en la Figura 5-30. Durante la etapa de puesta en marcha (ARF:ARP de 0:100) se observaron eliminaciones superiores al 99% del NT para valores de entrada de  $620 \pm 44$  mg NT/d, siendo todo este nitrógeno de naturaleza amoniacal. Estas altas eliminaciones se deben a que existe nitrificación/desnitrificación del agua residual procedente del primario, lo cual es debido a la alta eliminación de una baja concentración de COT da lugar a una nitrificación del exceso de nitrógeno amoniacal (relación DQO:N de 100:28). Posteriormente, los nitratos formados son desnitrificados durante la etapa de sedimentación del SBR.



**Figura 5-30. NT (mg/d) en la entrada y salida del reactor en cada etapa de funcionamiento del SBR. □ : Efluente; ● : Alimento.**

Durante las etapas siguientes, el reactor fue capaz de tratar concentraciones crecientes de NT procedente del agua residual farmacéutica en el reactor, si bien el porcentaje de eliminación de NT disminuye en cada etapa, pasando de un  $57 \pm 7\%$  en la etapa con una relación ARF:ARP de 20:80 hasta un  $25 \pm 2\%$  en la etapa en la que sólo se alimenta agua residual pre-tratada al reactor (ARF:ARP de 100:0). Esto se debe, a que como se ha comentado previamente, en cada etapa se alimenta y se consume mayor cantidad de COT en el reactor, lo cual limita

la nitrificación al haber mayor cantidad de carbono para la oxidación, y consecuentemente menor posibilidad de desnitrificación. Asimismo, al no controlarse la concentración de oxígeno disuelto en el reactor, durante la oxidación del COT se produce disminución del mismo en el reactor. Este aumento de COT en el alimento provoca que se consuma mayor cantidad de NT para el crecimiento bacteriano en cada una de estas etapas, con agua residual pre-tratada, de modo que se consumen desde 330 mg NT/d para la etapa con una relación ARF:ARP de 20:80 de agua residual farmacéutica pre-tratada, hasta 415 mg NT/d para la etapa en la cual únicamente se alimenta agua residual pre-tratada (ARF:ARP de 100:0). La combinación de los procesos anteriormente citados, consumo de nitrógeno para crecimiento de biomasa y elevada concentración de carbono para oxidación, unidos a que todo el nitrógeno procedente del agua residual farmacéutica es de naturaleza orgánica, y por lo tanto más difícil de degradar, hace que se produzca esta disminución en la eliminación. Este descenso se produce desde la etapa de puesta en marcha (ARF:ARP de 0:100), cuando se eliminan 620 mg NT/d hasta la etapa en la que sólo se alimenta agua residual farmacéutica cuando se eliminan 415 mg NT/d.

Asimismo, se estudiaron los sólidos en suspensión volátiles (SSV) en el reactor y en el efluente durante todas las etapas de funcionamiento. La evolución de este parámetro se puede observar en la Figura 5-31 (a). En primer lugar, respecto a los SSV en el reactor que se asocian de manera indirecta a la cantidad de biomasa presente en el mismo, durante la etapa de puesta en marcha (ARF:ARP de 0:100) se obtuvieron valores de  $2.900 \pm 410$  mg/L. En las etapas posteriores se observó un crecimiento progresivo de la biomasa a medida que se incrementó la presencia de agua residual farmacéutica pre-tratada en el efluente. De este modo, se pasa de  $3.600 \pm 190$  mg/L durante la etapa con una relación ARF:ARP de 20:80, hasta  $6.290 \pm 340$  mg/L en la etapa en la que únicamente se alimenta agua residual pre-tratada (ARF:ARP de 100:0), lo cual indica la adaptación de la biomasa a las concentraciones crecientes del agua pre-tratada en el efluente.

En cuanto a los SSV en el efluente (Figura 5-31 (b)), durante la etapa de puesta en marcha se obtuvieron  $67 \pm 18$  mg/L en el efluente. Sin embargo, durante las siguientes etapas, al incrementarse la biomasa en el reactor se obtienen valores superiores en los SSV del efluente que alcanzaron su mayor valor durante la etapa con una relación de ARF:ARP de

35:65, cuando se alcanzan valores de  $230 \pm 64$  mg/L, encontrándose en los demás periodos entre 120 y 160 mg/L de media.

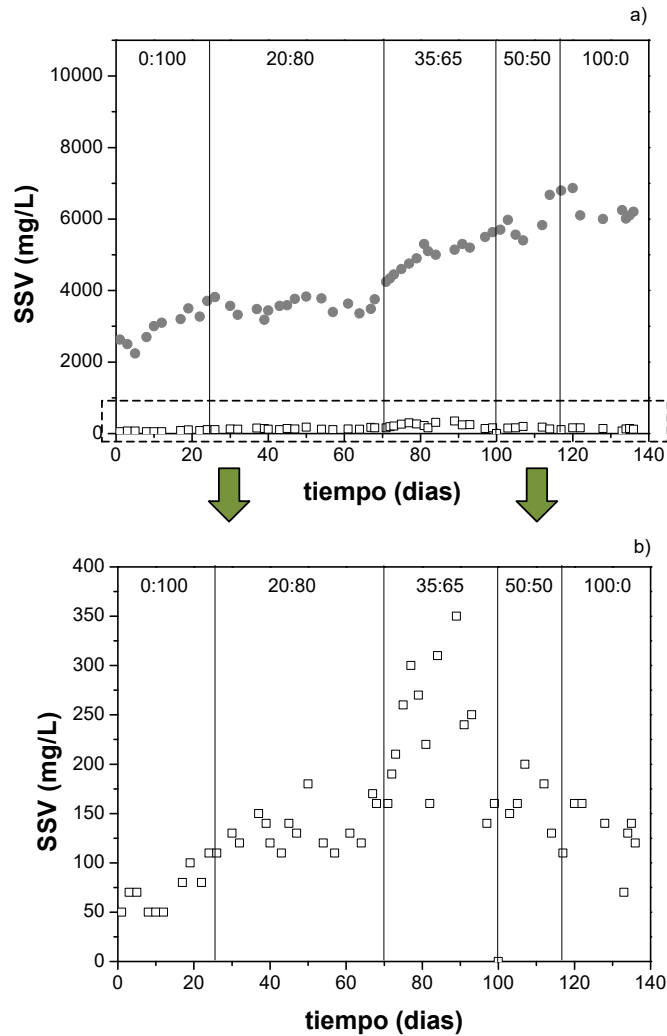


Figura 5-31. (a) SSV (mg/L) en el reactor y el efluente en cada etapa de funcionamiento del SBR. (b) En el cuadro detalle de SSV en el efluente. □ : Efluente; ● : Reactor.

## b) Modelización y estimación de parámetros

En este apartado se evalúa la variación de los parámetros de los procesos definidos para modelizar el tratamiento biológico, en cada una de

las etapas experimentales analizadas con el agua residual farmacéutica pre-tratada. El modelo utilizado es un modelo matricial que se describe en el apartado 7.2. del anexo de la presente memoria experimental y que se fundamenta en el crecimiento de la biomasa heterótrofa ( $X_h$ ) utilizando COT disuelto ( $S_c$ ), oxígeno ( $O_2$ ) y nitrógeno total disuelto ( $S_N$ ). Los parámetros evaluados para las diferentes etapas de la experimentación fueron la tasa máxima de crecimiento específico de la biomasa ( $\mu_{max}$ ), el rendimiento de crecimiento de la biomasa respecto al carbono ( $Y_c$ ), el coeficiente de muerte celular ( $b_h$ ) y la asimilación de nitrógeno mediante COT ( $i_{xb}$ ). Los parámetros obtenidos del ajuste del modelo a los datos experimentales se muestran en la Tabla 5-23. En el caso de las constantes de saturación del sustrato de carbono, TOC ( $K_C$ ) y del oxígeno ( $K_O$ ), sus valores fueron fijados en 20 mg/L y 0,2 mg/L, respectivamente, a partir de datos bibliográficos para microorganismos heterótrofos (Mulas, 2006).

**Tabla 5-23. Valores para los parámetros calculados del modelo.**

Parámetro	Descripción	Valor			
		Relación agua residual farmacéutica pre-tratada (ARF)/agua residual primario (ARP) en el alimento (v/v)			
		20:80	35:65	50:50	100:0
$\mu_{max}$	Tasa máxima de crecimiento específico (1/d)	0,98 ± 0,04	0,97 ± 0,03	0,91 ± 0,02	0,89 ± 0,02
$Y_c$	Rendimiento crecimiento biomasa (g biomasa/g COT)	0,59 ± 0,01	0,59 ± 0,02	0,57 ± 0,01	0,54 ± 0,01
$b_h$	Coficiente de muerte celular (1/d)	0,07 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,08 ± 0,01
$i_{xb}$	Asimilación de nitrógeno mediante COT (g NT/g COT)	0,33 ± 0,02	0,28 ± 0,02	0,18 ± 0,02	0,10 ± 0,02

Los valores obtenidos para los parámetros  $\mu_{max}$  (0,6-13,2/d) y  $b_h$  (0,05-1,60/d) se encuentran en el rango de valores que se obtienen en procesos de fangos activos de plantas de tratamiento de aguas residuales (Henze y col., 2000; Mulas, 2006). Asimismo, cuando se comparan los resultados con otras aguas residuales industriales, los valores de  $\mu_{max}$  obtenidos son similares a los del tratamiento de un agua residual de aceite de palma (0,82/d; Damayanti y col., 2010; 1,14/d; Lim y Vadivelu, 2014), e inferiores a los de un agua residual alimentaria (2,28/d; Xu y col., 2006) debido al tipo de sustrato muy fácilmente biodegradable, lo que facilita el



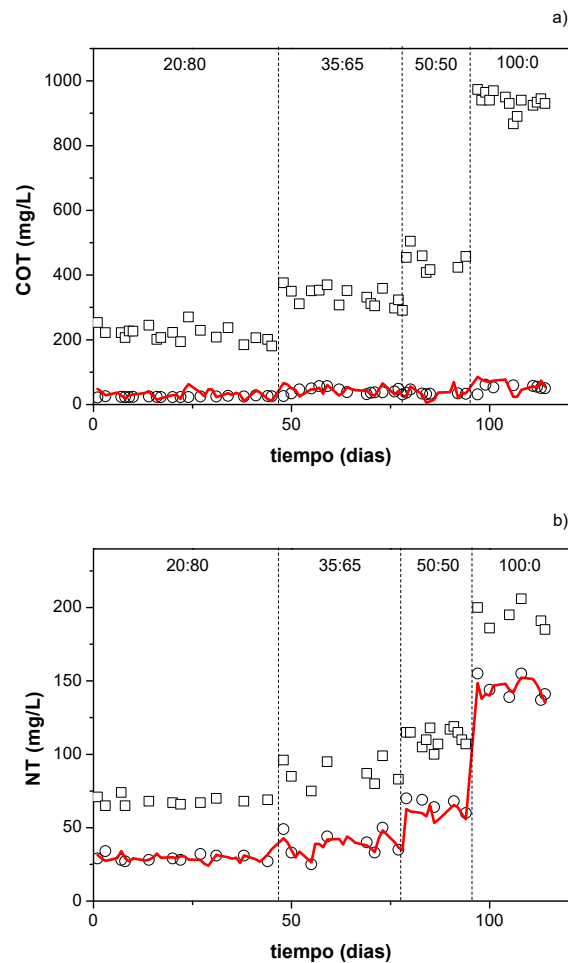
incremento en la velocidad de crecimiento de la biomasa. Asimismo, en el caso del coeficiente de muerte celular ( $b_h$ ) los valores de este parámetro recogidos en los estudios anteriores se encuentran entre 0,03/d y 0,60/d, por lo tanto se puede decir que los valores obtenidos en el presente estudio se encuentran en el mismo rango.

En cuanto a la variación de los parámetros considerados del modelo durante las diferentes etapas de la experimentación con diferentes proporciones en volumen del agua residual farmacéutica pre-tratada (ARF) y el agua residual primario (ARP) en el alimento, el parámetro de rendimiento de biomasa ( $Y_c$ ) mostró una ligera disminución con el aumento de la proporción del agua residual farmacéutica pre-tratada en el alimento, pasando de 0,59 a 0,54 g biomasa/g COT para relaciones de ARF:ARP de 20:80 y 100:0, respectivamente. Los valores de la tasa máxima de crecimiento específico ( $\mu_{max}$ ) disminuyeron también con el incremento del agua residual farmacéutica pre-tratada en el alimento. La tasa máxima de crecimiento específico se redujo de 0,98/d a 0,89/d para las etapas de experimentación con una relación de ARF:ARP de 20:80 y 100:0, respectivamente. La disminución de  $\mu_{max}$  está asociada a la variación de  $Y_c$  de modo que si el rendimiento de producción de biomasa disminuye, también lo hace la tasa de crecimiento específica, lo que indica un crecimiento más lento de la biomasa a medida que se incrementa la carga del agua residual farmacéutica pre-tratada en el alimento. El coeficiente de muerte celular ( $b_h$ ) se mantuvo aproximadamente estable con el incremento de agua residual pre-tratada en el alimento.

El parámetro de reducción de nitrógeno total por la cantidad de sustrato de carbono (COT) eliminado ( $i_{xb}$ ) también muestra una tendencia decreciente con el incremento de la carga de agua residual farmacéutica. De este modo, el valor de  $i_{xb}$  desciende de 0,33 g NT/g COT para una relación ARF:ARP de 20:80 en el alimento hasta 0,10 g NT/g COT para la etapa con una relación ARF:ARP de 100:0. Como se ha comprobado experimentalmente, a medida que se incrementa la proporción del agua farmacéutica pre-tratada se aumenta la carga de COT y NT disponible para la biomasa bajo unas mismas condiciones de tiempo de residencia hidráulico y celular. Estas condiciones hacen que los procesos de biodegradación del COT disuelto biodegradable predominen sobre los procesos de nitrificación/desnitrificación. Por este motivo, se produce una

reducción en lo que se refiere al parámetro  $i_{xb}$  debido a que la reducción del NT se debe sólo a la asimilación de nitrógeno como nutriente en el proceso de biodegradación del COT soluble sin que la nitrificación/desnitrificación se produzca de una manera significativa.

Finalmente, en la Figura 5-32 se muestra el ajuste del modelo mediante la representación de los datos experimentales de COT y NT a lo largo de todo el proceso experimental.



**Figura 5-32. Comparación de los datos experimentales y el ajuste del modelo durante todo el funcionamiento del SBR. (a) COT. (b) NT. Datos experimentales en símbolos: □ : Alimento; ○ : Efluente. La línea indica los valores predichos por el modelo.**

Como se puede observar, el modelo ajusta de manera correcta los datos de COT en todas las mezclas ensayadas (ARF:ARP) en el reactor, desde 20:80 hasta 100:0. El modelo es capaz de simular el funcionamiento completo del sistema durante 120 días, incluyendo todos los cambios efectuados en la alimentación del mismo. El modelo ajusta también de manera correcta la reducción del NT para cada una de las etapas de la experimentación.

### **c) Calidad del fango biológico**

De manera paralela a la medición de los parámetros físico-químicos en el SBR, se realizó la determinación de los índices microbiológicos descritos y aplicados para el SBR utilizado para el tratamiento del agua residual agroquímica: Índice de fango (IF), y el Índice Biótico de Fango (IBF). Como se comentó, el IF permite conocer de manera rápida el estado del fango a través de la observación de su morfología, así como de otros aspectos macroscópicos (Jiménez y col., 2001). Por su parte, el IBF descrito por Madoni (1994) permite conocer la calidad del fango mediante la microfauna presente atendiendo a indicadores tales como la presencia de ciertas especies, grupos dominantes, densidad de población, abundancia de protozoos y la presencia de pequeños flagelados. El objetivo de esta caracterización es el de asociar los parámetros físico-químicos observados con la población microbiana presente y el estado del fango.

Esta caracterización se realiza al finalizar cada una de las etapas con diferente proporción volumétrica de agua residual farmacéutica pre-tratada empezando por la puesta en marcha, que se considera el cultivo de referencia al ser la biomasa extraída directamente de una planta depuradora. De este modo, se va a usar la siguiente nomenclatura para definir cada una de las etapas en las que se realiza la medición: SBR\_0:100, SBR\_20:80, SBR\_35:65, SBR\_50:50 y SBR\_100:0.

### c.1) Índice de Fangos según metodología de Jiménez y col., (2001)

Los resultados de la caracterización de las muestras de fango seleccionadas se muestran en la Tabla 5-24. Como se puede ver en la Tabla, al finalizar la etapa de puesta en marcha con una relación ARF:ARP de 0:100, el fango contaba con unas características microscópicas y macroscópicas que indican una calidad global "óptima". Respecto a las características macroscópicas, el agua contaba con una turbidez por debajo de 15 UNT, no se observaron flóculos en suspensión de manera aparente y la sedimentabilidad de los flóculos fue elevada (menos de 10 minutos). Asimismo, el olor de efluente se pudo considerar aceptable. Por su parte, en cuanto a las características microscópicas, el flóculo tenía una forma regular redondeada con un tamaño medio entre 150-500  $\mu\text{m}$  en la mayoría de los casos y una estructura compacta sin apenas huecos en la unidad flocular. La cobertura se situó entre 10% y 50% como se muestra en la Figura 5-33 (a) y (b). Respecto a las especies de protozoos, se distinguieron 7 especies diferentes. Por último, las bacterias filamentosas en el flóculo se observaron en número inferior a 5, y las que había en el medio interflocular lo hacen en un número bajo. La presencia masiva de filamentosas puede provocar la disgregación del flóculo. Por todo esto, el valor del IF es de 94 lo cual lo sitúa en una calidad "óptima".

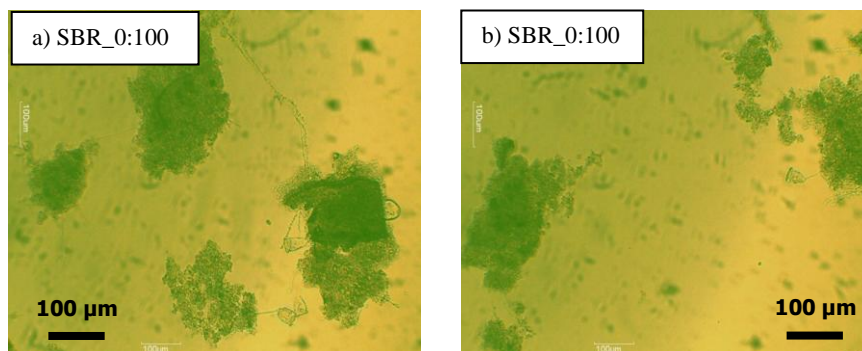


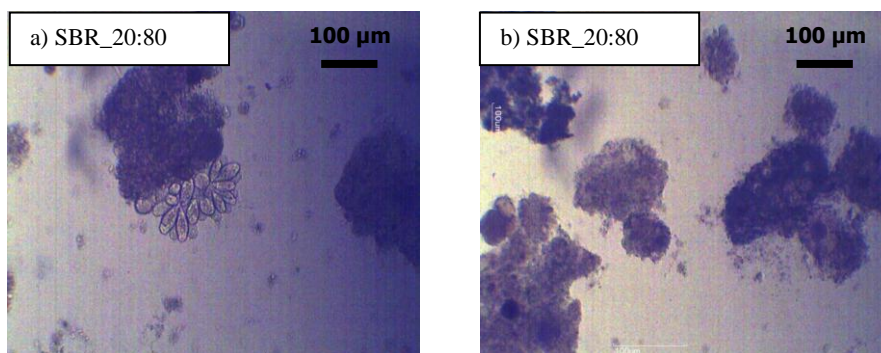
Figura 5-33. Imágenes de microscopía óptica de los flóculos al final de la puesta en marcha (ARF:ARP de 0:100).

**Tabla 5-24. Caracterización del IF para los periodos analizados de funcionamiento del SBR con agua farmacéutica pre-tratada.**

Período	SBR_0:100	SBR_20:80	SBR_35:65	SBR_50:50	SBR_100:0	Descripción puntuaciones	
<b>Características macroscópicas</b>						<b>Valor</b>	
Turbidez <sup>a</sup>	9	4,5	4,5	4,5	4,5	Alta (visibilidad muy baja a través de la probeta; > 40 UNT)	0
						Media (situación intermedia; 40-15 UNT)	4,5
						Baja (visibilidad muy clara a través de la probeta; < 15 UNT)	9
Flóculos en suspensión <sup>b</sup>	9	9	4,5	9	4,5	Alta (abundancia de microfóculos)	0
						Media (presencia de microfóculos)	4,5
						Baja (prácticamente ausencia de microfóculos)	9
Sedimentabilidad <sup>c</sup>	9	9	9	9	9	Alta (la mayor parte del fango decanta a los 10 min. y fango compactado)	9
						Media (la mayor parte del fango decanta a los 0-20 min., ligero esponjamiento)	4,5
						Baja (la mayor parte del fango decanta a los 20 min., claro esponjamiento)	0
Olor <sup>d</sup>	3	3	3	3	3	Correcto	3
						Incorrecto (situaciones de septicidad y presencia de vertidos)	0
<b>Características microscópicas</b>						<b>Valor</b>	
Forma <sup>e</sup>	4	4	4	4	4	Regular (forma redondeada)	4
						Irregular (otra forma)	0
Tamaño <sup>f</sup>	7	7	7	7	7	Grande (> 500 µm)	4
						Media (entre 150 y 500 µm)	7
						Pequeño (< 150 µm)	0
Estructura <sup>g</sup>	18	18	9	9	18	Compacto (no existen huecos en la estructura interna del floculo)	18
						Media (se detectan algunos huecos)	9
						Abierta (bastantes huecos que rompen la unidad interna)	0
Textura <sup>h</sup>	4	4	0	0	4	Fuerte (ausencia de disgregación flocular)	4
						Débil (presencia de disgregación flocular)	0
Cobertura <sup>i</sup>	7	7	7	7	7	< 10%	0
						10-50 %	7
						> 50%	3,5
Filamentosas en flóculos <sup>j</sup>	14	14	14	14	14	> 20	0
						5-20	7
						< 5	14
Filamentosas en disolución <sup>k</sup>	3	3	3	3	3	Alta (presencia de filamentos libres en espacio interflocular)	0
						Baja (ausencia de filamentos libres en espacio interflocular)	3
Diversidad de protozoos <sup>l</sup>	7	7	7	7	7	Más de 7 especies	13
						De 4 a 7 especies	7
						Menos de 4 especies	0
<b>Valor final</b>	<b>94</b>	<b>89,5</b>	<b>72</b>	<b>76,5</b>	<b>85</b>		
<b>IF</b>	<b>Óptimo</b>	<b>Óptimo</b>	<b>Bueno</b>	<b>Bueno</b>	<b>Óptimo</b>		

a) Turbidímetro. b) Visual (IVF<sub>30</sub>). c) IVF<sub>30</sub>. d) Sensorial. e, f, g, h, i, j, k, l) A través de microscopía óptica a 10x.

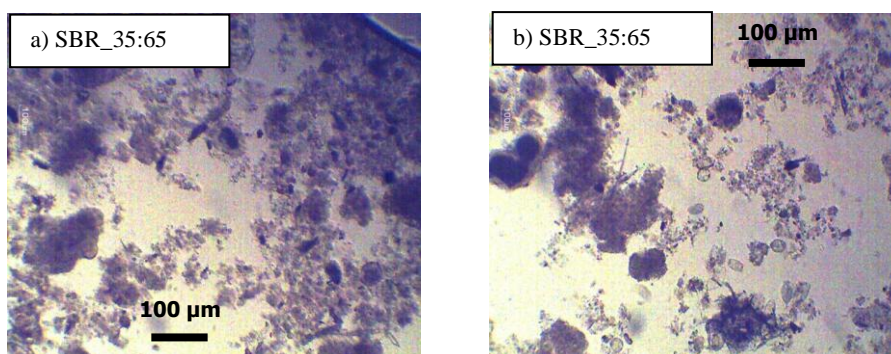
Se realizó el mismo análisis de IF al concluir la etapa con una relación ARF:ARP de 20:80. Las características macroscópicas no difirieron en exceso de las obtenidas en el fango inicial, sin embargo, si se observó un aumento de turbidez en el sobrenadante obtenido al realizar el Índice Volumétrico de Fangos 30 (IVF<sub>30</sub>), que excedía de 15 UNT, llegando a valores de 25. Respecto a las características microscópicas del flóculo, éste presentaba de nuevo formas redondeadas regulares (Figura 5-34 (a) y (b)), tamaños de entre 150-500  $\mu\text{m}$  de forma mayoritaria, estructura compacta sin huecos, así como una cobertura entre 10 y 50%. Las filamentosas apenas aparecieron en el flóculo, ni en el espacio interflocular. El número de especies de protozoos disminuyó en una unidad hasta 7, lo cual hizo disminuir el indicador respectivo. A pesar de todo ello, el IF del fango posee un valor muy elevado de 89,5, considerándose como "óptimo".



**Figura 5-34. Imágenes de microscopía óptica de los flóculos con una relación ARF:ARP de 20:80.**

Al finalizar la etapa con una relación ARF:ARP de 35:65, se realizó un nuevo análisis del IF, y en este caso si se observaron cambios con respecto a la primera etapa de integración. En cuanto a las características macroscópicas, lo más relevante es el aumento de la turbidez, que se situó en valores de 35 UNT, la sedimentabilidad y olor fueron similares a etapas anteriores, sin embargo, en esta etapa se observó cierta presencia de microfloculos que se puede calificar de intermedia. Respecto a las características microscópicas (Figura 5-35 (a) y (b)) los flóculos seguían siendo la mayoría redondeados y su tamaño entre 150 y 500  $\mu\text{m}$ . La estructura se puede calificar de media puesto que existían huecos en los

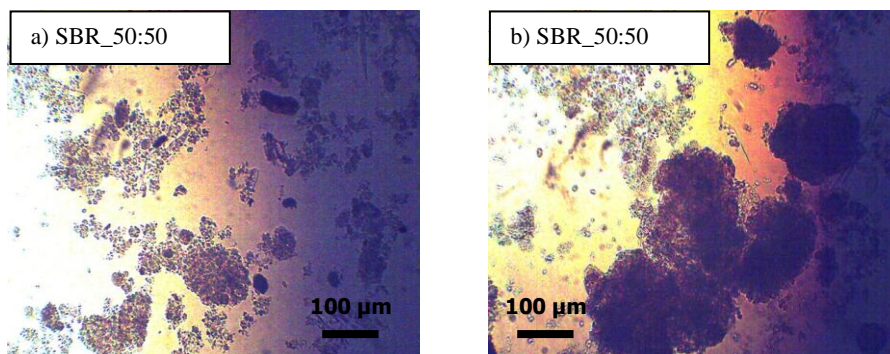
flóculos, habiendo algunos que permanecían compactos y otros con estructura abierta. La textura era débil ya que los flóculos se disgregan al realizarles punción. La cobertura en este caso se situaba entre 10-50%, siendo algo superior a las etapas anteriores debido a la disgregación. Respecto al número de especies de protozoos fue de 6, una menos que las encontradas en la etapa anterior, si bien esto no afecta al valor del parámetro respectivo. Se observó una baja proporción de bacterias filamentosas dentro del flóculo por término medio, mientras que no se observaron filamentosas en el espacio interflocular. Debido a los cambios sufridos, especialmente a la disgregación, el IF total desciende hasta un valor de 72, si bien puede seguir siendo calificado como "bueno" como confirman los buenos resultados obtenidos en la eliminación de COT y NT durante esta etapa experimental. Asociando esto con el comportamiento de sistema, es evidente que durante esta etapa el crecimiento de biomasa provocado por el aumento de la proporción de agua residual farmacéutica en el alimento y consecuentemente de la carga orgánica, puede provocar una menor agregación flocular.



**Figura 5-35. Imágenes de microscopía óptica de los flóculos con una relación ARF:ARP de 35:65.**

Con respecto a la etapa con una relación ARF:ARP de 50:50, se observó una situación similar a la etapa anterior. Las características macroscópicas volvieron a tomar valores similares a los de la etapa con una relación ARF:ARP de 20:80, es decir buena sedimentabilidad, turbidez de 25 UNT, no se observó presencia de microfloculos en suspensión y el olor fue adecuado. Por su parte, las características microscópicas se recuperaron

ligeramente. La forma siguió siendo redondeada y regular como en etapas anteriores. Los flóculos comenzaron a agregarse de nuevo, y se encontraron flóculos de tamaño mayor a 500  $\mu\text{m}$ , y otros aún disgregados con tamaño menor a 150  $\mu\text{m}$ , por lo que el tamaño se consideró medio. Relacionado con lo anterior, la estructura es media ya que hay ciertos flóculos que presentan aún huecos en su estructura (Figura 5-36 (a) y (b)). La textura, al igual que la estructura, es aún débil ya que se disgrega al puncionarlo en el porta objetos. La cobertura se mantiene estable con respecto a la etapa con una relación ARF:ARP de 35:65, situándose entre 10-50%. El número de protozoos en esta etapa fue de nuevo de 6 especies. No se observaron apenas filamentosas en los flóculos, lo cual otorga el mejor valor posible, y no se observaron apenas filamentosas interfloculares. Considerando todos estos aspectos, el valor final de IF es de 76,5 lo cual califica el fango como "bueno".



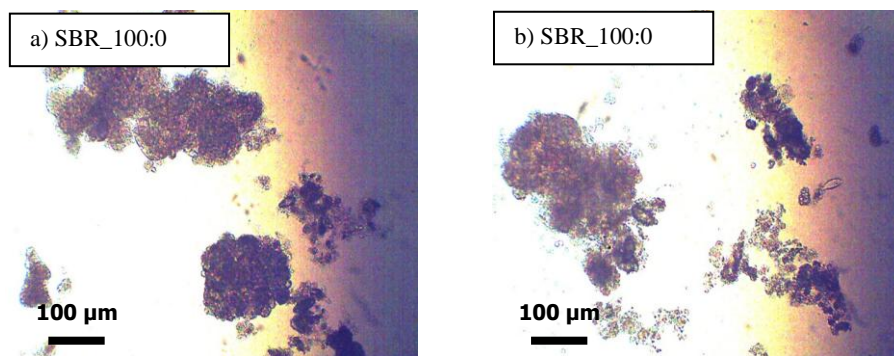
**Figura 5-36. Imágenes de microscopía óptica de los flóculos con una relación de ARF:ARP de 50:50.**

Finalmente, en la última etapa en la cual se alimenta una relación de ARF:ARP de 100:0 las características macroscópicas obtenidas fueron similares respecto a etapas anteriores, si bien se volvieron a observar flóculos en suspensión al realizar el IVF<sub>30</sub>. La turbidez final obtenida se encontraba en 39, lo que le otorga el valor medio. Por su parte, las características microscópicas del sistema muestran que la forma volvió a ser regular y redondeada en la mayoría de los flóculos, mientras que su tamaño se volvió a situar entre 150-500  $\mu\text{m}$ . La estructura flocular volvió a ser cerrada, y no se observaron huecos en casi ningún flóculo (Figura 5-37 (a) y (b)). Asimismo, la textura resistía la punción y vuelve a ser buena. En cuanto a la cobertura, volvió a situarse entre 10-50% al igual que en las



etapas anteriores. Respecto al número de especies de protozoos, en este periodo se observaron 5 especies, número aún inferior al porcentaje del 50%, sin embargo, el valor cualitativo sigue siendo el mismo. Parece que el incremento de la proporción del agua residual farmacéutica y la carga orgánica va seleccionando las especies de protozoos. Respecto a las filamentosas, se observó un número bajo en los flóculos y ninguna en disolución. En conclusión, teniendo en cuenta todos estos factores, se tiene un valor de IF de 85, considerando la calidad como "óptima".

Como conclusión, se puede indicar que el IF permite observar el correcto funcionamiento del sistema siempre y cuando el fango sea calificado como "bueno" (puntuaciones superiores a 70).



**Figura 5-37. Imágenes de microscopía óptica de los flóculos con una relación ARF:ARP de 100:0.**

### **c.2) Índice Biótico de Fangos**

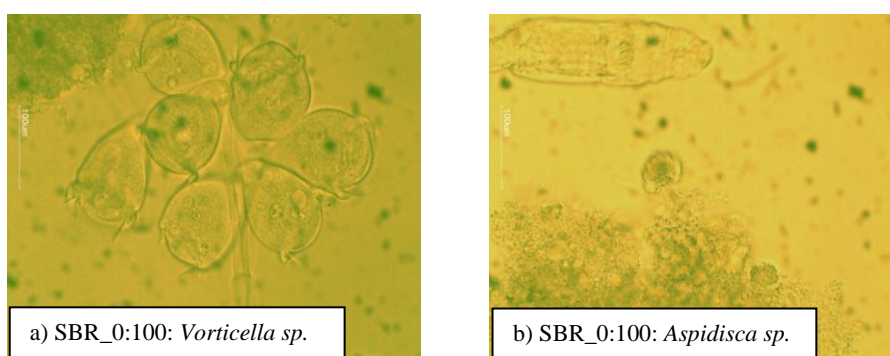
La caracterización de este parámetro se realiza al igual que en el caso del IF durante el final de cada uno de los periodos de integración con diferente porcentaje volumétrico de agua residual farmacéutica pre-tratada en el alimento. La Tabla 5-25 muestra los resultados alcanzados durante cada uno de los periodos de estudio.

Tabla 5-25. Caracterización de la biomasa y obtención del IBF con diferentes agua residual farmacéutica pre-tratada (ARF)/agua residual primario (ARP) en el alimento (v/v).

Grupo	Taxón	SBR_0:100				SBR_20:80				SBR_35:65				SBR_50:50				SBR_100:0					
		No. 35µL	No./L	%	%grp	No. 35µL	No./L	%	%grp	No. 35µL	No./L	%	%grp	No. 35µL	No./L	%	%grp	No. 35µL	No./L	%	%grp		
Ciliados sésiles	<i>Vorticella sp.</i>	24	685680	53,3	62,2				76,27	2	57140	3,85	55,75				72,55				66,67		
	<i>Opercularia sp.</i>	4	114280	8,89		45	1285650	76,3		27	771390	51,9		37	1057090	72,5		24	685680	66,7			
Ciliados reptantes	<i>Aspidisca sp.</i>	7	199990	15,5	15,55																		
Ciliados libre nadadores	<i>Litonotus sp.</i>	1	28570	2,22	2,22				20,33				44,25	1	28570	1,96	23,52	2	57140	5,56	30,56		
	<i>Plagiocampa sp.</i>					7	199990	11,9		1	28570	1,90											
	<i>Uronema sp.</i>					1	28570	1,69								7		199990	19,4				
	<i>Cyclidium glaucoma</i>					4	114280	6,78		12	342840	23,1											
	<i>Sphatidium sp.</i>									2	57140	3,85				5		142850	9,80	2		57140	5,56
	<i>Urotricha sp.</i>															6		171420	11,8				
	Especie desconocida									8	228560	15,4											
Metazoos	Nematodo				17,8				1,69				1,96	1	28570	1,96	1,96	1	28570	2,78	2,78		
	<i>Philodina roseola</i>	6	171420	13,35																			
	<i>Rotaria sp.</i>	2	57140	4,45		1	28570	1,69															
Amebas testáceas	<i>Arcella sp.</i>	1	28570	2,22	2,22				1,69				1,96	1	28570	1,96	1,96						
	<i>Thecameba sp.</i>					1	28570	1,69															
<b>Total</b>		45	1,28E6		100	59	1,68E6		100	52	1,48E6		100	51	1,46E6		100	36	1,03E6		100		
<b>No. de taxones</b>		7				6				6				6				5					
<b>Grupo dominante</b>		Ciliados sésiles				<i>Opercularia sp.</i>				<i>Opercularia sp.</i>				<i>Opercularia sp.</i>				<i>Opercularia sp.</i>					
Flagelados	<i>Bodo saltans</i>	2	57140			1	28570			3	85710												
<b>IBF</b>		<b>6</b>				<b>5</b>				<b>4</b>				<b>5</b>				<b>4</b>					

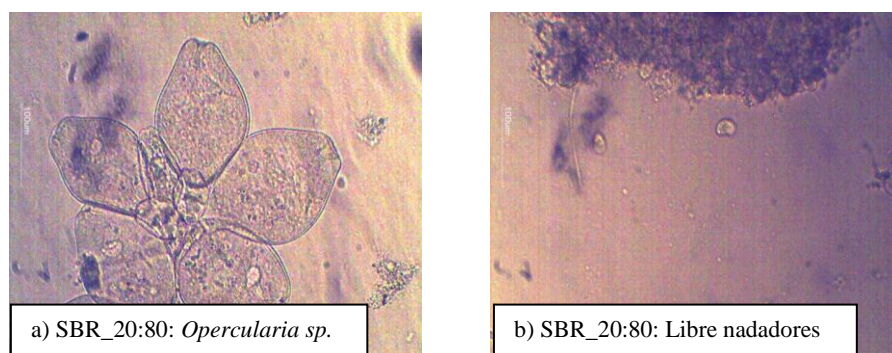
En primer lugar, durante la fase de puesta en marcha con un agua residual característica del tratamiento primario de una depuradora (ARF:ARP de 0:100), tras 24 días el fango presenta una calificación de 6, que si bien no es el valor óptimo indicado por Madoni en su clasificación, si que está funcionando de manera adecuada puesto que el sistema en esta fase fue capaz de eliminar todo el COT y nitrógeno introducido en el agua. Asimismo, durante esta etapa el sistema contaba con una buena diversidad de géneros de protozoos, con un número de 7, así como el predominio del género *Vorticella sp.* de gran tamaño (peristoma de mayor diámetro que el cuerpo) que si bien no es el mejor indicador ya que suelen estar presentes en la mayoría de plantas de tratamiento de aguas, si que indican una calidad moderada-buena en cuanto eliminación de carga orgánica (Mas, 2011). Se encuentran en una densidad menor de  $10^6$  individuos/L.

Sin embargo, el segundo grupo más numeroso, si es un indicador de buena calidad ya que los ciliados reptantes como el género *Aspidisca sp.* tienen metabolismos más rápidos y necesitan mayor densidad y concentración de bacterias. Además, existía una densidad menor de  $10^6$  individuos por litro de ciliados sésiles que es el grupo relevante, y una presencia muy baja de flagelados, que suelen indicar bajas calidades del efluente ya que presentan metabolismos elevados y necesitan muchas bacterias para sobrevivir. En la Figura 5-38 (a) y (b) se aprecian las especies más relevantes en el período de estudio como son los géneros *Vorticella* y *Aspidisca*.



**Figura 5-38. Imágenes de microscopía óptica de algunos géneros de protozoos encontrados durante la puesta en marcha (ARF:ARP de 0:100).**

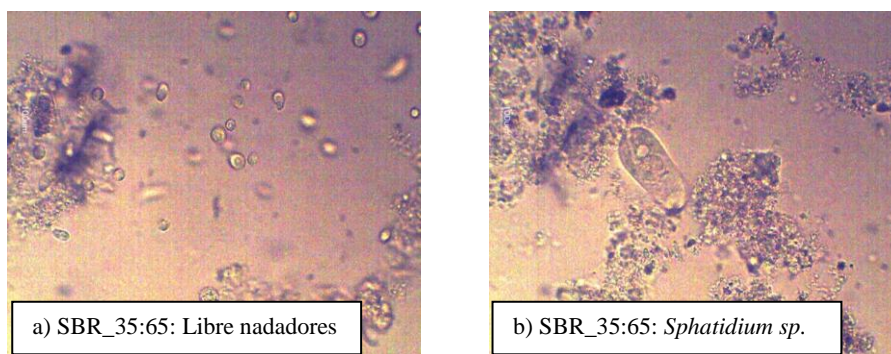
A continuación, se evalúa el IBF para el final del periodo de alimentación con una relación ARF:ARP de 20:80. En esta etapa, siguieron predominando los ciliados sésiles, pero en esta ocasión el género que dominaba era *Opercularia sp.* con una densidad de individuos mayor a  $10^6/L$ , habiendo desaparecido aparentemente *Vorticella sp.*, cuando en la etapa inicial fue el género dominante. Este cambio indica teóricamente una mejora de calidad (Madoni, 1994). Además, se observaron seis unidades taxonómicas. Por otro lado, la desaparición de ciliados reptantes con el aumento de los ciliados libre nadadores, puede indicar una pérdida de calidad debido a que los segundos requieren mayor número de bacterias al tener un metabolismo más rápido. Respecto al número de individuos se vio incrementado ( $> 10^6$ ), probablemente debido a la mayor carga orgánica en el alimento. En la Figura 5-39 (a) y (b) se pueden observar algunas colonias de *Opercularia sp.*, así como algunos ciliados libre nadadores en el fango observado al microscopio. El valor final del IBF para este cultivo es de 5, ligeramente inferior al obtenido en la etapa de puesta en marcha. En esta etapa, a pesar de que se observan ciertos cambios en las poblaciones presentes, éstos no afectan al comportamiento del reactor ya que durante esta etapa la eliminación de carga orgánica y nitrógeno total fue del 89% y 57%, respectivamente, por lo tanto el funcionamiento se puede considerar como correcto.



**Figura 5-39. Imágenes de microscopía óptica de algunos géneros de protozoos encontrados con una relación ARF:ARP de 20:80.**

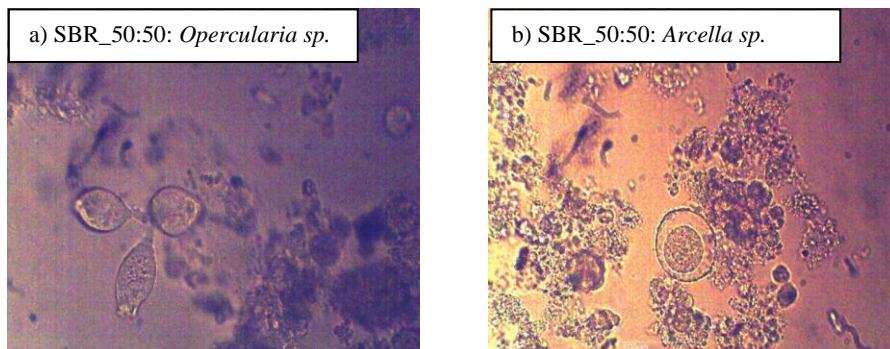
En la etapa con una relación ARF:ARP de 35:65 se analiza una vez más el IBF en el reactor. Durante este período, se observó como la predominancia del grupo taxonómico sigue siendo *Opercularia sp.*, con una densidad de individuos del grupo menor a  $10^6/L$ . Asimismo, destaca el

incremento en la presencia de ciliados libre nadadores debido a la disgregación flocular que se produce durante esta etapa, y que ya se ha comentado con anterioridad. Ambos cambios provocan que la calidad microbiana del sistema se reduzca. El número de unidades taxonómicas se mantiene en seis, y la densidad de individuos se mantiene por encima de  $10^6$  individuos/L. Todo ello se ve reflejado en el valor del IBF de esta etapa que alcanza un valor final de 4. En la Figura 5-40 (a) y (b) se pueden visualizar algunos de los ciliados libre nadadores observados en este período.



**Figura 5-40. Imágenes de microscopía óptica de algunos géneros de protozoos encontrados con una relación ARF:ARP de 35:65.**

En la etapa con una relación ARF:ARP de 50:50 se tiene de nuevo al género *Opercularia sp.* (Figura 5-41 (a)) como grupo dominante con una densidad del grupo mayor a  $10^6$  individuos/L. Los ciliados libre nadadores en el reactor se vieron reducidos en una importante proporción con respecto a la fase previa, 23% frente al 44% anterior. Con respecto al número de unidades taxonómicas observadas el número se mantiene en 6, y respecto a la densidad se mantiene por encima de  $10^6$  individuos/L, muy similar al final de período anterior. Debido a lo anterior, el reactor cuenta al final de esta etapa con un IBF de 5, similar al alcanzado por el reactor durante la etapa con 20%v/v. El buen funcionamiento del reactor con la presencia de las especies de protozoos presentes se refrenda con una eliminación de un 92% del COT alimentado.

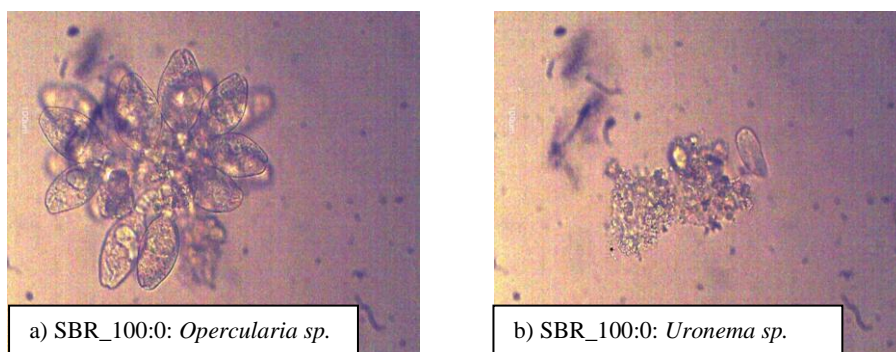


**Figura 5-41. Imágenes de microscopía óptica de algunos géneros de protozoos encontrados con una relación ARF:ARP de 50:50.**

Finalmente, cuando sólo se alimenta agua residual farmacéutica pre-tratada (relación ARF:ARP de 100:0) se vuelve a analizar el IBF en el reactor. En este caso, se pretende comprobar si el sistema se mantiene estable microbiológicamente tras duplicar la cantidad de agua farmacéutica pre-tratada en el alimento, siendo asimismo ésta la única componente del influente. Se observa que el sistema biológico mantiene al igual que en la integración con el 50% de agua residual farmacéutica el dominio de los ciliados sésiles, en esta ocasión representados únicamente por el género *Opercularia sp.* (Figura 5-42 (a)), si bien la densidad del grupo disminuye por debajo de  $10^6$  individuos/L. El porcentaje es muy similar que el que se tiene en la fase anterior (66 vs 73%). Asimismo, se observó una estabilización en los ciliados libre nadadores, que si bien indican peor calidad que los anteriores, mantienen el porcentaje de la etapa anterior (30 vs 23%), así como la aparición de los géneros en esta fase final de integración donde *Sphatidium sp.*, *Litonotus sp.* y *Uronema sp.* (Figura 5-42 (b)). En esta última etapa, el número de taxones se redujo en una unidad con respecto a la etapa anterior, hasta 5, lo cual indica que a medida que el tratamiento avanza y el agua residual farmacéutica se convierte en la única fuente de alimentación, se van seleccionando las especies de protozoos más aptas para mantener la estabilidad. La densidad de individuos fue ligeramente inferior a la etapa anterior ( $1,03 \cdot 10^6$  vs  $1,44 \cdot 10^6$  individuos/L), si bien se sigue manteniendo por encima de  $10^6$ . Por todo ello, el IBF para esta etapa obtiene un valor de 4, similar a las etapas con mejor funcionamiento del reactor. Asociando este análisis con la eliminación de COT durante este período (94%), es indicativo de la aclimatación del



sistema a este tipo de influente. Además, los SSV en el reactor permanecieron estables alrededor de 6.300 mg/L todo este período final, y los SSV en el efluente no sufrieron incrementos que pudieran sugerir una desestabilización de los flóculos, y por ende, del sistema biológico en general.



**Figura 5-42. Imágenes de microscopía óptica de algunos géneros de protozoos encontrados con una relación ARF:ARP de 100:0.**

#### **d) Eficacia de la combinación del tratamiento avanzado de oxidación y biológico secuencial SBR**

Finalmente, se muestra una tabla resumen de las características físico-químicas más relevantes del agua inicial y del agua que se obtiene en el efluente obtenido tras alimentar una relación de agua residual farmacéutica pre-tratada (ARF)/agua residual primario (ARP) en el alimento (v/v) de 100:0 (Tabla 5-26). Como se puede observar, la DQO en el tratamiento neto se reduce un 97%, emitiendo un efluente con una DQO de aproximadamente 223 mg/L, por debajo de los límites legislativos situados en 1.750 mg/L en el Decreto 57/2005 de la Comunidad de Madrid para aguas residuales industriales. En cuanto al COT, el sistema conjunto es capaz de tratar un 96% de los valores de iniciales del agua residual farmacéutica, emitiendo un efluente con 55 mg/L de COT. El nitrógeno total es eliminado únicamente en el tratamiento biológico consiguiendo un 29% de eliminación. La cantidad emitida (140 mg/L) se sitúa ligeramente por encima de los valores de emisión legislativos de 125 mg/L. Los sólidos en suspensión totales (SST) se eliminan en el tratamiento conjunto un 61%, emitiendo 311 mg/L, una cantidad por debajo del límite legislativo situado en 1.000 mg/L. La turbidez del agua se reduce un 76%, desde valores de

165 hasta 39 UNT en la salida del tratamiento biológico en el SBR. El pH de emisión se sitúa dentro de los límites legales (6-10) con un valor de 8. Asimismo, la tabla recoge los metales utilizados como catalizadores en el proceso de oxidación, que si bien tras el proceso de neutralización eran eliminados a niveles inferiores a los legislados, han vuelto a ser medidos en el efluente del SBR.

Se concluye, por tanto, que el proceso integrado de una etapa de oxidación tipo Fenton en condiciones moderadas y una etapa de degradación biológica en condiciones aerobias permite el tratamiento de este efluente industrial y consigue un efluente de salida que cumple con los límites de vertido establecidos por la legislación de la Comunidad de Madrid (Decreto 57/2005). El único parámetro que se encuentra por encima de los límites de vertido es el nitrógeno total, sin embargo, esto está motivado por la relación másica COT:N alimentada al reactor biológico que no es suficiente para alcanzar una asimilación mayor del nitrógeno por parte de los microorganismos, así como la naturaleza orgánica del nitrógeno alimentado que dificulta su degradación. Asimismo, se ha descartado la eliminación de nitrógeno mediante nitrificación-desnitrificación debido a la oxidación casi total de las grandes cantidades de COT alimentadas, y por lo tanto, apenas hay nitrificación durante la fase de reacción.

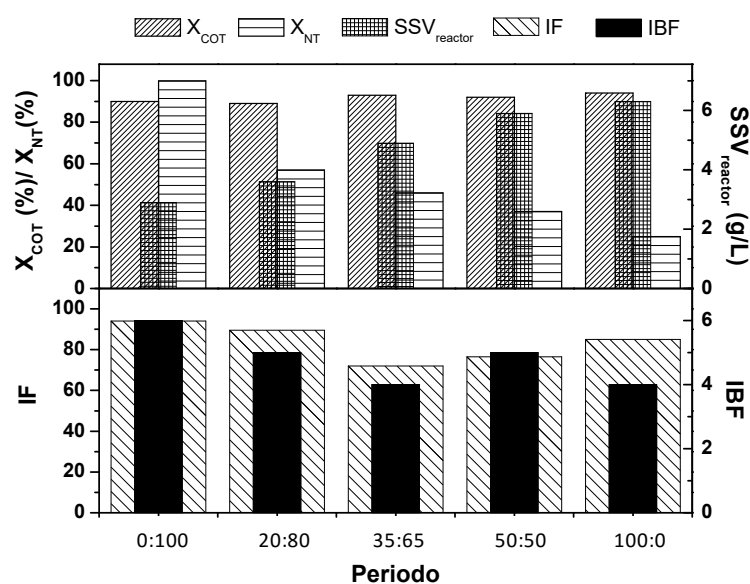
**Tabla 5-26. Caracterización de las muestras de agua residual farmacéutica tras ensayo en el reactor biológico secuencial.**

	Agua residual farmacéutica <sup>a</sup>	Efluente pre-tratado <sup>a</sup>	Efluente SBR <sup>a</sup>	Legislación (Decreto 57/2005)
<b>pH</b>	5,52 ± 0,05	<b>2,08 ± 0,10</b>	8,00 ± 0,10	6-10
<b>DQO (mg/L)</b>	7010 ± 127	<b>3600 ± 132 (49)*</b>	223 ± 52 (97)*	1750
<b>COT (mg/L)</b>	1440 ± 150	950 ± 40 (34)*	55 ± 5 (96)*	-
<b>NT (mg/L)</b>	205 ± 20	<b>205 ± 20 (0)*</b>	<b>140 ± 15 (32)*</b>	125
<b>SST (mg/L)</b>	790 ± 60	-	311 ± 193	1000
<b>Turbidez (UNT)</b>	165 ± 3	15 ± 1	39 ± 2	-
<b>Fe (mg/L)</b>	< 10	<b>78 ± 10</b>	< 10	10
<b>Cu (mg/L)</b>	< 3	<b>7 ± 1</b>	< 3	3

(a) Valor medio y desviación estándar obtenida a partir de 3 réplicas. (\*) Entre paréntesis los porcentajes de degradación globales tras tratamiento de oxidación tipo Fenton, y tratamiento oxidación + biológico en SBR.



Asimismo, a modo de resumen, se ha elaborado un gráfico en el cual se muestran todos los parámetros analizados en cada una de las etapas estudiadas con el fin de sintetizar las relaciones entre las mismas que han sido comentadas en las páginas previas. Como se observa en la Figura 5-43, el IF se reduce durante la etapa con una relación ARF:ARP de 35:65, observándose cierta disgregación de flocúlos, y estructura más débil, pasando de un valor de 94 hasta uno de 72, para recuperarse en las fases con relaciones de ARF:ARP de 50:50 y 100:0, en las que se alcanzan valores de 76,5 y 85, en las que los flocúlos recuperan su estructura y se vuelven más compactos.



**Figura 5-43.** X<sub>COT</sub> (%), X<sub>NT</sub> (%), IF, SSV<sub>reactor</sub> (g/L), IF e IBF para cada porcentaje de agua residual pre-tratada en el efluente.

Sin embargo, estos valores del IF siempre consideran el comportamiento flocular como bueno u óptimo, lo cual se refrenda con la eliminación de COT y NT durante todas las etapas. Como se ha explicado, el descenso del valor de IF se produce por el crecimiento de biomasa provocado por el aumento de la proporción de agua residual farmacéutica en el alimento y consecuentemente de la carga orgánica, el cual provoca

una menor agregación flocular temporalmente. El IBF se mantiene estable durante todas las etapas en las que se alimenta agua residual farmacéutica pre-tratada, oscilando entre 4 y 5, apoyado en un predominio de especies de ciliados sésiles, especialmente *Opercularia sp.* y observando una estabilidad en las especies presentes lo que indica la adaptación de la población microbiana a las cantidades crecientes de agua residual farmacéutica pre-tratada en el alimento. Esta adaptación se manifiesta en el crecimiento de la biomasa en términos de SSV, y la eliminación de cantidades crecientes de COT y NT.

### **5.2.5. Evaluación tecno-económica de procesos de tratamiento**

En este apartado se ha llevado a cabo el estudio tecno-económico tanto de la estrategia planteada en la presente memoria, como la del tratamiento implantado a nivel industrial para el tratamiento de un agua residual de una planta farmacéutica. La estrategia planteada en esta tesis doctoral ha consistido en un proceso combinado de un pre-tratamiento de oxidación avanzada tipo Fenton con condiciones moderadas de temperatura y de adición de peróxido de hidrógeno como oxidante, seguido de un tratamiento biológico semicontinuo secuencial por cargas (SBR). La industria farmacéutica, por su parte, emplea un único proceso de oxidación avanzada tipo Fenton con condiciones más elevadas de temperatura, de peróxido de hidrógeno y también en sistema presurizado con aire.

Para este estudio se realizó la simulación de ambos procesos de tratamiento mediante el software SuperPro Designer, el cual permitió definir el diagrama de flujo del proceso, así como su simulación para cada uno de los procesos. Como resultado de este estudio se estimaron los costes de equipamiento que permitieron determinar los costes de inversión de la planta y consecuentemente los costes de amortización a un plazo de 20 años y un interés del 7%. Asimismo, se calcularon los costes de operación a partir de los costes de las materias primas empleadas y los servicios auxiliares utilizados (aire, agua de refrigeración, electricidad y vapor) como se describe en el apartado 4.5.2. del procedimiento experimental. Finalmente, considerando los costes de amortización y los costes de operación, se determinó el coste unitario de tratamiento por metro cúbico

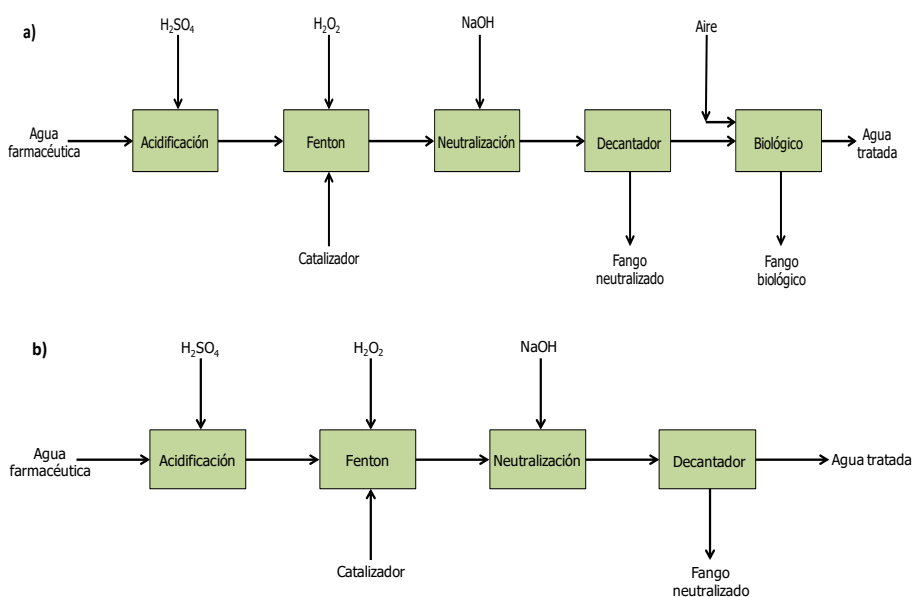
de agua residual tratada (euros/m<sup>3</sup>) para cada uno de los procesos de tratamiento estudiados.

#### **5.2.5.1. Alcance evaluación tecno-económica**

La industria farmacéutica de la cual se ha obtenido el agua residual para el estudio, produce anualmente en torno a 23 mil metros cúbicos de agua residual. El caudal de entrada de agua residual farmacéutica a la planta de tratamiento se ha fijado en 3.000 L/h, considerando 24 horas diarias de operación durante 322 días al año, para dar un total de 7.728 horas anuales de operación.

#### **5.2.5.2. Diagramas de flujo y balances**

En la Figura 5-44 se muestran los diagramas de bloques tanto de la estrategia planteada en el presente estudio (a), como del tratamiento industrial para el agua residual farmacéutica (b). El tratamiento propuesto comprende en ambos casos un tratamiento de oxidación avanzada tipo Fenton del agua residual inicial acidificada. Tras este tratamiento, el agua se somete a un proceso de neutralización para precipitar las sales de hierro y cobre empleadas como catalizador y posteriormente proceder a su separación en un decantador. Como resultado del tratamiento se obtiene un fango metálico que es derivado a un gestor de fangos. En el caso de la estrategia de tratamiento planteada en la presente memoria de investigación el agua pre-tratada se lleva a un reactor biológico de tratamiento secuencial por cargas tipo SBR. En el caso de la industria farmacéutica el agua tratada no se somete a ningún tratamiento posterior. Las condiciones de operación del tratamiento Fenton para los dos procesos planteados resultaron diferentes, en base a los objetivos de cada uno de ellos. En un caso, más suaves para lograr solamente incrementar la biodegradabilidad del agua residual, y en otro más severas, para alcanzar una elevada reducción de la carga orgánica disuelta.



**Figura 5-44. Diagrama de bloques de los procesos de tratamiento de agua residual farmacéutica: (a) Estrategia propuesta (proceso combinado Fenton + SBR); (b) planta farmacéutica (proceso Fenton).**

Los diagramas de flujo de cada una de las estrategias se muestran en la Figura 5-45 (proceso combinado Fenton + SBR) y en la Figura 5-46 (proceso Fenton). Un inventario de los equipos que se han establecido en cada uno de los procesos de tratamiento se muestra en la Tabla 5-27 (proceso combinado Fenton + SBR) y en la Tabla 5-28 (proceso Fenton). En estas mismas tablas se incluyen las dimensiones, coste actualizado al año 2016 así como parámetros críticos para el diseño de los equipos. El diseño y el cálculo de los costes de los diferentes equipos de cada uno de los procesos se ha realizado según la metodología descrita en el procedimiento experimental de la presente memoria de investigación. Los balances de materia y energía de los diferentes equipos de los procesos de tratamiento propuestos se muestran en la Tabla 7-9 (proceso combinado Fenton + SBR) del anexo 7.3.2.1. y en la Tabla 7-13 (proceso Fenton) del anexo 7.3.2.2. Las especificaciones relativas al diseño y modo de operación de cada uno de los equipos se muestran en la Tabla 7-10 (proceso combinado Fenton + SBR) del anexo 7.3.2.1. y en la Tabla 7-14 (proceso Fenton) del anexo 7.3.2.2.

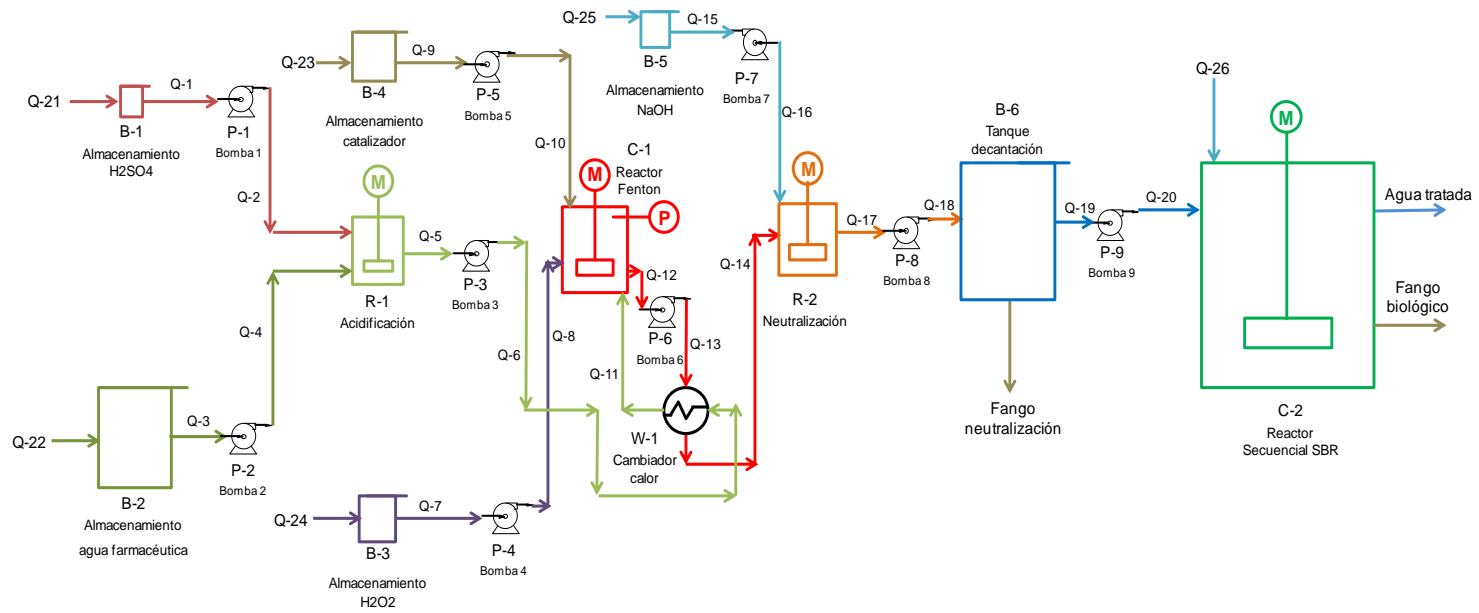


Figura 5-45. Diagrama de flujo de la planta propuesta para el tratamiento del agua farmacéutica (proceso combinado Fenton+SBR).

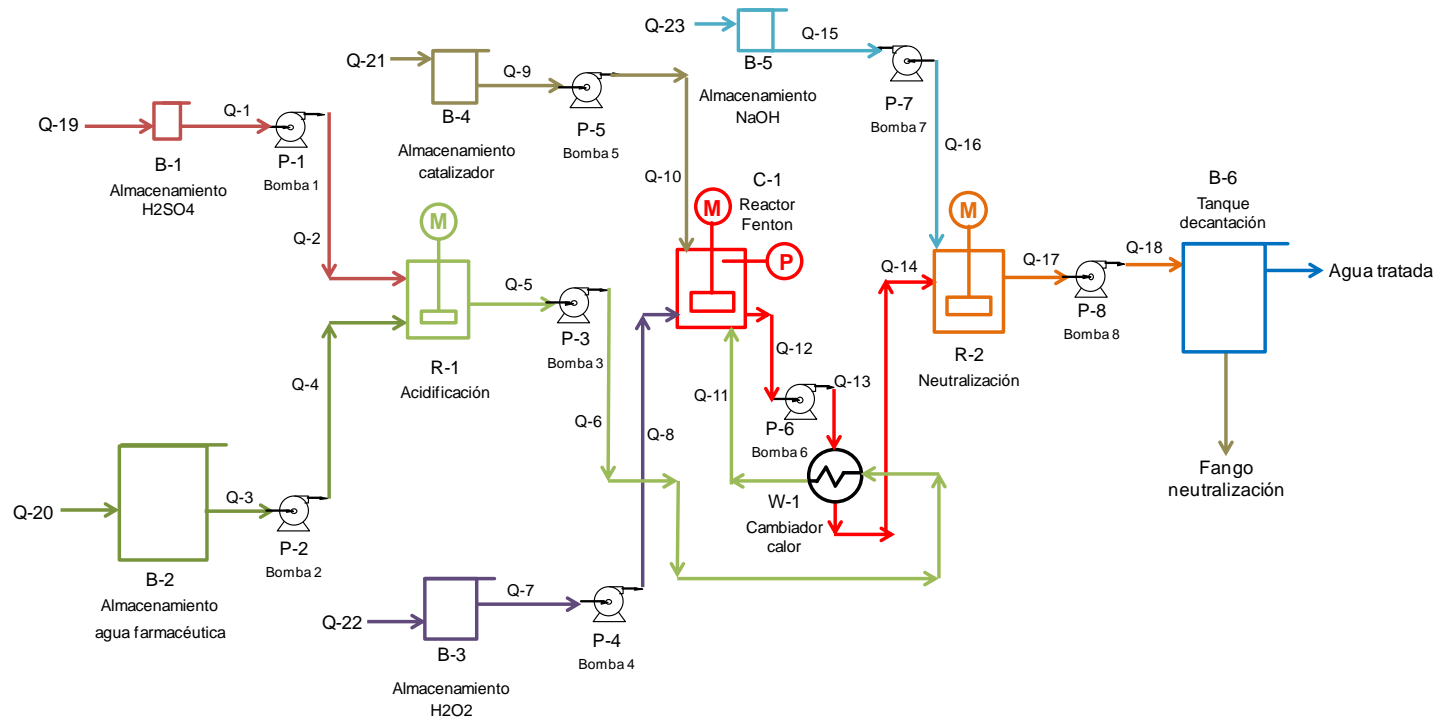


Figura 5-46. Diagrama de flujo de la planta propuesta para el tratamiento del agua farmacéutica (proceso Fenton).

Tabla 5-27. Resumen del coste de los equipos empleados en proceso combinado Fenton + SBR.

Código diagrama	Descripción equipo	tr (h)	L (m)	D (m)	V (m <sup>3</sup> )	Q vapor, agua o aire (kg/h)	Coste (€)
<b>Reactores</b>							
C-1	Reactor oxidación Fenton	1,9	2,0	2,0	6,6	72,7 <sup>a</sup>	9.813
C-2	Reactor biológico secuencial SBR	10,1	4,5	4,5	71,0	13,5 <sup>b</sup>	59.340
<b>Tanques de almacenamiento y mezcladores</b>							
R-1	Tanque acidificación	0,8	1,5	1,5	2,7	-	4.767
R-2	Tanque neutralización	1,0	1,8	1,8	4,4	-	7.277
B-1	Almacenamiento H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	24,0	0,4	0,2	1·10 <sup>-2</sup>	-	82
B-2	Almacenamiento agua farmacéutica	2,0	4,6	1,8	12,0	-	15.278
B-3	Almacenamiento H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	24,0	1,6	0,6	0,5	-	1.580
B-4	Almacenamiento catalizador	24,0	1,8	0,7	0,8	-	2.088
B-5	Almacenamiento NaOH	24,0	1,1	0,4	0,2	-	727
B-6	Tanque Decantación	10,1	3,5	3,5	34,3	-	33.272
<b>Cambiadores de calor</b>							
Código diagrama	Descripción equipo	tr (h)	U (W/m <sup>2</sup> ·K)	Calor (kW)	A (m <sup>2</sup> )	Coste (€)	
W-1	Cambiador de calor Fenton	1,0	850,6	120,9	13,8	630	
<b>Bombas</b>							
Código diagrama	Descripción equipo	P (atm)	P (kW)	Q (L/h)	Coste (€)		
P-1	Bomba 1	2,5	1·10 <sup>-3</sup>	29	210		
P-2	Bomba 2	3,3	1,0	7.290	210		
P-3	Bomba 3	3,5	4,8	31.304	2.396		
P-4	Bomba 4	2,9	0,3	2.097	210		
P-5	Bomba 5	5,9	0,8	3.423	210		
P-6	Bomba 6	2,7	2,0	18.501	2.396		
P-7	Bomba 7	23,4	0,4	403	210		
P-8	Bomba 8	4,8	17,8	92.779	2.396		
P-9	Bomba 9	2,5	6,2	61.617	2.396		

(a) Vapor de calefacción; (b) Aire de aireación.

**Tabla 5-28. Resumen del coste de los equipos empleados en proceso Fenton de la planta farmacéutica.**

Código diagrama	Descripción equipo	tr (h)	L (m)	D (m)	V (m <sup>3</sup> )	Q vapor o agua (kg/h)	Coste (€)
<b>Reactores</b>							
<b>C-1</b>	Reactor oxidación Fenton	1,1	1,7	1,7	3,9	125,0 <sup>a</sup>	6.778
<b>Tanques de almacenamiento y mezcladores</b>							
<b>R-1</b>	Tanque acidificación	0,8	1,5	1,5	2,7	-	4.767
<b>R-2</b>	Tanque neutralización	1,0	1,8	1,8	4,4	9011,8 <sup>b</sup>	7.322
<b>B-1</b>	Almacenamiento H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	24,0	0,6	0,2	2·10 <sup>-2</sup>	-	163
<b>B-2</b>	Almacenamiento agua farmacéutica	2,0	4,6	1,8	12,0	-	15.278
<b>B-3</b>	Almacenamiento catalizador	24,0	1,3	0,5	0,3	-	955
<b>B-4</b>	Almacenamiento H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	24,0	2,3	0,9	1,6	-	3.353
<b>B-5</b>	Almacenamiento NaOH	24,0	1,1	0,4	0,2	-	674
<b>B-6</b>	Tanque Decantación	2,9	2,3	2,3	9,9	-	12.591
<b>Cambiadores de calor</b>							
Código diagrama	Descripción equipo	tr (h)	U (W/m <sup>2</sup> ·K)	Calor (kW)	A (m <sup>2</sup> )	Coste (€)	
<b>W-1</b>	Cambiador de calor Fenton	1,0	850,6	255,7	13,6	612	
<b>Bombas</b>							
Código diagrama	Descripción equipo	P (atm)	P (kW)	Q (L/h)	Coste (€)		
<b>P-1</b>	Bomba 1	13,4	4·10 <sup>-2</sup>	78	210		
<b>P-2</b>	Bomba 2	3,3	1,0	7.290	210		
<b>P-3</b>	Bomba 3	5,0	7,8	41.948	2.396		
<b>P-4</b>	Bomba 4	2,8	0,4	3.955	210		
<b>P-5</b>	Bomba 5	9,0	0,2	681	210		
<b>P-6</b>	Bomba 6	4,1	6,7	37.663	2.396		
<b>P-7</b>	Bomba 7	10,6	0,3	737	210		
<b>P-8</b>	Bomba 8	2,3	2,4	26.701	2.396		

(a) Vapor de calefacción; (b) Agua de refrigeración.



La principal diferencia entre ambos procesos se encuentra en el reactor de oxidación avanzada Fenton (C-1). En el caso del proceso combinado Fenton + SBR, el proceso de oxidación Fenton tiene un tiempo de residencia de 1,9h, a 70°C y presión atmosférica. Por otro lado, en el proceso Fenton comercial de la planta farmacéutica, el tratamiento de oxidación Fenton tiene un tiempo de residencia de 1,1h, a 120°C y 1,2 bar. La diferencia en el tiempo de residencia da lugar a que el reactor posea un volumen de 6,6 m<sup>3</sup> para el proceso combinado y de 4 m<sup>3</sup> aproximadamente para la planta farmacéutica. Asimismo, existen diferencias entre los tanques de almacenamiento de peróxido de hidrógeno (B-3) y de catalizador (B-4). En el caso de proceso combinado, el tanque de la disolución de las sales metálicas empleadas como catalizador es de mayor volumen (0,8 m<sup>3</sup>) que en el caso de la planta farmacéutica (0,3 m<sup>3</sup>) debido al mayor consumo de catalizador. Sin embargo, en el caso del tanque de almacenamiento de peróxido de hidrógeno sucede lo contrario, siendo mayor el volumen en el caso del proceso industrial (1,5 m<sup>3</sup>) que en el caso del tratamiento combinado propuesto (0,5 m<sup>3</sup>) debido al menor consumo de oxidante en éste.

En el caso del tanque de decantación (B-6) que separa el fango metálico de las sales de hierro y cobre precipitadas del efluente clarificado, el proceso combinado requiere un tanque de aproximadamente 34 m<sup>3</sup>, mientras que para el proceso comercial de la planta farmacéutica es de aproximadamente 10 m<sup>3</sup>. La razón de estas diferencias se debe a que en el caso del proceso combinado dicho tanque de decantación se diseña para que sirva de tanque de almacenamiento del proceso biológico que opera de modo secuencial por cargas.

Finalmente, el reactor SBR de tratamiento biológico secuencial por cargas (C-2) tiene un tiempo de residencia hidráulico por ciclo de 10 horas aproximadamente. Teniendo en cuenta que dicho biorreactor opera con un volumen de fango en el biorreactor constante de 28 m<sup>3</sup> aproximadamente (47% del volumen de reacción, al igual que se describe en el procedimiento experimental), con un tiempo de residencia celular de 20 días, un volumen de proceso de un 80% del volumen máximo del reactor y un caudal de carga de 3 m<sup>3</sup>/h de agua residual, el volumen de este biorreactor es, aproximadamente, 71 m<sup>3</sup>.

### 5.2.5.3. Coste unitario de los procesos de tratamiento

La Tabla 5-29 muestra un resumen de los costes de las dos procesos de tratamiento analizados en la presente memoria de investigación.

**Tabla 5-29. Resumen de costes de las estrategias propuestas para el tratamiento del agua residual farmacéutica.**

	Proceso Fenton (planta farmacéutica)	Proceso combinado: Fenton + SBR
Caudal (Q) (m <sup>3</sup> /año)	23.184	23.184
<b>Costes de inversión (€)</b>		
Coste total (CT=CD+CI+OC)	457.000	1.155.000
Equipos (E)	76.000	194.000
Costes directos totales (CD)	248.000	628.000
Costes indirectos totales (CI)	149.000	377.000
Otros costes (OC)	60.000	151.000
<b>Costes de amortización (€/año)</b>		
Coste anual amortizado ( $CA = \frac{(CT-i)}{(1-\frac{1}{1+i})^n}$ ; i = 0,07; n = 20)	41.545	105.000
<b>Costes de operación (€/año)</b>		
Coste anual operación (CAO)	522.993	261.956
Costes de materias primas	487.277	186.891
• H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.799	1.040
• CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	665	1.996
• FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	469	1.407
• H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	494.592	174.294
• NaOH	7.318	8.154
Costes de servicios auxiliares	33.236	54.048
• Electricidad	22.673	49.324
• Vapor de agua	8.124	4.724
• Agua	2.439	-
• Aire	-	906
Costes de gestión de residuos	2.480	21.017
Beneficios anuales de productos (BA)	-	-
<b>Coste unitario (€/m<sup>3</sup>)</b>		
Coste unitario ( $CU = \frac{CA+CAO}{Q}$ )	24	16

Los costes de inversión para la construcción de la planta se calcularon a partir del método descrito por Peters, Timmerhaus y West (2003) basado en porcentajes relativos del coste de los equipos. Los costes de operación de la planta, incluyéndose los costes de las materias primas, servicios auxiliares, y consumos energéticos de sistemas de impulsión y sistemas de agitación, se estimaron a partir de la simulación de cada uno de los procesos. Los detalles del cálculo del consumo energético de los sistemas de impulsión y agitación se muestran en la Tabla 7-11 (proceso combinado Fenton + SBR) del anexo 7.3.2.1., y en la Tabla 7-15 (proceso Fenton) del anexo 7.3.2.2., y en la Tabla 7-12 (proceso combinado Fenton + SBR) del anexo 7.3.2.1., y en la Tabla 7-16 (proceso Fenton) del anexo 7.3.2.2., respectivamente.

Como se puede observar, las mayores diferencias entre ambos procesos residen en los costes anuales de operación. Estas diferencias son especialmente relevantes en los consumos de reactivos, donde el proceso Fenton comercial de la planta farmacéutica requiere 494.592 euros/año en peróxido de hidrógeno, mientras que el proceso Fenton del proceso combinado requiere tan sólo 174.294 euros/año. También, destacan las diferencias en los consumos de vapor de agua en el proceso de oxidación Fenton (8.124 euros/año en el proceso Fenton comercial y 4.724 euros/año en el proceso Fenton del proceso combinado) y de agua de refrigeración con un coste de 2.439 euros/año en el proceso Fenton comercial y sin coste en el proceso Fenton del proceso combinado al trabajar a una menor temperatura de operación. Por otra parte, el consumo de sales para la disolución catalítica es mayor para el proceso Fenton del proceso combinado. Sin embargo, se debe destacar su aumento no repercute excesivamente en los costes anuales, suponiendo 1.134 euros/año en el proceso Fenton comercial y 3.403 euros/año el proceso Fenton del proceso combinado, lo cual supone únicamente un incremento de un 1% de los costes de operación.

En el caso del proceso combinado Fenton + SBR, el ahorro económico que supone en términos de ahorro de reactivos y servicios en un tratamiento de oxidación Fenton a menor temperatura (70°C frente a 120°C), sin presurizar, y empleando una tercera parte del peróxido de hidrógeno utilizado en proceso Fenton comercial de la planta farmacéutica, compensa a largo plazo el incremento de inversión inicial que supone la

implantación del proceso combinado, con la implantación de un proceso biológico tipo SBR tras el proceso Fenton en unas condiciones más suaves de operación. Por otra parte, la introducción del tratamiento biológico supone un incremento de los gastos de gestión de no sólo los fangos metálicos del proceso Fenton, sino también los fangos generados del proceso biológico. De este modo los gastos de gestión y tratamiento de los fangos generados en el proceso combinado Fenton + SBR ascienden a 21.017 euros/año frente a los 2.480 euros/año del proceso Fenton comercial, para lo cual se han considerado costes de 62 euros/m<sup>3</sup> para fangos biológicos de depuradora (Herrero, 2013) y 150 euros/m<sup>3</sup> para lodos metálicos que son depositados en vertedero (Cañizares y col., 2009). Asimismo, destaca el incremento de consumo energético provocado por la introducción del tratamiento biológico en el proceso combinado (49.324 euros/año) con respecto al proceso Fenton comercial (22.673 euros/año). De este modo, el coste del proceso combinado de Fenton + SBR propuesto en la presente memoria como alternativa al proceso Fenton intensivo alcanza un valor aproximadamente de **16 euros/m<sup>3</sup>** lo que supone aproximadamente una reducción del 33% del coste respecto al proceso Fenton comercial de la planta farmacéutica (**24 euros/m<sup>3</sup>**).

Asimismo, la Tabla 5-30 muestra en detalle los costes de ambos procesos diferenciando el tratamiento Fenton del tratamiento biológico en el proceso combinado y el tratamiento Fenton como único tratamiento para el proceso Fenton comercial de la planta farmacéutica, para ver en cuál de los mismos se produce la mayor incidencia en los costes de inversión y operación.

Como se puede observar, el aumento del coste de inversión del proceso combinado es un 150% mayor que la del proceso Fenton comercial (1.155.000 euros frente 457.000 euros, respectivamente), debido fundamentalmente a la introducción del tratamiento biológico tipo SBR (677.799 euros). Esto hace que los costes de amortización del proceso combinado sean aproximadamente el doble que los del proceso Fenton de la industria farmacéutica. En cuanto a los costes de operación, destaca la gran diferencia entre los costes del tratamiento de oxidación Fenton en ambas estrategias resultando el del proceso Fenton de la industria farmacéutica (522.993 euros/año) aproximadamente el doble que el tratamiento Fenton del proceso combinado (231.630 euros/año).

**Tabla 5-30. Costes por tratamiento en cada uno de los estudios tecn-económicos realizados para el agua residual farmacéutica.**

	Proceso Fenton (planta farmacéutica)	Proceso combinado: Fenton + SBR
Caudal (Q) (m <sup>3</sup> /año)	23.184	23.184
<b>Costes de inversión (€)</b>		
Coste total de la planta (CT=CD+CI+OC)	457.000	1.155.000
Fenton	457.000	477.201
SBR	-	677.799
<b>Costes de amortización (€/año)</b>		
Coste anual amortizado ( $CA = \frac{(CT \cdot i)}{1 - (\frac{1}{1+i})^n}$ ; i = 0,07; n = 20)	41.545	105.000
<b>Costes de operación (€/año)</b>		
Coste anual operación (CAO)	522.993	261.956
Fenton	522.993	231.630
SBR	-	30.326

Si se analizan los costes de operación totales se observa, que el proceso Fenton intensivo comercial de la planta farmacéutica, presenta unos costes de más del doble de los estimados para el proceso combinado global. El tratamiento de oxidación tipo Fenton en condiciones de moderada temperatura y menores consumos de peróxido de hidrógeno como oxidante y reactivo de mayor coste del proceso, permite una importante reducción de los costes de operación (menores requerimientos energéticos y menor coste de reactivos). Por otro lado, los costes de operación del tratamiento biológico en SBR sólo suponen un 12% del coste total de operación y por tanto afectan menos en el coste del tratamiento.

Por último, como se ha comentado previamente, la estrategia del proceso combinado permite reducir el coste unitario de tratamiento en aproximadamente un 33% respecto al tratamiento Fenton en condiciones intensivas de temperatura y consumo de peróxido que se utiliza actualmente en la planta industrial y confirma su viabilidad económica. Asimismo, el ahorro de los costes unitarios (185.472 euros/año de ahorro) permite compensar la inversión inicial de la planta en seis años aproximadamente.



## **6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

---

---





## **Conclusiones**

Las principales conclusiones del estudio de la combinación de tratamientos físico-químicos y biológicos para el tratamiento de un agua residual agroquímica y farmacéutica son las siguientes:

### **Agua residual agroquímica**

#### **a) Caracterización físico-química**

- El agua residual agroquímica se caracteriza por una baja biodegradabilidad, tanto en el caso del lote 1 como del lote 2.
- La carga orgánica del agua agroquímica es moderada con contenidos en COT del 5.100 y 5.900 mg/L y cargas de nitrógeno total de 520 y 352 mg/L para los lotes 1 y 2, respectivamente.
- El agua agroquímica presenta una concentración de sólidos totales de 5.277 y 5.900 mg/L para los lotes 1 y 2, respectivamente. Una fracción mayoritaria de estos sólidos son volátiles y se encuentran formando partículas coloidales con un tamaño inferior a las 2  $\mu\text{m}$ .

- La presencia de partículas coloidales en elevada concentración en ambos efluentes ha permitido seleccionar un tratamiento de coagulación-floculación como pre-tratamiento inicial.

## **b) Pre-tratamiento físico-químico**

- Las propiedades coagulantes/floculantes de las disoluciones de cloruro poliférrico empleadas para los tratamientos físico-químicos son dependientes de la relación molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  utilizadas en su preparación.
- El tratamiento de físico-químico del lote 1 con cloruro poliférrico (CPF) con una relación molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  de 2 y una concentración de 1.000 mg Fe/L permite alcanzar una reducción de un 81% de COT, junto con una excelente separación del fango metálico resultante. La relación molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  del cloruro poliférrico en su preparación muestra un papel determinante en la eficacia del proceso de coagulación/floculación.
- El tratamiento físico-químico de coagulación/floculación del lote 2 con cloruro poliférrico con una relación molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  de 2 y una concentración de 1.000 mg Fe/L no logra una reducción de COT tan elevada como la del lote 1 pero alcanza una reducción de COT del 49% junto con un aumento de biodegradabilidad del 15% al 63% y una disminución prácticamente total de la toxicidad y carácter inhibitorio del agua residual original.
- La eficacia del cloruro poliférrico como agente de coagulación/floculación es superior a la alcanzada por otros coagulantes convencionales como el cloruro férrico o la combinación de éste con otros agentes floculantes.

## **c) Tratamientos finales de afino**

- El tratamiento de oxidación Fenton aplicado al agua residual del pre-tratamiento físico-químico con cloruro poliférrico del lote 1 permite reducir la carga orgánica de DQO y NT por debajo de los niveles límites de vertido permitidos por la legislación vigente de la Comunidad de Madrid (Decreto 57/2005), empleando una dosis

moderada de oxidante ( $5,7 \text{ gH}_2\text{O}_2/\text{gCOT}_0$ ) y una temperatura de  $90^\circ\text{C}$ .

- El tratamiento biológico en un reactor secuencial SBR aplicado al agua residual del pre-tratamiento físico-químico con cloruro poliférrico del lote 2, se muestra como una alternativa viable técnicamente cuando se alimenta con un agua sintética (asimilable a urbana) en una proporción del 50% respecto a la carga de COT que aportan cada uno de los efluentes mezclados, cumpliéndose los límites de vertido permitidos por la legislación de la Comunidad de Madrid (Decreto 57/2005). El rendimiento ( $Y_c$ ) y la tasa máxima de crecimiento específico ( $\mu_{max}$ ) de la biomasa, como parámetros del modelo biológico propuesto, disminuyen ligeramente con el incremento de la carga de COT del agua residual agroquímica pre-tratada, poniendo de manifiesto una adaptación gradual del proceso biológico a la carga contaminante del agua residual agroquímica.
- La caracterización del fango mediante el índice de fangos (IF) y el índice biótico de fangos (IBF) revela una disminución de la calidad del fango cuando se incrementa la carga de COT del agua residual agroquímica pre-tratada en el alimento, aunque todavía con valores satisfactorios para el IF ( $70,5/100$ ) para la carga del 50% de COT del agua residual agroquímica pre-tratada. En el caso del índice IBF, su valoración es peor ( $3/10$ ), aunque se observa una cierta adaptación del fango con un incremento del IBF del período de los 20 días a los 60 días de operación de la etapa experimental en la que se alimenta una carga del 50% de COT del agua residual agroquímica pre-tratada (de  $1/10$  a  $3/10$ , respectivamente).
- El fango metálico obtenido del pre-tratamiento físico-químico de coagulación-floculación puede ser activado tras secado y posterior tratamiento químico/térmico, alcanzándose un material poroso con una superficie específica de  $1.240 \text{ m}^2/\text{g}$ . Su capacidad de adsorción se ha evaluado mediante ensayos de adsorción con el propio agua residual agroquímica, mostrando una capacidad de adsorción máxima de  $163 \text{ mg COT/g adsorbente}$ , la cual es superior a la de un carbón activado comercial, aunque su cinética de adsorción resulta más lenta.

## **d) Estudio tecno-económico de los procesos de tratamiento**

- El estudio tecno-económico de las dos estrategias de tratamiento propuestas (físico-químico + oxidación Fenton y físico-químico + biológico) resultan rentables con un coste por metro cúbico tratado inferior al coste gestión que tiene actualmente la empresa (90 euros/m<sup>3</sup>). De las dos estrategias, la combinación del tratamiento físico-químico con un tratamiento avanzado de oxidación tipo Fenton tiene un coste unitario de tratamiento inferior al de la combinación del tratamiento físico-químico y el tratamiento biológico (36 y 69 euros/m<sup>3</sup>, respectivamente), debido a los menores costes de amortización del capital inmovilizado requerido por el proceso de oxidación Fenton frente al proceso biológico, y a unos costes de operación del proceso Fenton muy competitivos respecto al proceso biológico. Esto permite una reducción del coste unitario de un 60% respecto al tratamiento empleado por la industria agroquímica.

## **Agua residual farmacéutica**

### **a) Caracterización físico-química**

- El agua residual farmacéutica se caracteriza por una baja biodegradabilidad.
- La carga orgánica es moderada con contenidos de COT de 1.440 mg/L y carga de nitrógeno de 207 mg/L.
- El agua residual farmacéutica contiene una concentración de sólidos totales de 17.615 mg/L. De los mismos, una fracción mayoritaria son sólidos disueltos, posiblemente partículas coloidales con un tamaño inferior a 2 µm.
- La presencia de partículas coloidales en elevada concentración ha permitido seleccionar un tratamiento de coagulación-floculación como pre-tratamiento inicial.

## b) Pre-tratamientos físico-químicos

- El tratamiento físico-químico no resultó efectivo en el tratamiento del agua residual farmacéutica alcanzando eliminaciones de 10-12% de COT utilizando diferentes coagulantes inorgánicos y poliméricos.
- El tratamiento avanzado de oxidación tipo Fenton del agua residual en condiciones suaves, a 70°C, una dosis moderada de peróxido de hidrógeno del 35% respecto a la utilizada en el proceso Fenton intensivo implantado en la propia planta farmacéutica (7,5 mgH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/mgCOT<sub>0</sub>) y un tiempo de residencia de 1,5 horas, permitió una eliminación de COT del 34%, y un incremento de su biodegradabilidad del 17% al 97%. Las condiciones empleadas supusieron una disminución de la dosis de oxidante y de la temperatura empleadas en el proceso industrial de un 65% y 50°C, respectivamente. Asimismo, se redujo la presión de trabajo de 1,2 bar a presión atmosférica. Sin embargo, fue necesario incrementar la dosis de catalizador tres veces respecto a la empleada en el proceso industrial, pero su incremento estuvo justificado en el importante ahorro económico que supone la disminución de la dosis de oxidante.

## c) Tratamiento final de afino: proceso biológico secuencial

- El tratamiento biológico mediante un reactor secuencial tipo SBR permitió tratar con éxito al agua residual pre-tratada del proceso Fenton obteniendo eliminaciones de COT del 96% y de NT del 32%. El efluente generado cumple con los requisitos de la legislación de la Comunidad de Madrid excepto en el caso del NT. El rendimiento ( $Y_c$ ) y la tasa máxima de crecimiento específico ( $\mu_{max}$ ) de la biomasa, como parámetros del modelo biológico propuesto, disminuyen ligeramente con el incremento de la carga de COT del agua residual farmacéutica pre-tratada, poniendo de manifiesto una adaptación gradual del proceso biológico a la carga contaminante del agua residual farmacéutica. El valor de la tasa de reducción de nitrógeno asociada a la eliminación de COT ( $j_{xb}$ ) disminuye a medida que se incrementa la carga del agua residual pre-tratada farmacéutica en el alimento, indicando la dificultad de degradar la carga creciente de

nitrógeno orgánico del agua pre-tratada bajo las condiciones de tiempos de residencia hidráulico y celular empleados en el proceso biológico.

- La caracterización del fango mediante el índice de fangos (IF) y el índice biótico de fangos (IBF) revela una estabilidad de la calidad del fango cuando se incrementa la carga de COT del agua residual farmacéutica pre-tratada en el alimento, alcanzando valores óptimos para el IF (85/100) cuando únicamente se alimenta el agua farmacéutica pre-tratada. En el caso del índice IBF, se obtiene una valoración más baja (4/10), si bien es cierto que existe una gran estabilidad en el parámetro durante todas las etapas experimentales, fluctuando entre valores de 4/10 y 5/10 y con una población de protozoos muy similar y estable.

#### **d) Estudio tecno-económico de los procesos de tratamiento**

- El estudio tecno-económico indicó que el proceso combinado Fenton + SBR como alternativa al proceso Fenton intensivo comercial presenta una mayor viabilidad económica (16 euros/m<sup>3</sup> vs 24 euros/m<sup>3</sup>, respectivamente), permitiendo reducir el coste unitario del proceso de tratamiento un 33%, debido fundamentalmente al menor consumo de peróxido de hidrógeno que es uno de los factores de mayor peso en los costes de operación del proceso Fenton. Los costes fijos y de operación del proceso biológico acoplado al tratamiento Fenton con condiciones más suaves de operación, influyen de manera mucho menor en el coste unitario del tratamiento global que el coste del peróxido de hidrógeno del proceso Fenton.

### **Recomendaciones**

Del desarrollo de la presente memoria de investigación se proponen las siguientes recomendaciones con el objeto de alcanzar en las dos aguas residuales estudiadas, procesos de tratamiento más eficientes y medioambientalmente sostenibles:

- En el caso del agua residual agroquímica, caracterizada por una variación de su composición en función del periodo de producción de la empresa, la aplicación de un tratamiento físico-químico de coagulación/floculación ha resultado efectivo, pero el empleo de un único tipo de coagulante ha mostrado una efectividad dependiente de la composición del agua residual. Por este motivo, el estudio de otros coagulantes poliméricos que sean efectivos en otras condiciones de pH y para partículas coloidales de diferente carga deben ser evaluados para alcanzar una menor dependencia de la composición del agua residual agroquímica, la cual por otra parte es una constante sobre la que no se puede actuar. En este sentido, una caracterización más detallada de la composición del agua para identificar aquellos compuestos contaminantes que son eliminados por los diferentes coagulantes resultaría conveniente. Esta caracterización serviría para poder modificar las condiciones del proceso físico-químico de coagulación/floculación en base a la composición del agua y de este modo alcanzar un rendimiento de dicho proceso más estable, que posibilite un mejor acoplamiento a procesos posteriores de afino final.
- En el caso del agua residual farmacéutica, la combinación del un tratamiento de oxidación avanzada tipo Fenton, en condiciones suaves de operación, y un tratamiento posterior biológico ha resultado efectiva en la reducción de la carga orgánica contaminante y con un coste unitario de tratamiento inferior al proceso Fenton implantado en la propia planta farmacéutica. Sin embargo, los niveles de nitrógeno total del proceso combinado muestran valores superiores a los exigidos por la legislación. En este sentido, la recomendación propuesta sería evaluar dentro del proceso secuencial del biorreactor SBR la combinación de ciclos anóxicos/óxicos de operación que promuevan procesos de nitrificación/desnitrificación (Alzate Marin y col., 2016).
- Por último, desde un punto de vista más general, la búsqueda de plantas de tratamiento autosostenibles energéticamente es una realidad a través de la optimización de los procesos, tecnologías de tratamiento cada vez más rentables y estrategias de aprovechamiento de los recursos contenidos en los lodos. En este sentido, el estudio de la digestión anaerobia de los lodos biológicos

generados en los procesos biológicos no se ha evaluado en esta tesis doctoral. Este proceso se puede considerar una posibilidad muy interesante para la producción de un biogás como fuente de energía directa, mediante procesos de purificación y adecuación, o indirecta mediante procesos de cogeneración (Yan y col., 2017).



## **7. ANEXOS**





## 7.1. Inventario de reactivos

Los agentes químicos empleados durante la experimentación de la presente tesis aparecen listados a continuación por actividad realizada:

### a) Ensayos físico-químicos de coagulación-floculación

- Ácido ortofosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Scharlab).
- Ácido nítrico, 65% ( $\text{HNO}_3$ , Scharlab).
- Carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Scharlab).
- Ferrón (ácido 7-yodo-8-hidroxi-nolin-5-sulfónico, Sigma-Aldrich).
- Hidrógeno fosfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , Scharlab).
- Hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ , Scharlab).
- Poliacrilamida catiónica (SETA).
- Sulfato de aluminio 18-hidrato ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) (Scharlab).
- Sulfato de hierro heptahidrato ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Scharlab).
- Tricloruro de hierro hexahidrato ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), >98% p/p (Scharlab).

b) Ensayos de oxidación avanzada tipo Fenton y preparación de adsorbentes

- Ácido clorhídrico, 35% v/v (HCl, Scharlab).
- Ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 95% p/p (Scharlab).
- Hidróxido de potasio, >99% p/p (KOH, Scharlab).
- Ioduro potásico (KI), >99% p/p (Sigma-Aldrich).
- Molibdato amónico tetrahidratado ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>)·4H<sub>2</sub>O), >99% p/p (Scharlab).
- Peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 30% p/p (Scharlab).
- Sulfato de cobre pentahidratado (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, Scharlab).
- Sulfato de hierro heptahidrato (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, Scharlab).
- Tiosulfato sódico pentahidratado (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O), 99% p/p (Sigma-Aldrich).
- Tricloruro de hierro hexahidrato(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O), >98% p/p (Scharlab).

c) Tratamiento biológico aerobio secuencial

- Acetato de sodio (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Na), (Quimivita).
- Ácido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, Sigma-Aldrich).
- Bicarbonato de sodio (NaHCO<sub>3</sub>, Quimivita).
- Cloruro de amonio (NH<sub>4</sub>Cl), purísimo, (Scharlab).
- Cloruro de calcio dihidratado (CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O), >99% p/p (Scharlab).
- Cloruro de magnesio hexahidratado (MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Scharlab).
- Cloruro de sodio (NaCl), >99% p/p (Scharlab).
- Dihidrógeno fosfato de potasio (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), 98% p/p (Scharlab).
- Extracto de levadura (Sigma-Aldrich).
- Glucosa (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, Quimivita).
- Sacarosa (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>, Quimivita).
- Sulfato de cobre pentahidratado (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, Scharlab).
- Sulfato de hierro heptahidrato (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, Scharlab).
- Sulfato de manganeso hidratado (MnSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, Scharlab).
- Sulfato de zinc heptahidratado (ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, Scharlab).
- Urea (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O), >99% p/p (Scharlab).

d) Técnicas analíticas

- Ácido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, Sigma-Aldrich).
- Ácido clorhídrico, 2M (HCl, Scharlab).

- 
- Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 95% p/p (Scharlab).
  - Aire comprimido, 99,999% v/v (Praxair).
  - Azul de metileno (Sigma-Aldrich).
  - Cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), purísimo (Scharlab).
  - Dicromato potásico ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , Scharlab).
  - Etanol 95% (Scharlab).
  - Ferroína 0,025M (Scharlab).
  - Hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ , Scharlab).
  - Patrón certificado para ICP de hierro 1000 mg/L (Scharlab).
  - Rojo de metilo (Sigma-Aldrich).
  - Sal de Mohr (Sulfato ferroso amónico,  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Scharlab).
  - Sulfato de cobre pentahidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Scharlab).
  - Sulfato de mercurio (II) ( $\text{HgSO}_4$ , Scharlab).
  - Sulfato de plata ( $\text{AgSO}_4$ , Scharlab).
  - Sulfato de potasio ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ , Scharlab).
  - Tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) (Scharlab).

## 7.2. Modelo de simulación del tratamiento biológico secuencial

Durante la presente investigación, se ha planteado un modelo matemático para ajustar los datos experimentales de los reactores biológicos secuenciales SBR empleados tanto para el tratamiento del agua residual agroquímica, como para el agua farmacéutica.

Los modelos basados en "Activated Sludge Model No 1" (ASM1) (Henze y col., 2000) han sido utilizados para describir la biodegradación de compuestos modelo como pesticidas a través de bacterias heterótrofas (Carrera y col., 2011; Pramparo y col., 2012).

Los objetivos de la modelización de este reactor son:

- La determinación de los parámetros del modelo.
- Evaluación de la alteración en los parámetros cinéticos con el cambio de alimentación.

Para la presente memoria de investigación, se ha propuesto un modelo matricial semejante a un modelo ASM1, usando como sustrato para el crecimiento de la biomasa el carbono orgánico total disuelto. El modelo describe la eliminación biológica del carbono, nitrógeno y oxígeno mediante el crecimiento de biomasa heterótrofa (ecuaciones 7.1 a 7.4 respectivamente). Asimismo, al no producirse nitrificación o desnitrificación durante la operación de los SBR se descarta la influencia de la biomasa autótrofa en el modelo. Los procesos que se incluyen en el modelo propuesto son el crecimiento aerobio de los microorganismos heterótrofos utilizando el carbono (COT disuelto), la eliminación de nitrógeno debida al consumo de COT, así como la muerte celular. Para el desarrollo de los procesos, el modelo incluye las siguientes ecuaciones: La biomasa que se considera un compuesto particulado ( $X_h$ ) que crece en un entorno aerobio (SBR) con una tasa de crecimiento proporcional a la tasa máxima de crecimiento específica,  $\mu_{max}$ , utilizando para ello el carbono orgánico total disuelto ( $r_{Sc}$ ; Ecuación 7.1) disponible en el influente y como aceptor de electrones el oxígeno ( $r_{O_2}$ ; 7.2). Asimismo, considera la eliminación del nitrógeno presente vinculada a la eliminación de COT, mediante el parámetro  $i_{xb}$  ( $r_{SN}$ ; 7.3). Por último, la muerte de bacterias heterótrofas da lugar a la transformación de biomasa activa en productos particulados inertes ( $r_{xh}$ ; 7.4). En las ecuaciones descritas se incluyen los siguientes componentes,  $S_C$  es la concentración de COT;  $S_N$  el nitrógeno total;  $O_2$  el oxígeno disuelto en el reactor. Por otro lado,  $X_h$  es la concentración de biomasa en el reactor;  $Y_C$  es el coeficiente de rendimiento de la biomasa y se define como la unidad de masa en forma de biomasa (SSV) formada en el reactor por unidad de masa de COT disuelto eliminado;  $K_C$  y  $K_O$  son los coeficientes de saturación media para el sustrato (COT) y el oxígeno, respectivamente. Asimismo  $i_{xb}$  es la constante de asimilación de nitrógeno debida al consumo de carbono por la biomasa y  $b_h$  es la tasa de muerte celular. Por último,  $\mu_{max}$  es la tasa máxima de crecimiento específica.

$$r_{Sc} = -\left(\frac{1}{Y_C}\right) \cdot \mu_{max} \cdot \left(\frac{S_C}{K_C+S_C}\right) \cdot \left(\frac{O_2}{K_O+O_2}\right) \cdot X_h \quad (7.1)$$

$$r_{O_2} = -\left(\frac{1-Y_C}{Y_C}\right) \cdot \mu_{max} \cdot \left(\frac{S_C}{K_C+S_C}\right) \cdot \left(\frac{O_2}{K_O+O_2}\right) \cdot X_h \quad (7.2)$$

$$r_{SN} = -i_{xb} \cdot \mu_{max} \cdot \left(\frac{S_C}{K_C+S_C}\right) \cdot \left(\frac{O_2}{K_O+O_2}\right) \cdot X_h \quad (7.3)$$

$$r_{X_h} = \mu_{\max} \cdot \left( \frac{S_c}{K_c + S_c} \right) \cdot \left( \frac{O_2}{K_o + O_2} \right) \cdot X_h - b_h \cdot X_h \quad (7.4)$$

Las ecuaciones diferenciales que describen los balances de materia para cada componente dependen de la etapa del ciclo de funcionamiento en el que se encuentre el SBR. La descripción de las ecuaciones generales de funcionamiento para cada componente aparecen en las ecuaciones 7.5 a 7.9 que corresponden a las etapas de llenado y reacción. Durante la fase de reacción, el volumen permanece constante (no tiene lugar la ecuación 7.9) mientras que las ecuaciones 7.5 a 7.8 se pueden aplicar fijando el  $Q=0$  en cada una de las mismas. Asimismo la variación del volumen dentro del reactor durante las etapas de llenado se describe en la ecuación 7.9.

$$\frac{dS_c}{dt} = \frac{Q}{V} (S_{cAlimento} - S_{c(t=0)}) + r_{S_c} \quad (7.5)$$

$$\frac{dS_N}{dt} = \frac{Q}{V} (S_{NAlimento} - S_{N(t=0)}) + r_{S_N} \quad (7.6)$$

$$\frac{dX_h}{dt} = \frac{Q}{V} (X_{hAlimento} - X_{h(t=0)}) + r_{X_h} \quad ; X_{hAlimento} = 0 \quad (7.7)$$

$$\frac{dO_2}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot k_{O_2} \cdot (O_{2saturacion} - O_2) + r_{O_2} \quad (7.8)$$

$$\frac{dV}{dt} = Q \quad (7.9)$$

En ellas,  $Q$  es el caudal volumétrico de alimento;  $V$  es el volumen de llenado total del reactor;  $S_{iAlimento}$  es la concentración del componente  $i$  en el alimento;  $S_i(t=0)$  es la concentración del componente "i" en el reactor al comienzo del ciclo de llenado. Finalmente, las etapas de llenado se dan en condiciones aerobias y el balance de materia para el oxígeno sigue la ecuación 7.8, donde  $k_{O_2}$  y  $O_{2saturacion}$  son la constante de transferencia de oxígeno y la concentración de oxígeno de saturación en el agua respectivamente.

En los casos que sea necesario, el exceso de fango se purga del reactor al final de la fase de reacción y si se tiene en cuenta que la sedimentación no da lugar a la eliminación de sólidos en suspensión en el efluente, la concentración de cualquier componente particulado tras la purga y al final de cada ciclo se puede calcular mediante los balances de

materia de las ecuaciones 7.10 y 7.11, respectivamente. Además, el volumen de purga que aparece en la ecuación 7.10 se calcula mediante la ecuación 7.12. Durante estas etapas de purga no tiene lugar la aireación.

$$X_h^{tras\ purga} = X_h^{antes\ purga} \left(1 - \frac{V_{purga}}{V_T}\right) \quad (7.10)$$

$$X_h^{finalciclo} = X_h^{tras\ purga} \left(\frac{V_T}{V_T - V_{vaciado}}\right) \quad (7.11)$$

$$V_{purga} = Q_{purga} \cdot t_T = \left(\frac{X_h^{antes\ purga} \cdot V_T - \theta \cdot Q_{Efluente} \cdot X_h^{Efluente}}{\theta \cdot X_h^{antes\ purga}}\right) \cdot t_T \quad (7.12)$$

En ellas,  $X_h^{antes\ purga}$ ,  $X_h^{tras\ purga}$ , y  $X_h^{Efluente}$  son las concentraciones de biomasa antes y después de la purga de fango, así como en el efluente del reactor, respectivamente;  $V_{purga}$  es el volumen eliminado del reactor durante la purga;  $V_T$  es el volumen total del reactor lleno;  $V_{vaciado}$  es el volumen del efluente clarificado vaciado del reactor;  $Q_{purga}$  es el caudal volumétrico de purga;  $Q_{Efluente}$  es el caudal del efluente del reactor, y  $t_T$  y  $\theta$  son el tiempo total de un ciclo completo, incluyendo todas sus fases, y el tiempo de residencia celular elegido para mantener condiciones de equilibrio en el funcionamiento del SBR, respectivamente. Es importante destacar que la concentración de biomasa,  $X_h^{Efluente}$ , en el efluente se considera despreciable.

Para la resolución de las ecuaciones diferenciales planteadas (7.5-7.8) se utiliza el método Runge-Kutta de cuarto orden que se usa de manera habitual para estas operaciones. Por otro lado, el procedimiento matemático para la estimación de los parámetros consiste en la formulación de un problema no lineal de programación en el cual se minimiza la suma de los residuos cuadráticos (SQR) entre las medidas experimentales, oxígeno, carbono, nitrógeno en forma de amonio y sólidos en suspensión para el cálculo de la biomasa, y los resultados calculados por el modelo matemático.



---

### Cálculo coeficiente de transferencia de oxígeno ( $k_{O_2}$ )

El valor del coeficiente de transferencia de oxígeno se calcula mediante respirometría realizada en el propio SBR. Para la determinación del  $k_{O_2}$  se sigue la siguiente metodología: tras la etapa de alimentación y reacción, y antes de la fase de sedimentación, se realiza un corte manual en la aireación al reactor dando lugar a un descenso en la concentración de oxígeno en el reactor de 2 mg/L por debajo del valor de equilibrio (7 mg  $O_2$ /L), y a continuación, se airea de nuevo el reactor.

En ausencia de aireación y sustrato biodegradable, el metabolismo endógeno de la biomasa es el responsable del consumo de oxígeno disuelto dentro del reactor. De este modo, la tasa de consumo de oxígeno endógeno ( $OUR_{END}$ ) se estima mediante la ecuación 7.13:

$$OUR_{END} = \frac{dO_2}{dt} \quad (7.13)$$

Posteriormente durante la etapa de aireación en ausencia de sustrato biodegradable, el oxígeno se aproximará al valor de equilibrio siguiendo la ecuación 7.14:

$$\frac{dO_2}{dt} = k_{O_2} \cdot (O_{2_{saturacion}} - O_2) - OUR_{END} \quad (7.14)$$

El ajuste de las medidas experimentales de oxígeno disuelto al modelo propuesto se realiza mediante un programa de regresión no lineal para el cálculo de  $OUR_{END}$  y de  $k_{O_2}$ .

### 7.3. Evaluación tecno-económica de los procesos de tratamiento de las aguas residuales

#### 7.3.1. Procesos de tratamiento del agua residual agroquímica

##### 7.3.1.1. Lote 1: Proceso combinado de tratamiento físico-químico de coagulación-floculación y tratamiento avanzado de oxidación tipo Fenton

Tabla 7-1. Balances de materia para el tratamiento del agua residual agroquímica del lote 1 (parte 1).

Corriente	Q-23	Q-24	Q-25	Q-26	Q-1	Q-2	Q-3	Q-4	Q-22	Q-5	Q-6	Q-7
<b>Propiedades de las corrientes</b>												
Temperatura (°C)	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,09	25,09	25,13	20,00	20,00	20,03	20,23
Presión (bar)	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	9,24	1,01	4,99	1,01	1,01	3,55	1,01
Densidad (g/L)	1952,30	2346,00	1679,00	994,70	1032,70	1032,70	1032,70	1032,70	999,50	999,50	999,50	997,40
Capacidad calorífica (kcal/kg-°C)	0,21	0,43	0,13	1,00	0,94	0,94	0,94	0,94	0,99	0,99	0,99	1,00
<b>Caudales</b>												
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>												
Nitrógeno												
Carbono									0,33	0,33	0,33	0,06
Nitrógeno total									0,03	0,03	0,03	0,01
Agua				2,42	2,42	2,42	2,42	2,42	62,11	62,11	62,11	38,71
Oxígeno												
Cloro	0,11				0,11	0,11	0,11	0,11				
Hierro	0,06				0,06	0,06	0,06	0,06				
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		0,02			0,02	0,02	0,02	0,02				
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>			2·10 <sup>-3</sup>									
<b>TOTAL (kg/h)</b>	<b>0,17</b>	<b>0,02</b>	<b>2·10<sup>-3</sup></b>	<b>2,42</b>	<b>2,61</b>	<b>2,61</b>	<b>2,61</b>	<b>2,61</b>	<b>62,47</b>	<b>62,47</b>	<b>62,47</b>	<b>38,79</b>
<b>TOTAL (L/h)</b>	<b>0,09</b>	<b>0,01</b>	<b>1·10<sup>-3</sup></b>	<b>2,43</b>	<b>2,53</b>	<b>2,53</b>	<b>2,53</b>	<b>2,53</b>	<b>62,50</b>	<b>62,50</b>	<b>62,50</b>	<b>38,89</b>

## Continuación balances de materia para el tratamiento del agua residual agroquímica del lote 1 (parte 2) (Tabla 7-1).

Corriente	Q-8	Q-9	Q-10	Q-11	Agua tratada	Q-30	Q-12	Q-13	Q-14	Q-15	Agua	Q-16
<b>Propiedades de las corrientes</b>												
<b>Temperatura (°C)</b>	20,26	90,00	93,16	93,20	23,55	25,00	25,00	25,20	20,23	20,27	20,27	20,27
<b>Presión (bar)</b>	4,26	4,26	3,00	6,38	6,38	1,01	1,01	18,76	0,42	4,40	1,01	1,01
<b>Densidad (g/L)</b>	997,40	971,90	970,60	970,60	995,90	1442,70	1442,70	1442,50	1005,90	1005,90	997,00	1050,20
<b>Capacidad calorífica (kcal/kg-°C)</b>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,63	0,63	0,63	0,98	0,98	1,00	0,91
<b>Caudales</b>												
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>						0,10	0,10	0,10				
<b>Carbón activo</b>												
<b>Carbono</b>	0,06	0,06	0,04	0,04	0,04				0,27	0,27	0,01	0,26
<b>Cloro</b>									0,11	0,11	0,01	0,11
<b>Hierro</b>									0,06	0,06		0,05
<b>KOH</b>												
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>									0,02	0,02		0,02
<b>Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub></b>												
<b>Nitrógeno</b>												
<b>Nitrógeno total</b>	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01				0,02	0,02		0,02
<b>Oxígeno</b>												
<b>Agua</b>	38,71	38,71	38,77	38,77	38,77				25,81	25,81	21,68	4,13
<b>TOTAL (kg/h)</b>	38,79	38,79	38,82	38,82	38,82	0,10	0,10	0,10	26,29	26,29	21,70	4,59
<b>TOTAL (L/h)</b>	38,89	38,89	40,00	40,00	38,98	0,07	0,07	0,07	26,14	26,14	21,77	4,37

## Continuación balances de materia para el tratamiento del agua residual agroquímica del lote 1 (parte 3) (Tabla 7-1).

Corriente	Q-17	Q-27	Gases salida	Q-18	Q-19	Q-28	Q-20	Q-21	Q-29	Gases salida 2	Carbón activo
<b>Propiedades de las corrientes</b>											
Temperatura (°C)	20,27	25,00	105,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,77	25,00	750,00	25,00
Presión (bar)	4,40	1,01	1,01	1,01	4,40	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01
Densidad (g/L)	1005,20	1,20	0,70	2037,10	2037,10	1882,10	2037,10	1660,70	1,10	0,80	1389,70
Capacidad calorífica (kcal/kg-°C)	0,91	0,24	0,39	0,15	0,15	0,35	0,15	0,48	0,25	0,35	0,76
<b>Caudales</b>											
Dióxido carbono											
Carbono	0,26			0,26	0,26		0,13	0,13			
Carbón activo											0,13
Cloro	0,11			0,11	0,11		0,11	0,11			0,11
Hierro	0,05			0,05	0,05		0,05	0,05			0,05
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,02			0,02	0,02		0,02	0,02			0,02
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>											
Nitrógeno		1,45	1,45						7·10 <sup>-3</sup>	7·10 <sup>-3</sup>	
Nitrógeno total	0,02			0,02	0,02		0,02	0,02		0,02	
Oxígeno		0,44	0,44								
Agua			4,13				0,13	0,13		0,13	
KOH						0,46	0,46	0,46		0,46	
<b>TOTAL (kg/h)</b>	<b>4,59</b>	<b>1,89</b>	<b>6,02</b>	<b>0,46</b>	<b>0,46</b>	<b>0,46</b>	<b>0,92</b>	<b>1,83</b>	<b>7·10<sup>-3</sup></b>	<b>0,61</b>	<b>0,31</b>
<b>TOTAL (L/h)</b>	<b>4,37</b>	<b>1604,91</b>	<b>9148,42</b>	<b>0,23</b>	<b>0,23</b>	<b>0,24</b>	<b>0,62</b>	<b>1,10</b>	<b>6,00</b>	<b>607,02</b>	<b>0,22</b>

Tabla 7-2. Diseño de equipos y servicios auxiliares de vapor, aire, nitrógeno y gas natural.

Código	tr (h)	L (m)	D (m)	Tensión máxima material (kg/m <sup>2</sup> )	Eficiencia soldadura	P diseño (kg/m <sup>2</sup> )	P fluido (kg/m <sup>2</sup> )	P (kg/m <sup>2</sup> )	densidad SS 316 (kg/m <sup>3</sup> )	e total (mm)	W (tn)	Qaire (kg/h)	Precio actual (€)
C-1	3,2	0,6	0,6	11700000	0,6	30600	509	35776	7960	7,4	0,06	8·10 <sup>-3</sup>	636
B-1	24,0	0,8	0,3	11700000	0,6	10335	730	12724	7960	6,3	0,04	-	363
B-2	1,0	2,0	0,8	11700000	0,6	10335	1395	13489	7960	6,8	0,27	-	2447
B-3	24,0	0,2	0,1	11700000	0,6	10335	222	12140	7960	6,1	3·10 <sup>-3</sup>	-	30
R-1	24,0	0,5	0,5	11700000	0,6	10335	335	12271	7960	6,4	0,04	-	407
R-2	3,2	0,7	0,7	11700000	0,6	10335	507	12468	7960	6,6	0,09	-	975
R-3	0,6	0,1	0,1	11700000	0,6	10335	90	11989	7960	6,1	1·10 <sup>-3</sup>	-	15
F-1	1,0	3,0	0,2	11700000	0,6	10335	2695	14985	7960	6,2	0,07	-	388
	A (m <sup>2</sup> )		tr (h)		U (W/m <sup>2</sup> ·K)		Calor intercambiado (kW)		Q (kg/h)				
W-1	1,1		1,0		850,6		3,1		38,8				46
	Q alimento (kg/h)		tr (h)	T estufa (°C)	Q vapor (m <sup>3</sup> /h)	Q nitrógeno (m <sup>3</sup> /h)	Q aire (m <sup>3</sup> /h)		Calor intercambiado (kW)				
T-1	4,6		1,0	105	1,9	-	1,6		3,0			2929	
	Q alimento (kg/h)		tr (h)	T horno (°C)	Q gas natural (m <sup>3</sup> /h)	Q nitrógeno (m <sup>3</sup> /h)	Q aire (m <sup>3</sup> /h)		Calor intercambiado (kW)				
D-1	0,9		1,0	750	3·10 <sup>-2</sup>	6·10 <sup>-3</sup>	0,4		0,2			2704	
	Longitud (m)	Ancho (m)	tr (h)		P (kW)			Q alimento (kg/h)					
H-1	5,0	1·10 <sup>-2</sup>	1,0		5·10 <sup>-3</sup>			4,6				1098	
H-2	5,0	1·10 <sup>-2</sup>	1,0		1·10 <sup>-3</sup>			0,5				1098	
H-3	5,0	1·10 <sup>-2</sup>	1,0		1·10 <sup>-3</sup>			0,9				1098	

Tabla 7-3. Cálculos de parámetros necesarios para obtener la potencia de las bombas (kW).

Bomba	PMA (m)	Nivel descarga (m)	V (m/s)	L (m)	Q (m <sup>3</sup> /s)	A (m <sup>2</sup> )	D (m)	f	Re	k <sub>partes</sub>	k <sub>tub</sub>	k	P (m)	P (atm)	P (kW)
P-1	0	0,8	1,26	5,8	1,0·10 <sup>-3</sup>	8·10 <sup>-4</sup>	0,03	0,02	45178	3,5	3,6	7,1	55,6	5,39	0,8
P-2	0	0,7	0,77	5,7	1,4·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-4</sup>	0,01	0,03	12935	3,5	10,2	13,8	40,5	3,92	0,1
P-3	0	0,7	0,83	5,7	6,7·10 <sup>-4</sup>	8·10 <sup>-4</sup>	0,03	0,02	29991	3,5	3,9	7,4	25,9	2,51	0,2
P-4	0	0,6	1,09	5,6	2,1·10 <sup>-3</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	0,05	0,02	61277	3,5	2,1	5,6	33,3	3,23	1,0
P-5	0	0	1,09	5,0	2,1·10 <sup>-3</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	0,05	0,02	61419	3,5	2,1	5,6	32,9	3,19	1,0
P-6	0	0,6	0,27	5,6	7,6·10 <sup>-6</sup>	3·10 <sup>-5</sup>	6·10 <sup>-3</sup>	0,06	1810	3,5	45,9	49,4	18,0	1,74	2·10 <sup>-3</sup>
P-7	0	3,0	0,89	8,0	2,8·10 <sup>-4</sup>	3·10 <sup>-4</sup>	0,02	0,03	20048	3,5	6,9	10,4	43,6	4,22	0,2

Tabla 7-4. Cálculos de parámetros necesarios para obtener la potencia de agitación (kW).

Código	V (m <sup>3</sup> )	Diámetro tanque (T) (m)	Diámetro agitador (D) (m)	Re	N (m/s)	Np	P (kW)
C-1	0,14	0,6	0,2	261856	3,6	1,4	0,1
R-1	0,09	0,5	0,2	337470	5,5	1,4	0,3
R-2	0,30	0,7	0,3	210260	2,3	1,4	0,1
R-3	4·10 <sup>-4</sup>	0,1	4·10 <sup>-2</sup>	58178	1,4	1,4	2·10 <sup>-4</sup>

### 7.3.1.2. Lote 2: Proceso combinado de tratamiento físico-químico de coagulación-floculación y tratamiento biológico secuencial

Tabla 7-5. Balances de materia para el tratamiento del agua residual agroquímica del lote 2 (parte 1).

Corriente	Q-21	Q-22	Q-23	Q-24	Q-1	Q-2	Q-3	Q-4	Q-26	Q-5	Q-6	Q-7
<b>Propiedades de las corrientes</b>												
Temperatura (°C)	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,06	25,06	25,10	25,00	25,00	25,02	25,02
Presión (bar)	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	5,39	1,01	4,98	1,01	1,01	2,70	1,01
Densidad (g/L)	1952,30	2346,00	1679,00	994,70	1032,70	1032,70	1032,70	1032,70	998,10	998,10	998,10	996,80
Capacidad calorífica (kcal/kg-°C)	0,21	0,43	0,13	1,00	0,94	0,94	0,94	0,94	0,99	0,99	0,99	0,99
<b>Caudales</b>												
Cloro	0,11				0,11	0,11	0,11	0,11				
Hierro	0,06				0,06	0,06	0,06	0,06				
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		0,02			0,02	0,02	0,02	0,02				
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>			2·10 <sup>-3</sup>									
Carbono									0,37	0,37	0,37	0,18
Nitrógeno												
Nitrógeno total									0,02	0,02	0,02	0,02
Oxígeno												
Agua				2,42	2,42	2,42	2,42	2,42	61,99	61,99	61,99	51,53
<b>TOTAL (kg/h)</b>	<b>0,17</b>	<b>0,02</b>	<b>2·10<sup>-3</sup></b>	<b>2,42</b>	<b>2,61</b>	<b>2,61</b>	<b>2,61</b>	<b>2,61</b>	<b>62,38</b>	<b>62,38</b>	<b>62,38</b>	<b>51,73</b>
<b>TOTAL (L/h)</b>	<b>0,09</b>	<b>0,01</b>	<b>1·10<sup>-3</sup></b>	<b>2,43</b>	<b>2,53</b>	<b>2,53</b>	<b>2,53</b>	<b>2,53</b>	<b>62,50</b>	<b>62,50</b>	<b>62,50</b>	<b>51,90</b>

## Continuación balances de materia para el tratamiento del agua residual agroquímica del lote 2 (parte 2) (Tabla 7-5).

Corriente	Q-8	Q-9	Q-10	Q-11	Q-25	Q-12	Q-30	Agua tratada	Fango biológico	Q-13	Q-14
<b>Propiedades de las corrientes</b>											
<b>Temperatura (°C)</b>	25,06	25,09	25,13	25,00	25,00	25,20	25,00	25,13	25,12	25,02	25,06
<b>Presión (bar)</b>	6,93	10,12	13,74	1,01	1,01	2,65	9,42	1,01	1,01	0,35	4,83
<b>Densidad (g/L)</b>	996,80	996,80	996,80	995,00	995,30	995,00	11,00	994,70	997,30	1009,70	1009,70
<b>Capacidad calorífica (kcal/kg-°C)</b>	0,99	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00	0,24	1,00	1,00	0,97	0,97
<b>Caudales</b>											
<b>Biomasa</b>									0,11		
<b>Dióxido carbono</b>			0,22								
<b>Carbono</b>	0,18	0,18	0,18	0,32	0,32	0,32		0,02		0,18	0,18
<b>Cloro</b>										0,11	0,11
<b>Hierro</b>										0,06	0,06
<b>KOH</b>											
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>										0,02	0,02
<b>Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub></b>											
<b>Nitrógeno</b>							0,47				
<b>Nitrógeno total</b>	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01					
<b>Oxígeno</b>							0,14				
<b>Agua</b>	51,53	51,53	51,53	298,1	298,13	298,1		697,47	2,00	12,88	12,88
<b>TOTAL (kg/h)</b>	51,73	51,73	51,73	298,43	298,45	298,43	0,61	697,52	2,11	13,25	13,25
<b>TOTAL (L/h)</b>	51,90	51,90	51,90	299,90	299,86	299,90	55,56	701,24	2,12	13,13	13,13



## Continuación balances de materia para el tratamiento del agua residual agroquímica del lote 2 (parte 3) (Tabla 7-5).

Corriente	Agua	Q-15	Q-16	Q-27	Gases salida	Q-17	Q-18	Q-28	Q-19	Q-20	Q-29	Gases salida2	Carbón activo
<b>Propiedades de las corrientes</b>													
<b>Temperatura (°C)</b>	25,08	25,08	25,08	25,00	105,00	25,00	25,00	25,00	25,35	25,35	25,00	750,00	25,00
<b>Presión (bar)</b>	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	4,33	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01
<b>Densidad (g/L)</b>	995,70	1047,50	1047,50	1,20	0,70	2102,80	2102,80	1882,10	1700,00	1700,00	1,10	0,80	1481,60
<b>Capacidad calorífica (kcal/kg-°C)</b>	1,00	0,91	0,24	0,24	0,39	0,12	0,12	0,35	0,45	0,45	0,25	0,34	0,65
<b>Caudales</b>													
<b>Biomasa</b>													
<b>Dióxido carbono</b>													
<b>Carbono</b>	0,01	0,18	0,18			0,18	0,18		0,09	0,09			
<b>Carbón activo</b>													0,09
<b>Cloro</b>	0,01	0,11	0,11			0,11	0,11		0,11	0,11			0,11
<b>Hierro</b>		0,05	0,05			0,06	0,06		0,05	0,05			0,05
<b>KOH</b>								0,35	0,35	0,35		1,06	
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>		0,02	0,02			0,02	0,02		0,02	0,02			0,02
<b>Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub></b>													
<b>Nitrógeno</b>				1,18	1,18						7·10 <sup>-3</sup>	7·10 <sup>-3</sup>	
<b>Nitrógeno total</b>													
<b>Oxígeno</b>				0,36	0,36								
<b>Agua</b>	9,53	3,35	3,35		3,35				0,09	0,09		0,09	
<b>TOTAL (kg/h)</b>	9,55	3,70	3,70	1,54	4,88	0,35	0,35	0,35	0,71	0,71	7·10 <sup>-3</sup>	1,68	0,27
<b>TOTAL (L/h)</b>	9,59	3,54	3,54	1301,62	7419,58	0,17	0,17	0,19	0,46	0,46	6,00	1540,08	0,18

Tabla 7-6. Diseño de equipos y servicios auxiliares de vapor, aire, nitrógeno y gas natural.

Código	tr (h)	L (m)	D (m)	Tensión máxima material (kg/m <sup>2</sup> )	Eficiencia soldadura	P diseño (kg/m <sup>2</sup> )	P fluido (kg/m <sup>2</sup> )	P (kg/m <sup>2</sup> )	densidad SS 316 (kg/m <sup>3</sup> )	e total (mm)	W (tn)	Q vapor o aire (kg/h)	Precio actual (€)
C-1	12,7	2,3	2,3	11700000	0,6	10335	1630	13759	7960	8,3	1,12	0,13*	12571
B-1	24,0	0,8	0,3	11700000	0,6	10335	730	12724	7960	6,3	0,04	-	363
B-2	8,0	2,0	0,8	11700000	0,6	10335	1395	13489	7960	6,8	0,27	-	2440
B-3	12,7	3,2	1,3	11700000	0,6	10335	2259	14483	7960	7,3	0,76	-	6954
B-4	12,7	1,8	0,7	11700000	0,6	10335	1259	13333	7960	6,3	0,20	-	1869
R-1	24,0	0,5	0,5	11700000	0,6	10335	335	12271	7960	6,4	0,04	-	407
R-2	3,2	0,7	0,7	11700000	0,6	10335	507	12468	7960	6,6	0,09	-	975
R-3	0,6	0,1	0,1	11700000	0,6	10335	82	11979	7960	6,1	1·10 <sup>-3</sup>	-	12
F-1	1,0	3,0	0,1	11700000	0,6	10335	2695	14985	7960	6,1	0,05	-	235
	Q alimento (kg/h)		tr (h)	T estufa (°C)	Q vapor (m <sup>3</sup> /h)	Q nitrógeno (m <sup>3</sup> /h)	Q aire (m <sup>3</sup> /h)		Calor intercambiado (kW)				
T-1	3,7		1,0	105	1,5	-	1,3		2,4		2929		
	Q alimento (kg/h)		tr (h)	T horno (°C)	Q gas natural (m <sup>3</sup> /h)	Q nitrógeno (m <sup>3</sup> /h)	Q aire (m <sup>3</sup> /h)		Calor intercambiado (kW)				
D-1	0,7		1,0	750	2·10 <sup>-2</sup>	6·10 <sup>-3</sup>	0,3		0,2		2704		
	Longitud (m)	Ancho (m)	tr (h)		P (kW)			Q alimento (kg/h)					
H-1	5,0	1·10 <sup>-2</sup>	1,0		4·10 <sup>-3</sup>			3,7		1098			
H-2	5,0	1·10 <sup>-2</sup>	1,0		1·10 <sup>-3</sup>			0,4		1098			
H-3	5,0	1·10 <sup>-2</sup>	1,0		1·10 <sup>-3</sup>			0,7		1098			

(\* )0,13 kg/h de vapor para calentar y 0,57 kg/h de aire.

Tabla 7-7. Cálculos de parámetros necesarios para obtener la potencia de las bombas (kW).

Bomba	PMA (m)	Nv. descarga (m)	V (m/s)	L (m)	Q (m <sup>3</sup> /s)	A (m <sup>2</sup> )	D (m)	f	Re	k <sub>partes</sub>	k <sub>tub</sub>	k	P (m)	P (atm)	P (kW)
P-1	0	0,8	1,26	5,8	2,0·10 <sup>-3</sup>	8·10 <sup>-4</sup>	0,03	0,02	45178	3,5	3,6	7,1	55,6	5,39	0,8
P-2	0	0,7	0,77	5,7	1,4·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-4</sup>	0,01	0,03	12928	3,5	10,3	13,8	40,5	3,92	0,1
P-3	0	0,7	0,83	5,7	6,7·10 <sup>-4</sup>	8·10 <sup>-4</sup>	0,03	0,02	29990	3,5	3,9	7,4	25,9	2,50	0,2
P-4	0	1,8	0,95	6,8	1,7·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-4</sup>	0,01	0,03	15949	3,5	9,8	13,3	60,3	5,84	0,1
P-5	0	2,3	1,12	7,3	2,2·10 <sup>-3</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	0,05	0,02	63066	3,5	2,1	5,6	37,0	3,58	1,1
P-6	0	2,3	0,81	7,3	6,4·10 <sup>-3</sup>	8·10 <sup>-3</sup>	0,10	0,02	91088	3,5	0,9	4,4	16,7	1,62	1,5
P-7	0	3,0	0,80	8,0	1,4·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-4</sup>	0,01	0,03	13432	3,5	10,2	13,7	45,5	4,42	0,1
Aire SBR	0	2,3	0,90	7,3	4,5·10 <sup>-5</sup>	5·10 <sup>-5</sup>	8·10 <sup>-3</sup>	0,04	8096	1,3	22,3	23,6	96,0	9,29	6·10 <sup>-2</sup>

Tabla 7-8. Cálculos de parámetros necesarios para obtener la potencia de agitación (kW).

Código	V (m <sup>3</sup> )	Diámetro tanque (T) (m)	Diámetro agitador (D) (m)	Re	N (m/s)	N <sub>p</sub>	P (kW)
C-1	9,96	2,3	0,9	429641	1,4	1,4	0,1
R-1	0,09	0,5	0,2	337470	5,5	1,4	0,3
R-2	0,30	0,7	0,3	523711	3,6	1,4	0,2
R-3	3·10 <sup>-4</sup>	7·10 <sup>-2</sup>	3·10 <sup>-2</sup>	38534	1,1	1,4	1·10 <sup>-4</sup>

### 7.3.2. Procesos de tratamiento del agua residual farmacéutica

#### 7.3.2.1. Proceso combinado de tratamiento avanzado de oxidación tipo Fenton y tratamiento biológico secuencial en SBR

Tabla 7-9. Balances de materia para el tratamiento del agua residual farmacéutica en proceso combinado (parte 1).

Corriente	Q-21	Q-1	Q-2	Q-22	Q-3	Q-4	Q-24	Q-7	Q-8	Q-23	Q-9	Q-10	Q-5	Q-6
<b>Propiedades de las corrientes</b>														
<b>Temperatura (°C)</b>	25,00	25,00	25,19	25,00	25,00	25,06	25,00	25,00	25,03	25,00	25,00	25,06	25,01	25,07
<b>Presión (bar)</b>	1,01	1,01	3,59	1,01	1,01	2,19	1,01	1,01	3,99	1,01	1,01	6,99	1,01	2,23
<b>Densidad (g/L)</b>	1836,10	1798,40	1798,20	995,97	995,70	995,60	1442,74	1442,70	1442,70	1004,83	1004,80	1004,80	995,70	995,70
<b>Capacidad calorífica (kcal/kg-°C)</b>	0,35	0,35	0,35	1,00	1,00	1,00	0,63	0,63	0,63	0,99	0,99	0,99	1,00	1,00
<b>Caudales</b>														
<b>Carbono</b>				5,08	5,08	5,08							5,08	5,08
<b>Cobre</b>										0,03	0,03	0,03		
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>							38,10	38,10	38,10					
<b>Hierro</b>										0,32	0,32	0,32		
<b>Nitrógeno</b>														
<b>Nitrógeno total</b>				0,60	0,60	0,60							0,60	0,60
<b>Oxígeno</b>														
<b>Hidróxido sodio</b>														
<b>Ácido sulfúrico</b>	0,53	0,53	0,53										0,53	0,53
<b>Agua</b>	0,01	0,01	0,01	2981,33	2981,33	2981,33				29,83	29,83	29,83	2981,35	2981,35
<b>TOTAL (kg/h)</b>	0,54	0,54	0,54	29,37	2987,00	2987,0	38,10	38,10	38,10	30,18	30,18	30,18	2987,55	2987,55
<b>TOTAL (L/h)</b>	0,30	0,30	0,30	20,36	3000,00	3000,06	26,46	26,46	26,46	30,03	30,03	30,03	3000,36	3000,38

**Continuación balances de materia para el tratamiento del agua residual farmacéutica en proceso combinado (parte 2) (Tabla 7-9).**

Corriente	Q-11	Q-12	Q-13	Q-14	Q-25	Q-15	Q-16	Q-17	Q-18	Fango neutralizado	Q-19	Q-20	Q-26	Agua tratada	Fango biológico
<b>Propiedades de las corrientes</b>															
<b>Temperatura (°C)</b>	69,00	74,03	74,06	30,89	25,00	25,00	25,24	30,87	30,93	30,92	30,92	30,95	25,00	27,96	27,96
<b>Presión (bar)</b>	4,67	1,01	3,69	3,69	1,01	1,01	24,76	1,02	5,87	1,01	1,01	3,55	6,46	1,01	0,24
<b>Densidad (g/L)</b>	979,70	977,57	977,56	993,30	1257,44	1153,03	1152,94	993,13	993,11	992,55	993,11	993,10	7,51	963,41	996,30
<b>Capacidad calorífica (kcal/kg-°C)</b>	1,00	1,00	1,00	1,00	0,86	0,86	0,86	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,24	1,00	1,00
<b>Caudales</b>															
<b>Biomasa</b>															1,86
<b>Fango neutralizado</b>								2,58	2,58	2,58					
<b>Carbono</b>	5,08	3,05	3,05	3,05				3,05	3,05		3,05	3,05		0,13	
<b>Cobre</b>		0,03	0,03	0,03											
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>															
<b>Hierro</b>		0,32	0,32	0,32											
<b>Nitrógeno</b>													10,38		
<b>Nitrógeno total</b>	0,60	0,60	0,60	0,60				0,60	0,60		0,60	0,60		0,42	
<b>Oxígeno</b>													3,15		
<b>Hidróxido sodio</b>					2,24	2,24	2,24								
<b>Ácido sulfúrico</b>	0,53	0,53	0,53	0,53											
<b>Agua</b>	2981,35	3035,15	3035,15	3035,15	5,58	5,58	5,58	3041,26	3041,26		3041,26	3041,26		6079,75	35,24
<b>TOTAL (kg/h)</b>	<b>2987,55</b>	<b>3039,67</b>	<b>3039,67</b>	<b>3039,67</b>	<b>7,82</b>	<b>7,82</b>	<b>7,82</b>	<b>3047,48</b>	<b>3047,48</b>	<b>2,58</b>	<b>3044,90</b>	<b>3044,90</b>	<b>13,54</b>	<b>6080,64</b>	<b>37,09</b>
<b>TOTAL (L/h)</b>	<b>3000,38</b>	<b>3109,44</b>	<b>3109,44</b>	<b>3060,16</b>	<b>6,22</b>	<b>6,22</b>	<b>6,22</b>	<b>3068,57</b>	<b>3068,57</b>	<b>2,60</b>	<b>3066,05</b>	<b>3066,05</b>	<b>1801,72</b>	<b>6311,63</b>	<b>37,19</b>

Tabla 7-10. Diseño de equipos y servicios auxiliares de vapor y aire.

Código	tr (h)	L (m)	D (m)	Tensión máxima material (kg/m <sup>2</sup> )	Eficiencia soldadura	P diseño (kg/m <sup>2</sup> )	P fluido (kg/m <sup>2</sup> )	P (kg/m <sup>2</sup> )	densidad SS 316 (kg/m <sup>3</sup> )	e total (mm)	W (tn)	Qvapor, agua o aire (kg/h)	Precio actual (€)
C-1	1,9	2,0	2,0	11700000	0,6	10335	1823	13982	7960	8,0	0,82	72,7 <sup>a</sup>	9813
C-2	10,1	4,5	4,5	11700000	0,6	10335	3783	16236	7960	11,2	5,6	13,5 <sup>b</sup>	59340
R-1	0,8	1,5	1,5	11700000	0,6	10335	1356	13444	7960	7,4	0,42	-	4767
R-2	1,0	1,8	1,8	11700000	0,6	10335	1242	13314	7960	7,7	0,60	-	7277
B-1	24,0	0,4	0,2	11700000	0,6	10335	358	12297	7960	6,1	0,01	-	82
B-2	2,0	4,6	1,8	11700000	0,6	10335	4107	16608	7960	8,2	1,70	-	15278
B-3	24,0	1,6	0,6	11700000	0,6	10335	1464	13568	7960	6,6	0,17	-	1580
B-4	24,0	1,8	0,7	11700000	0,6	10335	1666	13801	7960	6,7	0,23	-	2088
B-5	24,0	1,1	0,4	11700000	0,6	10335	1014	13052	7960	6,4	0,08	-	727
B-6	10,1	3,5	3,5	11700000	0,6	10335	3166	15526	7960	9,9	3,07	-	33272
		<b>A (m<sup>2</sup>)</b>				<b>tr (h)</b>		<b>U (W/m<sup>2</sup>·K)</b>		<b>Calor intercambiado (kW)</b>		<b>Q (kg/h)</b>	
<b>W-1</b>		13,8				1,0		850,6		120,9		2987,6	630

(a) Vapor de calefacción; (b) Aire de aireación.

Tabla 7-11. Cálculos de parámetros necesarios para obtener la potencia de las bombas (kW).

Bomba	PMA (m)	Nv. descarga (m)	V (m/s)	L (m)	Q (m <sup>3</sup> /s)	A (m <sup>2</sup> )	D (m)	f	Re	k <sub>partes</sub>	k <sub>tub</sub>	k	P (m)	P (atm)	P (kW)
P-1	0	1,5	0,28	6,5	8,1·10 <sup>-6</sup>	3·10 <sup>-5</sup>	0,01	0,05	1921	3,5	58,5	62,0	26,2	2,54	3·10 <sup>-3</sup>
P-2	0	1,5	1,03	6,5	2,0·10 <sup>-3</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	0,05	0,02	57939	3,5	2,8	6,3	34,3	3,32	1,0
P-3	0	2,0	1,21	7,0	9,7·10 <sup>-3</sup>	8·10 <sup>-3</sup>	0,10	0,02	135924	3,5	1,2	4,7	36,1	3,60	5,0
P-4	0	2,0	0,80	7,0	6,4·10 <sup>-4</sup>	8·10 <sup>-4</sup>	0,03	0,02	28820	3,5	5,5	9,0	30,3	2,94	0,3
P-5	0	2,0	1,18	7,0	9,5·10 <sup>-4</sup>	8·10 <sup>-4</sup>	0,03	0,02	42514	3,5	5,1	8,6	60,9	5,90	0,8
P-6	0	1,8	1,02	6,8	5,0·10 <sup>-3</sup>	5·10 <sup>-3</sup>	0,08	0,02	91902	3,5	1,6	5,1	28,1	2,64	1,9
P-7	0	1,8	1,43	6,8	1,1·10 <sup>-4</sup>	8·10 <sup>-5</sup>	0,01	0,03	16028	3,5	20,6	24,1	242,0	23,44	0,4
P-8	0	3,5	1,46	8,5	2,6·10 <sup>-2</sup>	2·10 <sup>-2</sup>	0,15	0,02	245797	3,5	0,9	4,4	49,4	4,79	17,8
P-9	0	4,5	0,97	9,6	1,7·10 <sup>-2</sup>	2·10 <sup>-2</sup>	0,15	0,02	163241	3,5	1,1	4,6	25,9	2,51	6,2
Aire SBR	0	4,5	1,76	9,6	5,8·10 <sup>-3</sup>	3·10 <sup>-3</sup>	0,06	0,02	128681	1,25	2,8	4,0	65,8	6,37	5,4

Tabla 7-12. Cálculos de parámetros necesarios para obtener la potencia de agitación en los reactores (kW).

Código	V (m <sup>3</sup> )	Diámetro tanque (T) (m)	Diámetro agitador (D) (m)	Re	N (m/s)	Np	P (kW)
R-1	2,7	1,5	0,6	1603465	6,3	1,4	4,9
R-2	4,3	1,8	0,7	1282737	5,7	1,4	5,0
C-1	5,9	2,0	0,8	1640490	6,4	1,4	8,7
C-2	71,0	4,5	1,8	1790093	3,0	1,4	5,0

### 7.3.2.2. Proceso avanzado de oxidación tipo Fenton en condiciones intensivas

Tabla 7-13. Balances de materia para el tratamiento del agua residual farmacéutica en la industria farmacéutica (parte 1).

Corriente	Q-19	Q-1	Q-2	Q-20	Q-3	Q-4	Q-22	Q-7	Q-8	Q-21	Q-9	Q-10	Q-5	Q-6
<b>Propiedades de las corrientes</b>														
<b>Temperatura (°C)</b>	25,00	25,00	25,22	25,00	25,00	25,03	25,00	25,00	25,03	25,00	25,00	25,00	25,03	25,09
<b>Presión (bar)</b>	1,01	1,01	13,392	1,01	2,03	5,39	1,01	10,12	13,00	1,01	10,12	19,28	1,01	6,11
<b>Densidad (g/L)</b>	1836,10	1798,40	1798,22	995,67	995,67	995,66	1442,74	1442,74	1442,70	1004,83	1004,83	1004,80	995,87	995,85
<b>Capacidad calorífica (kcal/kg-°C)</b>	0,35	0,35	0,35	1,00	1,00	1,00	0,63	0,63	0,63	0,99	0,99	0,99	1,00	1,00
<b>Caudales</b>														
<b>Carbono</b>				5,08	5,08	5,08							5,08	5,08
<b>Cobre</b>										0,01	0,01	0,01		
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>							108,00	108,00	108,00					
<b>Hierro</b>										0,11	0,11	0,11		
<b>Nitrógeno</b>														
<b>Nitrógeno total</b>														
<b>Oxígeno</b>														
<b>Hidróxido sodio</b>														
<b>Ácido sulfúrico</b>	1,42	1,42	1,42										1,42	1,42
<b>Agua</b>	0,03	0,03	0,03	2981,33	2981,93	2981,93				9,94	9,94	9,94	2981,96	2981,96
<b>TOTAL (kg/h)</b>	<b>1,45</b>	<b>1,45</b>	<b>1,45</b>	<b>29,37</b>	<b>2987,00</b>	<b>2987,01</b>	<b>108,00</b>	<b>108,00</b>	<b>108,00</b>	<b>10,06</b>	<b>10,06</b>	<b>10,06</b>	<b>2988,46</b>	<b>2988,46</b>
<b>TOTAL (L/h)</b>	<b>0,79</b>	<b>0,79</b>	<b>0,79</b>	<b>20,36</b>	<b>3000,00</b>	<b>3000,04</b>	<b>75,00</b>	<b>75,00</b>	<b>75,00</b>	<b>10,01</b>	<b>10,01</b>	<b>10,01</b>	<b>3000,84</b>	<b>3000,84</b>



**Continuación balances de materia para el tratamiento del agua residual farmacéutica en la industria farmacéutica (parte 2)  
(Tabla 7-13).**

Corriente	Q-11	Q-12	Q-13	Q-14	Q-23	Q-15	Q-16	Q-17	Q-18	Fango neutralizado	Agua tratada
<b>Propiedades de las corrientes</b>											
<b>Temperatura (°C)</b>	99,00	120,00	120,09	48,26	25,00	25,00	25,11	35,00	35,02	35,02	35,02
<b>Presión (bar)</b>	6,11	1,20	5,40	5,40	1,01	1,01	10,56	1,01	3,33	1,01	1,01
<b>Densidad (g/L)</b>	968,89	930,18	930,18	961,74	1257,44	1153,03	1152,99	768,93	910,06	991,05	969,66
<b>Capacidad calorífica (kcal/kg-°C)</b>	1,00	0,46	0,99	0,99	0,86	0,86	0,86	1,00	1,00	1,00	1,00
<b>Caudales</b>											
<b>Biomasa</b>											
<b>Fango neutralizado</b>								2,12	2,12	2,12	
<b>Carbono</b>	5,08	0,51	0,51	0,51				0,51	0,51		0,51
<b>Dióxido carbono</b>											
<b>Cobre</b>		0,01	0,01	0,01							
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>											
<b>Hierro</b>		0,11	0,11	0,11							
<b>Nitrógeno</b>											
<b>Nitrógeno total</b>											
<b>Oxígeno</b>											
<b>Hidróxido sodio</b>					2,01	2,01	2,01				
<b>Ácido sulfúrico</b>	1,42	1,42	1,42	1,42				1,42	1,42		1,42
<b>Agua</b>	2981,96	3063,70	3063,70	3063,70	5,01	5,01	5,01	3068,70	3068,70		3068,70
<b>TOTAL (kg/h)</b>	2988,46	3082,48	3082,48	3082,48	7,01	7,01	7,01	3074,32	3074,32	2,12	3070,75
<b>TOTAL (L/h)</b>	3084,40	3313,86	3313,86	3205,10	5,58	5,58	6,08	3998,17	3378,14	2,14	3166,83

Tabla 7-14. Diseño de equipos y servicios auxiliares de vapor y agua de refrigeración.

Código	tr (h)	L (m)	D (m)	Tensión máxima material (kg/m <sup>2</sup> )	Eficiencia soldadura	P diseño (kg/m <sup>2</sup> )	P fluido (kg/m <sup>2</sup> )	P (kg/m <sup>2</sup> )	densidad SS 316 (kg/m <sup>3</sup> )	e total (mm)	W (tn)	Qvapor o agua (kg/h)	Precio actual (€)
C-1	1,1	1,7	1,7	11700000	0,6	12240	1528	15833	7960	7,9	0,57	125,0 <sup>a</sup>	6778
R-1	0,8	1,5	1,5	11700000	0,6	10335	1356	13444	7960	7,4	0,42	-	4767
R-2	1,0	1,8	1,8	11700000	0,6	10335	1246	13318	7960	7,7	0,61	9011,8 <sup>b</sup>	7322
B-1	24,0	0,6	0,2	11700000	0,6	10335	499	12459	7960	6,2	0,02	-	163
B-2	2,0	4,6	1,8	11700000	0,6	10335	4107	16608	7960	8,2	1,70	-	15278
B-3	24,0	2,3	0,9	11700000	0,6	10335	2076	14273	7960	6,9	0,37	-	3353
B-4	24,0	1,3	0,5	11700000	0,6	10335	1154	13213	7960	6,5	0,11	-	955
B-5	24,0	1,1	0,4	11700000	0,6	10335	978	13010	7960	6,4	0,07	-	674
B-6	2,9	2,3	2,3	11700000	0,6	10335	2090	14288	7960	8,4	1,13	-	12591
	A (m <sup>2</sup> )		tr (h)			U (W/m <sup>2</sup> ·K)			Calor intercambiado (kW)		Q (kg/h)		
W-1	13,6		1,0			850,6			255,7		2988,5		612

(a) Vapor de calefacción; (b) Agua de refrigeración.

Tabla 7-15. Cálculos de parámetros necesarios para obtener la potencia de las bombas (kW).

Bomba	PMA (m)	Nv. descarga (m)	V (m/s)	L (m)	Q (m <sup>3</sup> /s)	A (m <sup>2</sup> )	D (m)	f	Re	k <sub>partes</sub>	k <sub>tub</sub>	k	P (m)	P (atm)	P (kW)
P-1	0	1,5	0,77	6,5	2,2·10 <sup>-5</sup>	3·10 <sup>-5</sup>	6·10 <sup>-3</sup>	0,04	5166	3,5	44,0	47,5	138,3	13,39	4·10 <sup>-2</sup>
P-2	0	1,5	1,03	6,5	2,0·10 <sup>-3</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	0,05	0,02	57939	3,5	2,8	6,3	34,3	3,32	1,0
P-3	0	1,7	1,44	6,7	1,2·10 <sup>-2</sup>	8·10 <sup>-3</sup>	0,10	0,02	162183	3,5	1,2	4,7	49,3	5,03	8,5
P-4	0	1,7	0,87	6,7	1,1·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-3</sup>	0,04	0,02	39292	3,5	3,9	7,4	29,4	2,85	0,4
P-5	0	1,7	1,07	6,7	1,9·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-4</sup>	0,01	0,03	18033	3,5	12,8	16,3	93,3	9,04	0,2
P-6	0	1,8	1,37	6,8	1,0·10 <sup>-2</sup>	8·10 <sup>-3</sup>	0,10	0,02	153744	3,5	1,2	4,7	44,8	4,12	6,2
P-7	0	1,8	1,16	6,8	2,0·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-4</sup>	0,01	0,03	19534	3,5	12,8	16,3	109,0	10,56	0,3
P-8	0	2,3	0,94	7,3	7,4·10 <sup>-3</sup>	8·10 <sup>-3</sup>	0,10	0,02	106109	3,5	1,4	4,9	23,6	2,28	2,4

Tabla 7-16. Cálculos de parámetros necesarios para obtener la potencia de agitación en los reactores (kW).

Código	V (m <sup>3</sup> )	Diámetro tanque (T) (m)	Diámetro agitador (D) (m)	Re	N (m/s)	N <sub>p</sub>	P (kW)
R-1	2,70	1,5	0,6	1142265	5,3	1,4	3,0
R-2	4,47	1,8	0,7	1269230	5,6	1,4	4,9
C-1	3,97	1,7	0,7	1151062	5,3	1,4	3,9



## **8. ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS**





## 8.1. Índice de tablas

- **Tabla 2-1.** Características de las corrientes de industrias agroquímicas de diferente tipo. .... **21**
- **Tabla 2-2.** Tratamientos empleados en aguas residuales de la industria agroquímica. .... **26**
- **Tabla 2-3.** Características de las corrientes de industrias farmacéuticas de diferente tipo (Gupta y col., 2006). .... **30**
- **Tabla 2-4.** Investigaciones relevantes sobre el tratamiento de aguas residuales de origen farmacéutico. .... **37**
- **Tabla 2-5.** Tratamientos de aguas residuales en reactores secuenciales semicontinuos. .... **61**
- **Tabla 4-1.** Experimentos de coagulación-floculación realizados para el agua residual agroquímica. .... **71**
- **Tabla 4-2.** Concentraciones de cada reactivo en el agua residual sintética. .... **73**
- **Tabla 4-3.** Experimentos de coagulación-floculación realizados para el agua residual farmacéutica. .... **78**

---

▪ <b>Tabla 4-4.</b> Condiciones de reacción de los experimentos de oxidación avanzada Fenton para el agua residual farmacéutica. ....	<b>79</b>
▪ <b>Tabla 4-5.</b> Coagulantes inorgánicos poliméricos de cloruro y sulfato poliférricos con diferentes relaciones molares ( $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$ ). ....	<b>92</b>
▪ <b>Tabla 4-6.</b> Relación entre la cantidad de nitrógeno en la muestra y el volumen empleado en el método del $\text{N}_{\text{Kjedahl}}$ .....	<b>99</b>
▪ <b>Tabla 4-7.</b> Puntuaciones del método de Madoni (1994). ....	<b>115</b>
▪ <b>Tabla 4-8.</b> Clases de calidad del fango en función del SBI.....	<b>117</b>
▪ <b>Tabla 4-9.</b> Parámetros macroscópicos y microscópicos para la determinación del Índice de Fango (IF). ....	<b>118</b>
▪ <b>Tabla 4-10.</b> Clasificación del fango en función del Índice de Fangos (IF).....	<b>119</b>
▪ <b>Tabla 4-11.</b> Coeficientes para el de cálculo de los costes directos...	<b>121</b>
▪ <b>Tabla 4-12.</b> Coste de las materias primas y servicios auxiliares. ....	<b>125</b>
▪ <b>Tabla 5-1.</b> Caracterización del agua residual agroquímica. ....	<b>135</b>
▪ <b>Tabla 5-2.</b> Composición de las especies de hierro y pH final de los coagulantes preparados.....	<b>140</b>
▪ <b>Tabla 5-3.</b> Reducción de color (%) del líquido clarificado tras decantación del proceso de coagulación-floculación con cloruro poliférrico (CPF-2) y cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ).....	<b>148</b>
▪ <b>Tabla 5-4.</b> Caracterización del agua residual agroquímica inicial y tratada tras el proceso de coagulación-floculación con cloruro poliférrico (CPF-2). ....	<b>153</b>
▪ <b>Tabla 5-5.</b> Caracterización de las muestras del lote 1 del agua agroquímica tras ensayos de tratamiento físico-químico y oxidación avanzada Fenton.....	<b>160</b>
▪ <b>Tabla 5-6.</b> Valores para los parámetros calculados del modelo. ....	<b>166</b>
▪ <b>Tabla 5-7.</b> Caracterización según metodología del Índice de Fangos (IF) de Jiménez y col., (2001) para los fangos del tratamiento biológico secuencial SBR con una carga de COT del agua agroquímica pre-tratada en el alimento del 20 y 50%.....	<b>170</b>
▪ <b>Tabla 5-8.</b> Caracterización según metodología del Índice Biótico de Fangos (IBF) de Madoni (1994) para las muestras del tratamiento biológico secuencial SBR con una carga de COT del agua agroquímica pre-tratada en el alimento del 20%.....	<b>173</b>



- **Tabla 5-9.** Caracterización del Índice Biótico de Fangos (IBF) de Madoni (1994) para las muestras del tratamiento biológico secuencial SBR con una carga de COT del agua agroquímica pre-tratada en el alimento del 50%. ..... **177**
- **Tabla 5-10.** Caracterización de las muestras del lote 2 del agua agroquímica tras ensayos de tratamiento físico-químico y biológico secuencial SBR. .... **179**
- **Tabla 5-11.** Superficie BET y volumen de poros de los materiales adsorbentes preparados. .... **184**
- **Tabla 5-12.** Resumen del coste de los equipos empleados en el tratamiento: Lote 1. .... **194**
- **Tabla 5-13.** Resumen del coste de los equipos empleados en el tratamiento: Lote 2. .... **195**
- **Tabla 5-14.** Costes de las estrategias propuestas para el tratamiento del agua residual agroquímica. .... **198**
- **Tabla 5-15.** Costes por tratamiento en cada uno de los estudios tecno-económicos realizados para el agua residual agroquímica. .... **199**
- **Tabla 5-16.** Caracterización inicial del agua residual farmacéutica. **202**
- **Tabla 5-17.** Resultados respirométricos y eliminaciones de COT (%) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (%) en función de la dosis de catalizador. .... **210**
- **Tabla 5-18.** Resultados de los ensayos respirométricos de biodegradabilidad, reducción de COT y conversión de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de los experimentos de diferente concentración de peróxido de hidrógeno. **213**
- **Tabla 5-19.** Resultados respirométricos y eliminaciones de COT (%) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (%) en función de la temperatura de reacción. .... **215**
- **Tabla 5-20.** Comparación entre las condiciones optimizadas en este estudio y las empleadas en el proceso Fenton en la planta farmacéutica. .... **216**
- **Tabla 5-21.** Caracterización físico-química del agua residual farmacéutica original y pre-tratada, antes y después de neutralización. .... **219**
- **Tabla 5-22.** Concentraciones de COT y NT para cada una de las etapas de tratamiento según la proporción del alimento. .... **220**
- **Tabla 5-23.** Valores para los parámetros calculados del modelo. .... **226**
- **Tabla 5-24.** Caracterización del IF para los periodos analizados de funcionamiento del SBR con agua farmacéutica pre-tratada. .... **231**

---

- **Tabla 5-25.** Caracterización de la biomasa y obtención del IBF con diferentes agua residual farmacéutica pre-tratada (ARF)/agua residual primario (ARP) en el alimento (v/v).....**236**
- **Tabla 5-26.** Caracterización de las muestras de agua residual farmacéutica tras ensayo en el reactor biológico secuencial.....**242**
- **Tabla 5-27.** Resumen del coste de los equipos empleados en proceso combinado Fenton + SBR. ....**249**
- **Tabla 5-28.** Resumen del coste de los equipos empleados en proceso Fenton de la planta farmacéutica.....**250**
- **Tabla 5-29.** Resumen de costes de las estrategias propuestas para el tratamiento del agua residual farmacéutica.....**252**
- **Tabla 5-30.** Costes por tratamiento en cada uno de los estudios tecno-económicos realizados para el agua residual farmacéutica.....**255**
- **Tabla 7-1.** Balances de materia para el tratamiento del agua residual agroquímica del lote 1 (parte 1). ....**276**
- **Tabla 7-2.** Diseño de equipos y servicios auxiliares de vapor, aire, nitrógeno y gas natural.....**279**
- **Tabla 7-3.** Cálculos de parámetros necesarios para obtener la potencia de las bombas (kW). ....**280**
- **Tabla 7-4.** Cálculos de parámetros necesarios para obtener la potencia de agitación (kW).....**280**
- **Tabla 7-5.** Balances de materia para el tratamiento del agua residual agroquímica del lote 2 (parte 1). ....**281**
- **Tabla 7-6.** Diseño de equipos y servicios auxiliares de vapor, aire, nitrógeno y gas natural.....**284**
- **Tabla 7-7.** Cálculos de parámetros necesarios para obtener la potencia de las bombas (kW). .... 285
- **Tabla 7-8.** Cálculos de parámetros necesarios para obtener la potencia de agitación (kW).....**285**
- **Tabla 7-9.** Balances de materia para el tratamiento del agua residual farmacéutica en proceso combinado (parte 1).....**286**
- **Tabla 7-10.** Diseño de equipos y servicios auxiliares de vapor y aire. ....**288**
- **Tabla 7-11.** Cálculos de parámetros necesarios para obtener la potencia de las bombas (kW). ....**289**

- **Tabla 7-12.** Cálculos de parámetros necesarios para obtener la potencia de agitación en los reactores (kW). ..... **289**
- **Tabla 7-13.** Balances de materia para el tratamiento del agua residual farmacéutica en la industria farmacéutica (parte 1). ..... **290**
- **Tabla 7-14.** Diseño de equipos y servicios auxiliares de vapor y agua de refrigeración. .... **292**
- **Tabla 7-15.** Cálculos de parámetros necesarios para obtener la potencia de las bombas (kW). ..... **293**
- **Tabla 7-16.** Cálculos de parámetros necesarios para obtener la potencia de agitación en los reactores (kW). ..... **293**

## 8.2. Índice de figuras

- **Figura 2-1.** Distribución del agua salada y dulce en el mundo..... **16**
- **Figura 2-2.** Esquema típico de tratamiento de aguas residuales de la industria agroquímica (World Bank, 2007). ..... **23**
- **Figura 2-3.** Esquema típico de tratamiento de aguas residuales de la industria farmacéutica (Verma, 2011). ..... **33**
- **Figura 2-4.** Esquema de tratamiento de un agua residual en función de sus características. .... **39**
- **Figura 2-5.** Fundamentos del proceso de coagulación-floculación (Arboleda, 1972). ..... **42**
- **Figura 2-6.** Evolución en la formación de especies de hierro en disolución acuosa (adaptada de Dousma y De Bruyn, 1976). ..... **43**
- **Figura 2-7.** Clasificación de los procesos avanzados de oxidación (Adaptada de Rodríguez Fernández-Alba y col., 2006). ..... **47**
- **Figura 2-8.** Esquema de tratamiento Fenton homogéneo (Gogate y Pandit, 2004a). ..... **48**
- **Figura 2-9.** Esquema de un reactor de fangos activos (Le Moullec y col., 2011). ..... **51**
- **Figura 2-10.** Esquema de un reactor de contactores biológicos rotativos. .... **53**
- **Figura 2-11.** Esquema de funcionamiento de un reactor secuencial semicontinuo. .... **54**
- **Figura 2-12.** Funcionamiento de SBR modificado con ciclos anóxicos y aerobios para eliminación de nitrógeno. .... **56**

---

▪ <b>Figura 4-1.</b> Estrategia de tratamiento del agua residual agroquímica. ....	<b>70</b>
▪ <b>Figura 4-2.</b> Secuencia temporal de las etapas de operación del SBR para el tratamiento de un agua residual agroquímica. ....	<b>74</b>
▪ <b>Figura 4-3.</b> Esquema del tratamiento del agua residual farmacéutica. ....	<b>77</b>
▪ <b>Figura 4-4.</b> Secuencia temporal de las etapas de operación del SBR en el tratamiento de un agua residual farmacéutica. ....	<b>81</b>
▪ <b>Figura 4-5.</b> Equipo jar-test para ensayos de coagulación-floculación.	<b>82</b>
▪ <b>Figura 4-6.</b> Reactor tipo autoclave para ensayos de oxidación Fenton presurizados. ....	<b>84</b>
▪ <b>Figura 4-7.</b> Reactor tipo tanque agitado para ensayos de oxidación Fenton no presurizados. ....	<b>85</b>
▪ <b>Figura 4-8.</b> Instalación del biorreactor SBR a escala laboratorio. ....	<b>87</b>
▪ <b>Figura 4-9.</b> Instalación del biorreactor SBR a escala piloto. ....	<b>90</b>
▪ <b>Figura 4-10.</b> Evolución en la formación de especies de hierro en disolución acuosa (adaptada de Dousma y De Bruyn, 1976). ....	<b>93</b>
▪ <b>Figura 4-11.</b> Recta de calibrado del método del Ferron. ....	<b>94</b>
▪ <b>Figura 4-12.</b> Rampa empleada para los análisis termogravimétricos (TGA). ....	<b>96</b>
▪ <b>Figura 4-13.</b> Cromatograma típico de una muestra patrón. ....	<b>102</b>
▪ <b>Figura 4-14.</b> Instalación experimental del equipo de respirometría.	<b>108</b>
▪ <b>Figura 4-15.</b> A) Perfiles de oxígeno disuelto ( $S_0$ ; mg $O_2/L$ ); B) Alimentación de oxígeno al respirómetro; C) OUR (mg $O_2/L \cdot min$ ) con el tiempo de operación. ....	<b>113</b>
▪ <b>Figura 5-1.</b> Evolución de las especies de hierro pre-hidrolizadas a medida que aumenta la relación $[^{\cdot}OH]/[Fe^{3+}]$ (adaptada de Dousma y De Bruyn, 1976). ....	<b>140</b>
▪ <b>Figura 5-2.</b> Influencia de la relación molar $[^{\cdot}OH]/[Fe^{3+}]$ del coagulante de cloruro poliférrico y de la concentración de hierro sobre el pH resultante en los ensayos de coagulación-floculación del lote 1 del agua residual agroquímica. ....	<b>143</b>
▪ <b>Figura 5-3.</b> Influencia de la relación molar $[^{\cdot}OH]/[Fe^{3+}]$ del coagulante de cloruro poliférrico y de la concentración de hierro en la reducción de COT de los ensayos de coagulación-floculación del lote 1 del agua residual agroquímica. ....	<b>144</b>

- **Figura 5-4.** Influencia de la relación molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  del coagulante de cloruro poliférrico y de la concentración de hierro en la generación de fango tras la decantación de los ensayos de coagulación-floculación del lote 1 del agua residual agroquímica. .... **147**
- **Figura 5-5.** Muestras del agua residual agroquímica original (A) y después del proceso de coagulación-floculación con cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) y cloruro poliférrico (CPF-2) (B). .... **148**
- **Figura 5-6.** Influencia de la adición de poliacrilamida (PAC) como agente floculante a coagulantes de tipo cloruro poliférrico CPF-2 y cloruro férrico con una concentración de hierro de 1.000 mg/L en ensayos de coagulación-floculación del lote 1 del agua residual agroquímica. .... **149**
- **Figura 5-7.** Eficacia en términos de reducción de COT del cloruro poliférrico CPF-2 y el cloruro férrico con una concentración de hierro de 1.000 mg/L en ensayos de coagulación-floculación del lote 1 (a) y 2 (b) del agua residual agroquímica. .... **152**
- **Figura 5-8.** Reducción de COT y de peróxido de hidrógeno (%) para los experimentos de oxidación tipo Fenton homogéneo. a) 50°C; b) 70°C; c) 90°C. ○ : Blanco térmico ( $X_{\text{COT}}$ ); □ :  $X_{\text{COT}}$ ; Δ :  $X_{\text{H}_2\text{O}_2}$ . .... **159**
- **Figura 5-9.** Evolución de la carga de (a) COT y (b) SSV durante las diferentes etapas de alimentación del agua residual agroquímica pre-tratada del lote 2. .... **163**
- **Figura 5-10.** Comparación de los datos experimentales y el ajuste del modelo durante todo el funcionamiento del SBR. COT: □ : Alimento; ● : Efluente. La línea indica los valores predichos por el modelo. .... **167**
- **Figura 5-11.** Imágenes de microscopía óptica de las muestras de fango de 20 (a.1 y a.2) y 60 (b.1 y b.2) días de la etapa del tratamiento biológico con un 20% de carga de COT del agua residual agroquímica pre-tratada. .... **171**
- **Figura 5-12.** Imágenes de microscopía óptica de las muestras de fango de 20 (a.1 y a.2) y 60 (b.1 y b.2) días de la etapa del tratamiento biológico con un 50% de carga de COT del agua residual agroquímica pre-tratada. .... **172**
- **Figura 5-13.** Imágenes de microscopía óptica de la muestra de fango SBR20%\_20d. .... **174**
- **Figura 5-14.** Imágenes de microscopía óptica de la muestra de fango SBR20%\_60d. .... **176**

- **Figura 5-15.** Imágenes de microscopía óptica de muestras de fango (a) SBR50%\_20d y (b), (c), (d) y (e) SBR50%\_60d.....**178**
- **Figura 5-16.**  $X_{COT}$  (%),  $SSV_{reactor}$  (g/L), IF e IBF en cada una de las fases analizadas en el reactor biológico secuencial SBR.....**180**
- **Figura 5-17.** Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  del sólido seco precursor SS (a) y de los materiales activados térmica (AT) (b) y químicamente (AQT) (c). .....**183**
- **Figura 5-18.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido SEM del sólido seco precursor SS (A.1 y A.2) y de los materiales activados térmicamente: AT a 750°C en atmosfera inerte (B.1 y B.2) y AQT químicamente con KOH (KOH: SS 3:1) con tratamiento térmico posterior a 750°C en atmosfera inerte (C.1 y C.2). .....**185**
- **Figura 5-19.** Análisis termogravimétrico del sólido seco precursor SS (a) y de los materiales activados térmicamente: AT a 750°C en atmosfera inerte (b) y AQT químicamente con KOH (KOH: SS 3:1) con tratamiento térmico posterior a 750°C en atmosfera inerte (c). .....**186**
- **Figura 5-20.** Isotermas de adsorción a 20°C de los materiales ensayados con el agua original agroquímica en un intervalo de concentraciones de COT comprendido entre 1.700 mg/L y 50 mg/L. □ : AQT; ○ : AC-Merck. ....**188**
- **Figura 5-21.** Diagrama de bloques de los procesos de tratamiento de agua residual agroquímica:(a) Lote 1; (b) Lote 2.....**191**
- **Figura 5-22.** Diagrama de flujo de la planta propuesta para el tratamiento del agua agroquímica del lote 1. ....**192**
- **Figura 5-23.** Diagrama de flujo de la planta propuesta para el tratamiento del agua agroquímica del lote 2. ....**193**
- **Figura 5-24.** Reducción de COT (%) de los experimentos de coagulación-floculación del agua farmacéutica. ....**205**
- **Figura 5-25.** Influencia de la concentración de catalizador en la conversión de  $H_2O_2$  (%) (a) y reducción de COT (%) (b). Condiciones de reacción:  $T= 70^\circ C$ ;  $[H_2O_2] = 7,5 \text{ mgH}_2O_2/\text{mgCOT}_0$ . □ :  $7,2 \cdot 10^{-2} \text{ mgFe}/\text{mgCOT}_0$  y  $6,3 \cdot 10^{-3} \text{ mgCu}/\text{mgCOT}_0$ ; ○ :  $2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mgFe}/\text{mgCOT}_0$  y  $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mgCu}/\text{mgCOT}_0$ ; Δ :  $0,8 \cdot 10^{-2} \text{ mgFe}/\text{mgCOT}_0$  y  $0,7 \cdot 10^{-3} \text{ mgCu}/\text{mgCOT}_0$ .....**208**
- **Figura 5-26.** Influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno en la conversión de  $H_2O_2$  (%) (a) y en la reducción de COT (%) (b). Condiciones de reacción:  $T= 70^\circ C$ ;  $[\text{Catalizador}] = 7,2 \cdot 10^{-2}$

mgFe/mgCOT <sub>0</sub> y $6,3 \cdot 10^{-3}$ mgCu/mgCOT <sub>0</sub> . □ : 3,2 mgH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /mgCOT <sub>0</sub> (15%); ○ : 5,4 mgH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /mgCOT <sub>0</sub> (25%); Δ : 7,5 mgH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /mgCOT <sub>0</sub> (35%).	<b>212</b>
▪ <b>Figura 5-27.</b> Influencia de la temperatura en la conversión de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%) (a) y en la reducción de COT (%) (b). Condiciones de reacción: [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 7,5 mgH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /mgCOT <sub>0</sub> ; [Catalizador] = $2,4 \cdot 10^{-2}$ mgFe/mgCOT <sub>0</sub> y $2,1 \cdot 10^{-3}$ mgCu/mgCOT <sub>0</sub> . □ : 90 °C; ○ : 80 °C; Δ : 70 °C.	<b>214</b>
▪ <b>Figura 5-28.</b> Ensayos de biodegradabilidad de Zahn-Wellens. □ : Patrón de control biodegradable (acetato de sodio); ○ : Agua residual tratada; Δ : Agua residual.	<b>217</b>
▪ <b>Figura 5-29.</b> (a) COT (mg/d) en la entrada y salida del reactor en cada etapa de funcionamiento del SBR con agua farmacéutica pre-tratada. (b) En el cuadro detalle de COT (mg/d) del efluente de salida. □ : Efluente; ● : Alimento.	<b>222</b>
▪ <b>Figura 5-30.</b> NT (mg/d) en la entrada y salida del reactor en cada etapa de funcionamiento del SBR. □ : Efluente; ● : Alimento.	<b>223</b>
▪ <b>Figura 5-31.</b> (a) SSV (mg/L) en el reactor y el efluente en cada etapa de funcionamiento del SBR. (b) En el cuadro detalle de SSV en el efluente. □ : Efluente; ● : Reactor.	<b>225</b>
▪ <b>Figura 5-32.</b> Comparación de los datos experimentales y el ajuste del modelo durante todo el funcionamiento del SBR. (a) COT. (b) NT. Datos experimentales en símbolos: □ : Alimento; ○ : Efluente. La línea indica los valores predichos por el modelo.	<b>228</b>
▪ <b>Figura 5-33.</b> Imágenes de microscopía óptica de los flóculos al final de la puesta en marcha (ARF:ARP de 0:100).	<b>230</b>
▪ <b>Figura 5-34.</b> Imágenes de microscopía óptica de los flóculos con una relación ARF:ARP de 20:80.	<b>232</b>
▪ <b>Figura 5-35.</b> Imágenes de microscopía óptica de los flóculos con una relación ARF:ARP de 35:65.	<b>233</b>
▪ <b>Figura 5-36.</b> Imágenes de microscopía óptica de los flóculos con una relación de ARF:ARP de 50:50.	<b>234</b>
▪ <b>Figura 5-37.</b> Imágenes de microscopía óptica de los flóculos con una relación ARF:ARP de 100:0.	<b>235</b>
▪ <b>Figura 5-38.</b> Imágenes de microscopía óptica de algunos géneros de protozoos encontrados durante la puesta en marcha (ARF:ARP de 0:100).	<b>237</b>

- **Figura 5-39.** Imágenes de microscopía óptica de algunos géneros de protozoos encontrados con una relación ARF:ARP de 20:80.....**238**
- **Figura 5-40.** Imágenes de microscopía óptica de algunos géneros de protozoos encontrados con una relación ARF:ARP de 35:65.....**239**
- **Figura 5-41.** Imágenes de microscopía óptica de algunos géneros de protozoos encontrados con una relación ARF:ARP de 50:50.....**240**
- **Figura 5-42.** Imágenes de microscopía óptica de algunos géneros de protozoos encontrados con una relación ARF:ARP de 100:0.....**241**
- **Figura 5-43.**  $X_{COT}$  (%),  $X_{NT}$  (%), IF,  $SSV_{reactor}$  (g/L), IF e IBF para cada porcentaje de agua residual pre-tratada en el efluente.....**243**
- **Figura 5-44.** Diagrama de bloques de los procesos de tratamiento de agua residual farmacéutica: (a) Estrategia propuesta (proceso combinado Fenton + SBR); (b) planta farmacéutica (proceso Fenton).  
.....**246**
- **Figura 5-45.** Diagrama de flujo de la planta propuesta para el tratamiento del agua farmacéutica (proceso combinado Fenton+SBR).  
.....**247**
- **Figura 5-46.** Diagrama de flujo de la planta propuesta para el tratamiento del agua farmacéutica (proceso Fenton). .....**248**



## **9. BIBLIOGRAFÍA**

---

---



- Abejón R., Garea A., Irabien A. Organic Solvent Recovery and Reuse in Pharmaceutical Purification Processes by Nanofiltration Membrane Cascades. *Chemical Engineering Transactions*. 43, 1057-1062, 2015.
- Abu Amr S.S., Abdul Aziz H., Nordin Adlan M. Optimization of stabilized leachate treatment using ozone/persulfate in the advanced oxidation process. *Waste Management*. 33(6), 1434-1441, 2013.
- Addai-Mensah J., Prestidge C.A. Structure formation in dispersed system, en: H. Stechemesser, B. Dobias (Eds.), *Coagulation and Flocculation*, second ed. Taylor & Francis Group, Boca Raton. 135–216, 2005.
- AEMA. Especialistas en soluciones al ciclo integral del agua. Disponible en línea en: <http://aguasindustriales.es/ventajas-y-desventajas-de-los-reactores-biologicos-secuenciales-sbr/>. 2015.

- Ahmad A.L., Tan L.S., Abd. Shukor S.R. The role of pH in nanofiltration of atrazine and dimethoate from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 154, 633–638, 2008.
- Al Hattab M.T., Ghaly A.E. Disposal and Treatment Methods for Pesticide Containing Wastewaters: Critical Review and Comparative Analysis. *Journal of Environmental Protection*. 3, 431-453, 2012.
- Albuquerque L.F., Salgueiro A.A., de S. Melo J.L., Chiavone-Filho O. Coagulation of indigo blue present in dyeing wastewater using a residual bittern. *Separation and Purification Technology*. 104, 246–249, 2013.
- Alzate Marin J.C., Caravelli A.H., Zaritzky N.E. Nitrification and aerobic denitrification in anoxic-aerobic sequencing batch reactor. *Bioresource Technology*. 200, 380-387, 2016.
- American Water Works Association (AWWA). *Desinfecting Water Mains*. AWWA Standard. American Water Works Association (EE.UU.). 2015.
- APHA (American Public Health Association). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th edn. Washington, DC. 1998.
- ASCE (American Society of Civil Engineers). *Failure to act: The economic impact of current investment trends in water and wastewater treatment infrastructure*. ASCE (Washington DC). 52 páginas, 2011.
- Arévalo J., Moreno B., Pérez J., Gómez M.A. Applicability of the Sludge Biotic Index (SBI) for MBR activated sludge control. *Journal of Hazardous Materials*. 167, 784–789, 2009.
- Araújo dos Santos L., Ferreira V., Pereira M.O., Nicolau A. Relationship between protozoan and metazoan communities and operation and performance parameters in a textile sewage activated sludge system. *European Journal of Protistology*. 50 (4), 319–328, 2014.

- Babuponnusami A., Muthukumar K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2, 557-572, 2014.
- Badawy M.I., Wahaab R.A., El-Kalliny A.S. Fenton-biological treatment processes for the removal of some pharmaceuticals from industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 167, 567–574, 2009.
- Bagreev A., Bashkova S., Locke D.C., Bandosz T.J. Sewage Sludge-Derived Materials as Efficient Adsorbents for Removal of Hydrogen Sulfide. *Environmental Science Technology*. 35 (7), 1537–1543, 2001.
- Balabanič D., Hermosilla D., Merayo N., Klemenčič A.K., Blanco A. Comparison of different wastewater treatments for removal of selected endocrine disruptors from paper mill wastewaters. *Journal of Environmental Science and Health. Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*. 47(10), 1350-1363, 2012.
- Bandyopadhyay B., Humprey A.E., Taguchi H. Dynamic measurement of the volumetric oxygen transfer coefficient in fermentation systems. *Biotechnology and Bioengineering*. 9, 533-544, 1967.
- Bansal R.C., Goyal M. *Activated Carbon Adsorption*. Taylor & Francis, Boca Raton, FL. 2005.
- Bañuelos J.A., Rodríguez F.J., Manríquez J., Bustos E., Rodríguez A., Godínez L.A. A review on arrangement and reactors for Fenton-based water treatment processes. *Evaluation of Electrochemical Reactors as a New Way to Environmental Protection*. 97-137, 2014.
- Barhoumi N., Oturan N., Olvera-Vargas H., Brillas E., Gadri A., Ammar S., Oturan M.A. Pyrite as a sustainable catalyst in electro-Fenton process for improving oxidation of sulfamethazine. *Kinetics, mechanism and toxicity assessment*. *Water Research*. 94, 52-61, 2016.

- Barret E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. Determination of pore volume and area distributions in porous substances I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of American Chemical Society*. 73, 373-380, 1951.
- Bedia J., Monsalvo V.M., Rodriguez J.J., Mohedano A.F. Iron catalysts by chemical activation of sewage sludge with FeCl<sub>3</sub> for CWPO. *Chemical Engineering Journal*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.096>, 2016.
- Beltrán-Heredia J.; Sánchez Martín J. Azo Dye Removal by Moringa Oleifera Seed Extract Coagulation. *Coloration Technology*. 124 (5), 310-317, 2008.
- Bernat P.K., Wojnowska-Baryła I., Dobrzyńska A. Nitrogen Oxidation and Reduction in Aerated Single-Stage Activated Sludge. *Polish Journal of Environmental Studies*. 12 (4), 387-394, 2003.
- Blanco J., Torrades F., De la Varga M., García-Montaña J. Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse. *Desalination*. 286, 394–399, 2012.
- Boye B., Brillas E., Buso A., Farnia G., Flox C., Giomo M., Sandona G. Electrochemical removal of gallic acid from aqueous solutions. *Electrochimica Acta*. 52, 256–262, 2006.
- Bohren C.F., Clothiaux E.E. *Fundamentals of Atmospheric Radiation: An Introduction with 400 Problems*. Wiley-VCH. 490 páginas, 2006.
- Brocos G. El mercado global de pesticidas alcanzará los 59000 millones en 2016. *Agroquímica sostenible (Revista)*. Disponible en línea en: <http://www.agroquimica.es/media/multimedia/ficheros/14.pdf#page=23>. 2012.
- Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S., Teller E. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society*. 62, 1723-1732, 1940.

- Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*. 60, 309-319, 1938.
- Buyukkamaci N., Koken E. Economic evaluation of alternative wastewater treatment plant options for pulp and paper industry. *Science of The Total Environment*. 408 (24), 6070–6078, 2010.
- Cañizares P., Paz R., Sáez C., Rodrigo M.A. Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: A comparison with ozonation and Fenton oxidation processes. *Journal of Environmental Management*. 90, 410-420, 2009.
- Cao B.C., Gao B.Y, Xu C.H., Fu Y., Liu X. Effects of pH on coagulation behavior and floc properties in Yellow River water treatment using ferric based coagulants. *Chinese Science Bulletin*. 55 (14), 1382-1387, 2010.
- Carballa M., Omil F., Lema J.M. Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment. *Water Research*. 39, 4790–4796, 2005.
- Carrera J., Sarrá M., Lafuente F.J., Vicent T. Effect of different operational parameters in the enhanced biological phosphorus removal process. Experimental design and results. *Environmental Technology*. 22 (12), 1439-1446, 2001.
- Carrera, J., Martín-Hernández, M., Suárez-Ojeda, M. E., Pérez, J. Modelling the pH dependence of the kinetics of aerobic p-nitrophenol biodegradation. *Journal of Hazardous Materials*. 186, 1947–1953, 2011.
- Chang C.Y., Chang J.S., Vigneswaran S., Kandasamy J. Pharmaceutical wastewater treatment by membrane bioreactor process- a case study in southern Taiwan. *Desalination*. 234 (1-3), 393-401, 2008.

- Chastain C., Crandall S., Del Grande D., Flores T., Gilliland M., Horwitz L., Opela C., Swersey C., Utz M. Water and Wastewater: Treatment/Volume reduction manual. Brewers Association. 4-47, 2011.
- Chelliapan S., Wilby T., Yuzir A., Sallis P. Influence of organic loading on the performance and microbial community structure of an anaerobic stage reactor treating pharmaceutical wastewater. *Desalination*. 271, 257-264, 2011.
- Cheng H., Xu W., Liu J., Wang H., He Y., Chen G. Pretreatment of wastewater from triazine manufacturing by coagulation, electrolysis, and internal microelectrolysis. *Journal of Hazardous Materials*. 146, 385-392, 2007.
- Chen H., Jiang J.G. Toxic effects of chemical pesticides (trichlorfon and dimehypo) on *Dunaliella salina*. *Chemosphere*. 84, 664–670, 2011.
- Chen H., Wang D. , Li X., Yang Q., Luo K., Zeng G. Biological phosphorus removal from real wastewater in a sequencing batch reactor operated as aerobic/extended-idle regime. *Biochemical Engineering Journal*. 77, 147–153, 2013.
- Chen S., Sun D., Chung J.S. Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pretreatment. *Journal of Hazardous Materials*. 144, 577–584, 2007.
- Chen T., Gao B., Yue Q. Effect of Dosing Method and pH on Color Removal Performance and Floc Aggregation of Polyferric Chloride–polyamine Dual-Coagulant in Synthetic Dyeing Wastewater Treatment. *Colloids Surfaces A*. 355, 121-129, 2010.
- Cheremisinoff N.P. *Liquid filtration*. Battenworth-Heinemann. 2nd. Edition. 320 páginas, 1998.
- Cheremisinoff N.P., Rosenfeld P.E. *Handbook of Pollution Prevention and Cleaner Production*. Elsevier. 3, 2011.



- Chiavola A., Baciocchi R., Gavasci R.. Biological treatment of PAH-contaminated sediments in a Sequencing Batch Reactor. *Journal of Hazardous Materials*. 184, 97–104, 2010.
- Chiavola A., Farabegoli G., Antonetti F. Biological treatment of olive mill wastewater in a sequencing batch reactor. *Biochemical Engineering Journal*. 85, 71–78, 2014.
- Chonova T., Keck F., Labanowski J., Montuelle B., Rimet F., Bouchez A. Separate treatment of hospital and urban wastewaters: A real scale comparison of effluents and their effect on microbial communities. *Science of the Total Environment*. 542, 965–975, 2016.
- Choo K.H., Choi S.J., Hwang E.D. Effect of coagulant types on textile wastewater reclamation in a combined coagulation/ultrafiltration system. *Desalination*. 202, 262–270, 2007.
- Cokgor E.U., Alaton I.A., Karahan O., Dogruel S., Orhon D. Biological treatability of raw and ozonated penicillin formulation effluent. *Journal of Hazardous Materials B*. 116, 159-166, 2004.
- Constantino T. IMS Health Forecasts Global Drug Spending to Increase 30 Percent by 2020, to \$1.4 Trillion, As Medicine Use Gap Narrows. Disponible en línea en: <https://www.imshealth.com/en/about-us/news/ims-health-forecasts-global-drug-spending-to-increase-30-percent-by-2020>. 2015.
- Cortez S., Teixeira P., Oliveira R., Mota M. Evaluation of Fenton and ozone-based advanced oxidation processes as mature landfill leachate pre-treatments. *Journal of Environmental Management*. 92, 749-755, 2011.
- Cortez S., Teixeira P., Oliveira R., Mota M. Rotating biological contactors: a review on main factors affecting performance. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. 7, 155-172, 2008.

- CPCB (Central Pollution Control Board). Development of national emission standards for pesticides manufacturing industry. Ministry of Environment and Forests, India. 84 páginas, 2007.
- Cui X., Zeng P., Qiu G., Liu Y., Song Y., Xie X., Han L. Pilot-scale treatment of pharmaceutical berberine wastewater by Fenton oxidation. *Environmental Earth Sciences*. 73 (9), 4967-4977, 2015.
- Damayanti A., Ujang Z., Salim M.R., Olsson G., Sulaiman A.Z. Respirometric analysis of activated sludge models from palm oil mill effluent. *Bioresource Technology*. 101, 144–149, 2010.
- De Laat J, Gallard H. Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Fe(III) in Homogeneous Aqueous Solution: Mechanism and Kinetic Modeling. *Environmental Science and Technology*. 33 (16), 2726–2732, 1999.
- Decreto 57/2005 de la Comunidad de Madrid, de 30 de junio, por el que se revisan los Anexos de la Ley 10/1993, de 26 de octubre, sobre Vertidos Líquidos Industriales al Sistema Integral de Saneamiento.
- Díaz-Cruz M.S., Barceló D. LC-MS<sup>2</sup> trace analysis of antimicrobials in water sediment and soil. *Trends in Analytical Chemistry*. 24 (7), 645-657, 2005.
- Directiva 2000/60/CE del Parlamento europeo y del Consejo de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.
- Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de diciembre de 2008 relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, por la que se modifican y derogan ulteriormente las Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE y 86/280/CEE del Consejo, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE.

- Directiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo y del Consejo de 12 de agosto de 2013 por la que se modifican las Directivas 2000/60/CE y 2008/105/CE en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas.
- Directiva 91/271/CEE del Consejo de 21 de mayo de 1991 sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas.
- Directiva 98/15/CE de la Comisión de 27 de febrero de 1998 por la que se modifica la Directiva 91/271/CEE del Consejo en relación con determinados requisitos establecidos en su anexo I.
- Directiva 98/83/CE del Consejo de 3 de noviembre de 1998 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano.
- Dohare D., Kawale M. Biological Treatment of Wastewater Using Activated Sludge Process and Sequential Batch Reactor Process - A Review. *International Journal of Engineering Sciences & Research Technology*. 3 (11), 728-736, 2014.
- Domenech X., Jardim W., Litter M. Tecnologías avanzadas de oxidación para la eliminación de contaminantes en 'Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea'. Red CYTED VIII-G, Blesa M.A. y Sánchez Cabrero B. Ediciones CIEMAT, Madrid. 7-34, 2004.
- Dousma J., De Bruyn P.L. Hydrolysis-precipitation studies of iron solutions. I. Model for hydrolysis and precipitation from Fe(III) nitrate solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 56 (3), 527-539, 1976.
- Drago D., Cavaliere A., Mascetra N., Ciavardelli D., di Ilio C., Zatta P., Sensi S.L. Aluminum modulates effects of beta amyloid (1-42) on neuronal calcium homeostasis and mitochondria functioning and is altered in a triple transgenic mouse model of Alzheimer's disease. *Rejuvenation Research*. 11(5), 861-71, 2005.

- Eckenfelder W.W., Cleary J.G. Activated Sludge Technologies for Treating Industrial Wastewaters. DEStech Publications. 234 páginas, 2013.
- Edzwald J.K. Drinking water coagulation with polyaluminum coagulants: Mechanisms and selection guidelines. PhD. University of Massachusetts (Estados Unidos). 329 páginas, 2001.
- Elmolla E.S., Chaudhuri M. The feasibility of using combined TiO<sub>2</sub> photocatalysis-SBR process for antibiotic wastewater treatment. *Desalination*. 272, 218–224, 2011.
- Fang R., Cheng X., Xu X. Synthesis of Lignin-Base Cationic Flocculant and Its Application in Removing Anionic Azo-Dyes from Simulated Wastewater. *Bioresource Technology*. 101, 7323-7329, 2010.
- Fan X., Zhang X. Adsorption properties of activated carbon from sewage sludge to alkaline-black. *Materials Letters*. 62, 1704–1706, 2008.
- FAO. Agua y cultivos: logrando el uso óptimo del agua en la agricultura. Disponible en línea en: [ftp://ftp.fao.org/agl/aglw/docs/cropsdrops\\_s.pdf](ftp://ftp.fao.org/agl/aglw/docs/cropsdrops_s.pdf). 2002.
- Farmaindustria. Memoria anual 2014. Disponible en línea en: [www.farmaindustria.es/](http://www.farmaindustria.es/). 2014.
- Felsot A.S., Racke K.D., Hamilton D.J. Disposal and Degradation of Pesticide Waste. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. 177, 123-200, 2003.
- Ferrero G., Rodríguez-Roda I., Comas J. Automatic control systems for submerged membrane bioreactors: A state-of-the-art review. *Water Research*. 46, 3421-3433, 2012.

- Fontecha-Cámara M.A., Moreno-Castilla C., López-Ramón M.V., Álvarez M. A. Mixed iron oxides as Fenton catalysts for gallic acid removal from aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*. 196, 207–215, 2016.
- Foo K.Y., Hameed B.H.. Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process. *Journal of Hazardous Materials*. 175, 1–11, 2010.
- Gadipelly C., Pérez-González A., Yadav G.D., Ortiz I., Ibáñez R., Rathod V.K., Marathe K.V. Pharmaceutical industry wastewater: Review of the technologies for water treatment and reuse. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 53, 11571-11592, 2014.
- Galitsky C., Chang S.C., Worrel E., Masanet E. Energy efficiency improvement and cost saving opportunities for the pharmaceutical industry. Ernest Orlando Lawrence Berkeley National Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency. 98 páginas, 2005.
- Gao B.Y., Wang Y., Yue Q.Y., Wei J.C., Li Q. Color removal from simulated dye water and actual textile wastewater using a composite coagulant prepared by polyferric chloride and polydimethyldiallylammonium chloride. *Separation and Purification Technology*. 54, 157–163, 2007.
- Gao B.Y., Wang Y., Yue Q.Y., Wei J.C., Li Q. The size and coagulation behavior of a novel composite inorganic-organic coagulant. 62, 544-550, 2008.
- Gar Alalm M., Tawfik A., Ookawara S. Comparison of solar TiO<sub>2</sub> photocatalysis and solar photo-Fenton for treatment of pesticides industry wastewater: Operational conditions, kinetics, and costs. *Journal of Water Process Engineering*. 8, 55–63, 2015.
- GBS (Grupo Bioindicación Sevilla). Ensayo interlaboratorio para fangos activos. Asociación grupo bioindicación Sevilla. 141 páginas, 2008.

- Glaze W.H., Kang J.W., Chapin D.H. The chemistry of water treatment involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Science & Engineering*. 9, 335-352, 1987.
- Gogate P.R., Pandit A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*. 8, 501-551, 2004a.
- Gogate P.R., Pandit A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research*. 8, 553-597, 2004b.
- Golob V., Vinder A., Simonic M. Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents. *Dyes and Pigments*. 67, 93-97, 2005.
- Greentec. Fenton Family. Taiwán. Disponible en línea en: <http://www.biogreentec.com.tw/pages/en/theory.html>. 2016.
- Gu L., Zhu N., Guo H., Huang S., Lou Z., Yuan H. Adsorption and Fenton-like degradation of naphthalene dye intermediate on sewage sludge derived porous carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 246–247, 145–153, 2013.
- Guerrero J., Taya C., Guisasola A., Baeza J.A. Glycerol as a sole carbon source for enhanced biological phosphorus removal. *Water Research*. 46, 2983-2991, 2012.
- Guida M., Mattei M., Della Rocca C., Melluso G., Meriç S. Optimization of Alum-Coagulation/flocculation for COD and TSS Removal from Five Municipal Wastewater. *Desalination*. 211, 113-127, 2007.
- Guo J., Yang Q., Peng Y., Yang A., Wang S. Biological nitrogen removal with real-time control using step-feed SBR technology. *Enzyme and Microbial Technology*. 40, 1564-1569, 2007.

- Gupta S.K., Gupta S.K., Hung Y.T. Waste Treatment in the Process Industries. Treatment of pharmaceutical wastes. CRC Press. 167–233, 2006.
- Guzmán J., Mosteo R., Sarasa J., Alba J.A., Ovelleiro J.L. Evaluation of solar photo-Fenton and ozone based processes as citrus wastewater pre-treatments. Separation and Purification Technology. 164, 155–162, 2016.
- Haase D., Spiratos N. Patente ep0366388 a1. 1990.
- Han J.C., Liu X., Yang N.Z., Ramsay J. A., Dai R.H., Liu Y., Jin W. Biohazardous Wastewater Treatment by Sequential Combination of Coagulation and Fenton Oxidation. Journal of Environmental Engineering. 138 (1), 74-80, 2012.
- Henze M., Gujer W., Mino T., van Loosdrecht, M.C.M. Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3: scientific and technical report no. 9. Task Group on Mathematical Modelling for Design and Operation of Biological Wastewater Treatment IWA, London. 2000.
- Hermosilla D., Cortijo M., Huang C.P. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. Science of the Total Environment. 407, 3473–3481, 2009.
- Herrero O.M.C. Gestión de lodos, normativa y destino final: aplicación agrícola. Depuración de aguas del Mediterráneo. Disponible en línea en: <http://catedramln.unizar.es/files/conferencias/lodos2013/Herrero.pdf>. 2013.
- Hong-Xiao T., Stumm W. The coagulating behaviors of Fe(III) polymeric species—I. Preformed polymers by base addition. Water Research. 21 (1), 115–121, 1987a.

- Hong-Xiao T., Stumm W. The coagulating behaviors of Fe(III) polymeric species—II. *Water Research*. 21 (1), 123–128, 1987b.
- Hung Y.T., Wang L.K., Shamas N.K. *Handbook of Environment and Waste Management: Air and Water Pollution Control*. World Scientific. 1227 páginas, 2012.
- IARC. *Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Some halogenated hydrocarbons and pesticide exposures*. World Health Organization. 41, 1986.
- IMS Health. *IMS Health Market Prognosis*. Disponible en línea en: [www.imshealth.com/](http://www.imshealth.com/). 2015.
- Ibigbami T.B., Dawodu F.A., Akinyeye O.J. Removal of Heavy Metals from Pharmaceutical Industrial Wastewater Effluent by Combination of Adsorption and Chemical Precipitation Methods. *American Journal of Applied Chemistry*. 4(1), 24-32, 2016.
- INE (Instituto Nacional de Estadística). Índice de Precios Industriales (IPRI). Disponible en línea en: [http://www.ine.es/dyngs/INEbase/es/operacion.htm?c=Estadistica\\_C&cid=1254736147699&menu=resultados&secc=1254736194816&idp=1254735576715](http://www.ine.es/dyngs/INEbase/es/operacion.htm?c=Estadistica_C&cid=1254736147699&menu=resultados&secc=1254736194816&idp=1254735576715). 2016.
- Infante Romero P. Control microbiológico de una EDAR de refinería. CEPSA. Seminario: Aportación de la biotecnología a la economía sostenible. Grupo Bioindicación Sevilla. Granada. 41 páginas, 2010.
- Ishii M., Sekiguchi Y., Shirahase T., Minegishi K. Design of new inorganic materials from waste sludge between different two steelwork production processes and its adsorptive properties. Conference Paper: Adsorption Science and Technology - The Second Pacific Basin Conference. 2000.
- Isla de Juana R. *Proyectos de plantas de tratamiento de aguas. Aguas de Proceso, Residuales y de Refrigeración*. Bellisco Ediciones. Madrid (España). 445 páginas, 2005.



- Islam M.A., Sakkas V., Albanis T.A. Application of statistical design of experiment with desirability function for the removal of organophosphorus pesticide from aqueous solution by low-cost material. *Journal of Hazardous Materials*. 170, 230–238, 2009.
- Jain G., Satyanarayan S., Nawghare P., Kaula S. N., Szpyrcowicz L. Treatment of pharmaceutical wastewater (herbal) by a coagulation/flocculation process. *International Journal of Environmental Studies*. 58 (3), 313-330, 2001.
- Jenkins A.M., Sanders D. Introduction to fixed-film bio-reactors for decentralized wastewater treatment. *Professional Development Series*. 1-8, 2012.
- Jiménez C., Fernández N., de la Horra J.M., Rodríguez E., Isac L., Salas D., Gómez E. Sistema rápido de estimación de los rendimientos de depuración de una EDAR en función de las características macroscópicas y microscópicas del fango activado. *Tecnología del agua*. 216, 40-44, 2001.
- Jin Z., Pan Z., Yu S., Lin C. Experimental study on pressurized activated sludge process for high concentration pesticide wastewater. *Journal of Environmental Sciences*. 22(9), 1342–1347, 2010.
- Kante K., Qiu J., Zhao Z., Chang Y., Bandosz T.J. Development of surface porosity and catalytic activity in metal sludge waste oil derived adsorbents: effect of heat treatment. *Chemical Engineering Journal*. 138 (1-3), 155-165, 2008.
- Karkare M.V., Murthy Z.V.P. Kinetic studies on agrochemicals wastewater treatment by aerobic activated sludge process at high MLSS and high speed agitation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 18, 1301–1307, 2012.
- Kavitha V., Palanivelu K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*. 55, 1235–1243, 2004.

- Khalili N.R., Campbell M., Sandi G., Golás J. Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge I. Effect of zinc chloride activation. *Carbon*. 38, 1905–1915, 2000.
- Khamaruddin P.F., Bustam M.A., Omar A.A. Using Fenton's Reagents for the Degradation of Diisopropanolamine: Effect of Temperature and pH. *International Conference on Environment and Industrial Innovation-IPCBEI*. 12, 12-17, 2011.
- Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinis D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*. 35, 402-417, 2009.
- Klebs P. Optimizing biological phosphorus removal from an SBR system - Middlebury, VT. Aqua-Aerobic Systems, Inc. Disponible en línea en: [http://www.aqua-aerobic.com/default/assets/File/Phos%20Removal\\_SBR\\_Middlebury%20VT%20paper.pdf](http://www.aqua-aerobic.com/default/assets/File/Phos%20Removal_SBR_Middlebury%20VT%20paper.pdf). 6 páginas, 2008.
- Kolthoff I.M. Practische torpassing vas jo-dometrische titraties. *Chemisch Weekblad*. 17, 197, 1920.
- Kumar A. Comparative study of cyclic activated sludge and conventional activated sludge process. National Institute of Technology Rourkela. 2014.
- Kumaraguru M. Sequencing Bio-Reactor (SBR). *Envirovision* 2013. Indian Environmental Association. SFC Environmental Technologies Pvt. Ltd. 60 páginas, 2013.
- Kwang Ng K., Shi X., Yin Tang M.K., Yong Ng H. A novel application of anaerobic bio-entrapped membrane reactor for the treatment of chemical synthesis-based pharmaceutical wastewater. *Separation and Purification Technology*. 132, 634-643, 2014.
- Laera G., Chong M.N., Jin B., Lopez A. An integrated MBR-TiO<sub>2</sub> photocatalysis process for the removal of Carbamazepine from simulated pharmaceutical industrial effluent. *Bioresource Technology*. 102, 7012-7015, 2011.

- Lafuente Torregrosa D. La venta de fitosanitarios despunta un 3 por ciento rondando los 1000 millones. F and Y hoy. Disponible en línea en: <http://www.fyh.es/detallenoticia/19652/la-venta-de-fitosanitarios-despunta-un-3-por-ciento-rondando-1-000-millones-de-euros.aspx>. 2015.
- Langmuir D. Aqueous Environmental Geochemistry. Prentice Hall (USA). ISBN: 0023674121. 600 páginas, 1997.
- Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids *Journal of the American Chemical Society*. 38, 2221–2295, 1916.
- Lapertot M., Pulgarín C., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I., Pérez-Estrada L., Oller I., Gernjak W., Malato S. Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton. *Water Research*. 40, 1086– 1094, 2006.
- Lavallo K.J. Amendment to the preliminary engineering report. Town of Nederland wastewater treatment facility. TEC (The Engineering Company). 51 páginas, 2009.
- Le Moullec Y., Potier O., Gentric C., Leclerc J.P. Activated sludge pilot plant: Comparison between experimental and predicted concentration profiles using three different modelling approaches. *Water Research*. 45, 3085-3097, 2011.
- Lee K.E., Morad N., Teng T.T., Poh B.T. Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: A review. *Chemical Engineering Journal*. 203, 370-386, 2012.
- Lefebvre O., Moletta R. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: A literature review. *Water Research*. 40, 3671-3682, 2006.
- Lei G., Ma J., Guan X., Song A., Cui Y. Effect of basicity on coagulation performance of polyferric chloride applied in eutrophicated raw water. *Desalination*. 250, 182–193, 2009.

- Leprince A., Fiessinger F., Bottero J. Y. Polymerized Iron Chloride: An Improved Inorganic Coagulant. *Journal American Water Works Association*. 76 (10), 93-97, 1984.
- Leslie Grady C. P., Daigger G.T., Love N.G., Filipe C.D.M. *Biological wastewater treatment*. Third Edition. Marcel Dekker, Inc., 2011.
- Ley 10/1993 de la Comunidad de Madrid, de 26 de octubre, sobre vertidos líquidos industriales al sistema integral de saneamiento.
- Ley 62/2003, de 30 de diciembre, de medidas fiscales, administrativas y del orden social.
- Li R., Yang C., Chen H., Zeng G., Yu G., Guo J. Removal of triazophos pesticide from wastewater with Fenton reagent. *Journal of Hazardous Materials*. 167, 1028–1032, 2009.
- Lillo-Ródenas M.A., Ros A., Fuente E., Montes-Morán M.A., Martín M.J., Linares-Solano A. Further insights into the activation process of sewage sludge-based precursors by alkaline hydroxides. *Chemical Engineering Journal*. 142, 168–174, 2008.
- Lim J.X., Vadivelu V.M. Treatment of agro based industrial wastewater in sequencing batch reactor: Performance evaluation and growth kinetics of aerobic biomass. *Journal of Environmental Management*. 146, 217-225, 2014.
- Lin H., Gao W., Meng F., Liao B.Q., Leung K.T., Zhao L., Chen J., Hong H. Membrane Bioreactors for Industrial Wastewater Treatment: A Critical Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 42, 677–740, 2012.
- Liu S.X. *Food and agricultural wastewater utilization and treatment*. Blackwell Publishing (EE.UU.). 271 páginas, 2007.
- Loloie M., Alidadi H., Nekonam G., Kor Y. Study of the coagulation process in wastewater treatment of dairy industries. *International Journal of Environmental Health Engineering*. 2 (5), 17-21, 2013.

- Ma Y.S. Short review: Current trends and future challenges in the application of sono-Fenton oxidation for wastewater treatment. *Sustainable Environment Research*. 22(5), 271-278, 2012.
- Madoni P. A Sludge Biotic Index (SBI) for the evaluation of the biological performance of activated sludge plants based on the microfauna analysis. *Water Research*. 28 (1), 67-75, 1994.
- Madoni P., Davoli D., Chierici E. Comparative analysis of the activated sludge microfauna in several sewage treatment works. *Water Research*. 27 (9), 1485–1491, 1993.
- Maletzky P., Bauer R. The Photo-Fenton method — Degradation of nitrogen containing organic compounds. *Chemosphere*. 37 (5), 899-909, 1998.
- Manekar P., Biswas R., Urewar C., Pal S., Nandy T. Feasibility of bioengineered two-stages sequential batch reactor and filtration–adsorption process for complex agrochemical effluent. *Bioresource Technology*. 148, 334–342, 2013.
- Marañón E., Vázquez I., Rodríguez J., Castrillón L., Fernández Y., López H. Treatment of coke wastewater in a sequential batch reactor (SBR) at pilot plant scale. *Bioresource Technology*. 99, 4192–4198, 2008.
- Martín-Cereceda M., Serrano S., Guinea A. A comparative study of ciliated protozoa communities in activated-sludge plants. *FEMS Microbiology Ecology*. 21, 267– 276, 1996.
- Martínez Nieto L., Hodaifa G. Depuración de las aguas de lavado de aceite y aceitunas por oxidación química a escala piloto-industrial. I Congreso de cultura del olivo. 635-646. 2005.
- Martínez O. M., Ramírez J. H., Toledo M. L. Total organic carbon removal from a chemical lab's wastewater using Fenton's reagent. *Ingeniería e Investigación*. 33 (2), 30 - 35, 2013.

- Martín García I., Betancort Rodríguez J.R., Salas Rodríguez J.J., Peñate Suárez B., Pidre Bocado J.R., Sardón Martín N. Guía sobre tratamientos de aguas residuales urbanas para pequeños núcleos de población. Mejora de la calidad de los efluentes. Instituto Tecnológico de Canarias. 128 páginas, 2006.
- Martín-Hernández M., Carrera J., Pérez J., Suárez-Ojeda M.E. Enrichment of a K-strategist microbial population able to biodegrade p-nitrophenol in a sequencing batch reactor. *Water Research*. 43, 3871-3883, 2009.
- Martín-Pascual J., Reboleiro-Rivas P., Muñio M.M., González-López J., Poyatos J.M. Membrane fouling of a hybrid moving bed membrane bioreactor plant to treat real urban wastewater. *Chemical Engineering and Processing*. 104, 112–119, 2016.
- Mas M. Microbiología de los sistemas de depuración: Bioindicación microscópica. Hydrolab Microbiologica (Barcelona). 2011.
- Mascolo G., Laera G., Pollice A., Cassano D., Pinto A., Salerno C., Lopez A. Effective organics degradation from pharmaceutical wastewater by an integrated process including membrane bioreactor and ozonation. *Chemosphere*. 78, 1100-1109, 2010.
- Massot A., Estève K., Noilet P., Méoule C., Poupot C., Mietton-Peuchot M. Biodegradation of phytosanitary products in biological wastewater treatment. *Water Research*. 46, 1785-1792, 2012.
- Mayabhate S.P.; Gupta S.K.; Joshi, S.G. Biological treatment of pharmaceutical wastewater. *Water Air and Soil Pollution*. 38, 189–197, 1988.
- McCabe W.L., Smith J.C., Harriott P. Unit Operations of Chemical Engineering. McGraw-Hill Education (EE.UU.). Séptima edición. ISBN-10: 0072848235. 1168 páginas, 2004.

- Melero J.A., Martínez F., Botas J.A., Molina R., Pariente M.I. Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation systems for the treatment of an industrial pharmaceutical wastewater. *Water Research*. 43, 4010-4018, 2009.
- Memon G.Z., Bhangar M.I., Akhtar M., Talpur F.N., Memon J.R. Adsorption of methyl parathion pesticide from water using watermelon peels as a low cost adsorbent. *Chemical Engineering Journal*. 138, 616–621, 2008.
- Metcalf & Eddy, Tchobanoglous G., Burton F.L., Stensel H.D. *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery, Volumen 1*. Metcalf & Eddy Inc, McGraw-Hill Higher Education. 1856 páginas, 2013.
- Michael I., Panagi A., Ioannou L.A., Frontistis Z., Fatta-Kassinos D. Utilizing solar energy for the purification of olive mill wastewater using a pilot-scale photocatalytic reactor after coagulation-flocculation. *Water Research*. 60, 28-40, 2014.
- Milnes M. *The Mathematics of Pumping Water*. AECOM Design Build. AECOM. The Royal Academy of Engineering. 2007.
- Misra R., Shanta Satyanarayan, Potle N. Treatment of agrochemical/Pesticide Wastewater by Coagulation/Flocculation Process. *International Journal of Chemical and Physical Sciences*. Vol. 2, Special Issue, 39-51, 2013.
- Mittal A. Biological Wastewater Treatment. *Water Today*. 32-44, 2011.
- Mizzouri N.S., Shaaban M.G. Individual and combined effects of organic, toxic, and hydraulic shocks on sequencing batch reactor in treating petroleum refinery wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 250– 251, 333– 344, 2013.
- Mohammed A., Al-Tahmazi T., Babatunde A.O. Attenuation of metal contamination in landfill leachate by dewatered waterworks sludges. *Ecological Engineering*. 94, 656–667, 2016.

- Mohedano A.F. Depuración de aguas residuales industriales mediante sistemas biológicos avanzados. REMTAVARES Workshop. Cantoblanco (Madrid), 2015.
- Monsalvo V.M., Mohedano A.F., Rodriguez J.J. Activated carbons from sewage sludge: application to aqueous-phase adsorption of 4-chlorophenol. *Desalination*. 277, 377–382, 2011.
- Monsalvo V.M., Mohedano A.F., Rodriguez J.J. Adsorption of 4-chlorophenol by inexpensive sewage sludge-based adsorbents. *Chemical Engineering Research and Design*. 90, 1807-1814, 2012.
- Monteagudo J.M., Durán A., San Martín I. Mineralization of wastewater from the pharmaceutical industry containing chloride ions by UV photolysis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(II) and ultrasonic irradiation. *Journal of Environmental Management*. 141, 61-89, 2014.
- Moreira F.C., Vilar V.J.P., Ferreira A.C.C., dos Santo, F.R.A., Dezotti M., Sousa M.A., Gonçalves C., Boaventura R.A.R., Alpendurada M.F. Treatment of pesticide containing wastewater using combined biological and solar-driven AOPs at pilot scale. *Chemical Engineering Journal*. 209, 429-441, 2012.
- Moussas P.A., Zouboulis A.I. A new inorganic-organic composite coagulant, consisting of Polyferric Sulphate (PFS) and Polyacrylamide (PAA). *Water Research*. 43, 3511-3524, 2009.
- Moussas P.A., Zouboulis A.I. A study on the properties and coagulation behaviour of modified inorganic polymeric coagulant—Polyferric silicate sulphate (PFSiS). *Separation and Purification Technology*. 63, 475–483, 2008.
- Moussavi G., Pourakbar M., Aghayani E., Mahdavianpour M., Shekoohyian S. Comparing the efficacy of VUV and UVC/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> advanced oxidation processes for degradation and mineralization of cyanide in wastewater. *Chemical Engineering Journal*. 294, 273–280, 2016.



- Mowla A., Mehrvar M., Dhib R. Combination of sonophotolysis and aerobic activated sludge processes for treatment of synthetic pharmaceutical wastewater. *Chemical Engineering Journal*. 255, 411-423, 2014.
- Mulas M. Modelling and control of activated sludge process. PhD Thesis. Università degli Studi di Cagliari. 171 páginas, 2006.
- Muñoz M., Pliego G., de Pedro Z.M., Casas J.A., Rodriguez J.J. Application of intensified Fenton oxidation to the treatment of sawmill wastewater. *Chemosphere*. 109, 34-41, 2014.
- Murphy P.J., Posner A.M., Quirk J.P. Characterization of partially neutralized ferric nitrate solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 56, 284-297, 1976.
- Navalon S., Alvaro M., García H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*. 99, 1-26, 2010.
- NAVFAC (Naval Facilities Engineering Command). In Situ Chemical Oxidation-Persulfate. Estados Unidos. Disponible en línea en: [http://www.navfac.navy.mil/navfac\\_worldwide/specialty\\_centers/exwc/products\\_and\\_services/ev/erb/tech/rem/isco-persulfate.html#cost](http://www.navfac.navy.mil/navfac_worldwide/specialty_centers/exwc/products_and_services/ev/erb/tech/rem/isco-persulfate.html#cost). 2016.
- Nazaroff W.W., Alvarez-Cohen L. *Environmental Engineering Science*. Wiley. 704 páginas, 2001.
- Neyens E., Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*. B98, 33-50, 2003.
- Niu X., Li X., Zhao J., Ren Y., Yang Y. Preparation and coagulation efficiency of polyaluminium ferric silicate chloride composite coagulant from wastewater of high-purity graphite production. *Journal of Environmental Sciences*. 23, 1122-1128, 2011.

- NSU (Natural Systems Utilities). Wastewater treatment engineering report. AWM Project # E01489AA. 46 páginas, 2013.
- O'Melia C.R., Gray K.A., Yao C. Polymeric inorganic coagulants. American Water Works Association Research Foundation. American Water Works Association. Denver (USA), 1989.
- OECD. Test No. 302B: Inherent Biodegradability: Zahn-Wellens/ EVPA Test You or your institution have access to this content. 8 páginas, ISBN:9789264070387 (PDF), 1992.
- Oferta tecnológica: Tratamiento de aguas residuales mediante tecnología electroquímica. SGITT-OTRI, Universidad de Alicante: Alicante, España. 9 páginas, 2016.
- Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J.A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination- A review. Science of Total Environment. 409 (20), 4141-4166, 2010.
- Ormad M.P., Miguel N., Claver A., Matesanz J.M., Ovelleiro J.L. Pesticides removal in the process of drinking water production. Chemosphere. 71, 97–106, 2008.
- Oz, N.; Ince, O.; Ince, B.K. Effect of wastewater composition on methanogenic activity in an anaerobic reactor. Journal of Environmental Science and Health, A. 39 (11-12), 2029-2042, 2004.
- Özbelgue T., Erol F. Effects of pH, Initiator, Scavenger, and Surfactant on the Ozonation Mechanism of an Azo Dye (Acid Red-151) in a Batch Reactor. Chemical Engineering Communications. 196, 39–55, 2009.
- Padoley K.V., Mudliar S.N., Banerjee S.K., Deshmukh S.C., Pandey R.A. Fenton oxidation: A pretreatment option for improved biological treatment of pyridine and 3-cyanopyridine plant wastewater. Chemical Engineering Journal. 166, 1-9, 2011.

- Papadimitriou C., Palaska G., Lazaridou M., Samaras P., Sakellaropoulos G.P. The effects of toxic substances on the activate sludge microfauna. *Desalination*. 211, 177–191, 2007.
- Pariente M.I., Siles J.A., Molina R., Botas J.A., Melero J.A., Martínez F. Treatment of an agrochemical wastewater by integration of heterogeneous catalytic wet hydrogen peroxide oxidation and rotating biological contactors. *Chemical Engineering Journal*. 226, 409-415, 2013.
- Parker D.R., Bertsch P.M. Identification and quantification of the "Al13" tridecameric aluminum polycation using ferron. *Environmental Science and Technology*. 26 (5), 908–914, 1992.
- Parsons S. *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. IWA Publishing. 2004.
- Patil G., Kulkarni G.S., Kore S.V., Kore V.S. Aerobic Sequencing Batch Reactor for wastewater treatment: A review P. *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*. 2 (10), 534-550, 2013.
- Peng S., Zhang W., He J., Yang X., Wang D., Zeng G. Enhancement of Fenton oxidation for removing organic matter from hypersaline solution by accelerating ferric system with hydroxylamine hydrochloride and benzoquinone. *Journal of Environmental Sciences*. 41, 16-23, 2016.
- Peñalba C.P. Lastres sobre el sector fitosanitario. *El economista.es*. Disponible en línea en: <http://www.eleconomista.es/firmas/noticias/6756305/06/15/lastres-sobre-el-sector-fitosanitario.html>. 2015.
- PeroxyChem. *Activated Persulfate Chemistry: Combined Oxidation and Reduction Mechanisms*. FMC Environmental Solutions, Peroxygen Talk. 2010.

- Peters M.S., Timmerhaus K.D., West R.E. Plant Design and Economics for Chemical Engineers. Quinta edición. McGraw-Hill (New York). 2003.
- Petri B.G., Watts R.J., Teel A.L., Huling S.G., Brown R.A. R.L. In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation. Chapter 2: Fundamentals of ISCO using hydrogen peroxide. Siegrist et al. (eds.), Springer Science+Business Media, LLC. 33-88, 2011.
- Pliego G., Zazo J.A., Blasco S., Casas J.A., and Rodriguez J.J.. Treatment of Highly Polluted Hazardous Industrial Wastewaters by Combined Coagulation–Adsorption and High-Temperature Fenton Oxidation. Industrial and Engineering Chemistry Research, 51 (7), 2888-2896, 2012.
- Pliego G., Zazo J.A., Casas J.A., Rodriguez J.J. Case study of the application of Fenton process to highly polluted wastewater from power plant. Journal of Hazardous Materials. 252– 253, 180– 185, 2013.
- Poltak R.F. Sequencing Batch Reactor design and operational considerations. New England Interstate Water Pollution Control Commission. 1-24, 2005.
- Porto Dantas T.L., Jorge José H., Muniz Moreira R.F.P. Fenton and Photo-Fenton oxidation of tannery wastewater. Acta Scientiarum. Technology. Maringá, 25 (1), 91-95, 2003.
- Pozo D. Nufarm busca potenciar su negocio en Europa. Interempresas.net. Disponible en línea en: <http://www.interempresas.net/Grandes-cultivos/Articulos/134689-Nufarm-busca-potenciar-su-negocio-en-Europa.html>. 2015.
- Pramparo L., Suárez-Ojeda M.E., Pérez J., Carrera J. Kinetics of aerobic biodegradation of dihydroxybenzenes by a p-nitrophenol-degrading activated sludge. Bioresource Technology. 110, 57–62, 2012.

- Puyol D., Monsalvo V.M., Sanchis S., Sanz J.L., Moledano A.F., Rodríguez J.J. Comparison of bioaugmented EGSB and GAC-FBB reactors and their combination with aerobic SBR for the abatement of chlorophenols. *Chemical Engineering Journal*. 259, 277-285, 2015.
- Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas.
- Reglamento (CE) nº 596/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo de 18 de junio de 2009 por el que se adaptan a la Decisión 1999/468/CE del Consejo determinados actos sujetos al procedimiento establecido en el artículo 251 del Tratado en lo que se refiere al procedimiento de reglamentación con control.
- Reglamento (UE) nº 528/2012 del Parlamento Europeo y del Consejo de 22 de mayo de 2012 relativo a la comercialización y el uso de los biocidas.
- Repsol. Tratamiento de aguas residuales en el complejo químico de Lantarón por oxidación avanzada. Disponible en línea en: [http://www.repsol.com/es\\_es/corporacion/responsabilidad-corporativa/como-lo-hacemos/casos-exito/buscador-casos-exito/tratamiento-aguas-residuales-complejo-quimico-lantaron-oxidacion-avanzada.aspx](http://www.repsol.com/es_es/corporacion/responsabilidad-corporativa/como-lo-hacemos/casos-exito/buscador-casos-exito/tratamiento-aguas-residuales-complejo-quimico-lantaron-oxidacion-avanzada.aspx)
- Riaño B., Coca M., García-González M.C. Evaluation of Fenton method and ozone-based processes for colour and organic matter removal from biologically pre-treated swine manure. *Chemosphere*. 117, 193–199, 2014.
- Ricart M., Guasch H., Alberch M., Barceló D., Bonnineau C., Geiszinger A., la Farré M., Ferrer J., Ricciardi F., Romaní A.M., Morine S., Proia L., Salaf L., Sureda D., Sabater S. Triclosan persistence through wastewater treatment plants and its potential toxic effects on river biofilms. *Aquatic Toxicology*. 100, 346–353, 2010.

- Rodrigues C.S.D., Madeira L.M., Boaventura R.A.R. Decontamination of an Industrial Cotton Dyeing Wastewater by Chemical and Biological Processes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 53 (6), 2412–2421, 2014.
- Rodrigues C.S.D., Madeira L.M., Boaventura R.A.R. Treatment of textile effluent by chemical (Fenton's Reagent) and biological (sequencing batch reactor) oxidation. *Journal of Hazardous Materials*. 172, 1551-1559, 2009.
- Rodríguez Fernández-Alba A., Letón García P., Rosal García R., Dorado Valiño M., Villar Fernández S., Sanz García J.M. *Tratamientos Avanzados de aguas residuales industriales*. MI+D. Informe de vigilancia tecnológica. 2006.
- Salvadó H., Gracia M.P., Amigó, J.M. Capability of ciliated protozoa as indicators of effluent quality in activated sludge plants. *Water Research* 29, 1041-1050, 1995.
- Salveski M.J., Slater C.S. Solvent recovery strategies for the sustainable design of APIs. *Chemspec Europe, Green Chemistry and Engineering Workshop (Múnich, Alemania)*. 2013.
- Santo C.E., Vilar V.J.P., Botelho C.M.S., Bhatnagar A., Kumar E., Boaventura R.A.R. Optimization of coagulation–flocculation and flotation parameters for the treatment of a petroleum refinery effluent from a Portuguese plant. *Chemical Engineering Journal*. 183, 117– 123, 2012.
- Santos A., Yustos P., Rodriguez S., Simon E., Garcia-Ochoa F. Abatement of phenolic mixtures by catalytic wet oxidation enhanced by Fenton's pretreatment: Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage and temperature. *Journal of Hazardous Materials*. 146, 595–601, 2007.
- Sayas J.A. *Ingeniería Básica y Criterios de Diseño de Equipos*. Refino, Petroquímica y Gas. Instituto Superior de la Energía. 437 páginas. 2015.

- Schröder H.F. Substance-specific detection and pursuit of non-eliminable compounds during biological treatment of waste water from the pharmaceutical industry. *Waste Management*. 19, 111-123, 1999.
- Servier. Declaración Medioambiental 2011. Toledo. Disponible en línea en:[http://pagina.jccm.es/medioambiente/rvca/emas/documenta/Declaracion\\_Medioambiental\\_2011\\_SERVIER.pdf](http://pagina.jccm.es/medioambiente/rvca/emas/documenta/Declaracion_Medioambiental_2011_SERVIER.pdf). 2011.
- Shabiimam M. A., Dikshit A.K. Treatment of Municipal Landfill Leachate by Oxidants. *American Journal of Environmental Engineering*. 2(2), 1-5, 2012.
- Shen C., Ma J., Liu W., Wen Y., Rashid S. Selective conversion of organic pollutant p-chlorophenol to formic acid using zeolite Fenton catalyst. *Chemosphere*. 161, 446-453, 2016.
- Sher F., Malik A., Liu H. Industrial polymer effluent treatment by chemical coagulation and flocculation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 1, 684–689, 2013.
- Shi G. Oxidation of 2,4-D using iron activated persulfate and peroxymonosulfate Iowa State University. Iowa State University Digital Repository. Iowa State University Graduate Theses and Dissertations. 2015.
- Shi X., Lefebvre O., Kwang Ng K., Yong Ng H. Sequential anaerobic-aerobic treatment of pharmaceutical wastewater with high salinity. *Bioresource Technology*. 153, 79-86, 2014.
- Siegrist R.L., Crimi M., Simpkin T.J. In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation. Springer Science & Business Media. 678 páginas, 2011.

- Sin G., Guisasola A., De Pauw D.J.W., Baeza J.A., Carrera J., Vanrolleghem P.A. A new approach for modelling simultaneous storage and growth processes for activated sludge systems under aerobic conditions. *Biotechnology and Bioengineering*. 92(5), 600-613, 2005.
- Singare P.U., Dhabarde S.S. Pollution Scenario due to discharge of effluent from Agrochemicals and Pesticides Manufacturing Industries of Dombivali Industrial Belt of Mumbai, India. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*. 3, 8-15, 2014.
- Sipma J., Osuna B., Collado N., Monclús H., Ferrero G., Comas J., Rodríguez-Roda I. Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems. *Desalination*. 250, 653–659, 2010.
- Sirianuntapiboon S. Effect of the dilution rate and hydraulic retention time on the efficiency of the sequencing batch reactor (SBR) system with electroplating wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 1, 786–794, 2013.
- Sirtori C., Zapata A., Oller I., Gernjak W., Agüera A., Malato S. Solar photo-Fenton as finishing step for biological treatment of a pharmaceutical wastewater. *Environmental Science and Technology*. 43(4), 1185-91, 2009.
- Smith K.M., Fowler G.D., Pullket S., Graham N.J.D. Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications. *Water Research*. 43, 2569-2594, 2009.
- Spellman F.R. *Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations*, Third Edition. CRC Press. 923 páginas, 2013.
- Strenn B., Clara M., Gans O., Kreuzinger N. Carbamazepine, diclofenac, ibuprofen and bezafibrate--investigations on the behaviour of selected pharmaceuticals during wastewater treatment. *Water Science and Technology*. 50(5), 269-76, 2004.



- Suárez S., Lema J.M., Omil F. Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation–flocculation and flotation. *Bioresource Technology*. 100, 2138–2146, 2009.
- Suárez-Ojeda M.E., Carrera J., Metcalfe I.S., Font J. Wet air oxidation (WAO) as a precursor to biological treatment of substituted phenols: refractory nature of the WAO intermediates. *Chemical Engineering Journal*. 144, 205–212, 2008.
- Szyguła A., Guibal E., Ariño Palacín M., Ruiz M., Sastre A. M. Removal of an Anionic Dye (Acid Blue 92) by Coagulation-Flocculation Using Chitosan. *Journal of Environmental Management*. 90 (10), 2979-2986, 2009.
- Tabares L.C. Control and optimization of an SBR for nitrogen removal: from model calibration to plant operation. Universitat de Girona. Tesis Doctoral. 231 páginas, 2006.
- Teh C.Y., Budiman P.M., Shak K.P.Y., Wu T.Y. Recent Advancement of Coagulation–Flocculation and Its Application in Wastewater Treatment. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 55 (16), 4363-4389, 2016.
- Teh C.Y., Wu T.Y., Juan J.C. Potential use of rice starch in coagulation–flocculation process of agro-industrial wastewater: Treatment performance and flocs characterization. *Ecological Engineering*. 71, 509–519, 2014.
- Teixeira P., Oliveira R. Denitrification in a closed rotating biological contactor: effect of disk submergence. *Process Biochemistry*. 37, 345–349, 2001.
- Tekin H., Bilkay O., Ataberk S.S., Balta T.H., Ceribasi I.H., Sanin F.D., Dilek F.B., Yetis U. Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater. *Journal of Hazardous Materials B*. 136, 258–265, 2006.

- Teng T.T., Wong S.S., Low L.W. The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection: Chapter 10 – Coagulation–Flocculation Method for the Treatment of Pulp and Paper Mill Wastewater. Páginas 239–259, 2014.
- Torres L.G., Jaimes J., Mijaylova P., Ramírez E., Jiménez B. Coagulation-flocculation pretreatment of high-load chemical-pharmaceutical industry wastewater: mixing aspects. *Water Science and Technology*. 36 (2-3), 255–262, 1997.
- Torrijos M., Vuitton V., Moletta R. The SBR process: an efficient and economic solution for the treatment of wastewater at small cheesemaking dairies in the Jura mountains. *Water Science Technology*. 43(3), 373-380, 2001.
- Tzoupanos N.D., Zouboulis A.I.. Preparation, characterisation and application of novel composite coagulants for surface water treatment. *Water Research*. 45, 3614-3626, 2011.
- USEPA. Wastewater Technology Fact Sheet: Sequencing Batch Reactors. Office of Water (Washington D.C.). 1999.
- Verdier A.J., Lacy W.J., Pawlowski L. Chemistry for Protection of the Environment. Elsevier. 624 páginas, 2000.
- Verma N.K. Environmental Management in pharmaceutical industry and Charter on corporate responsibility for environmental protection. Awareness Programme on Environment and Hazard Management in pharmaceutical and bulk drug industry at Ankaleshwar. 2011.
- Vilar V.J.P., Moreira F.C., Ferreira A.C.C., Sousa M.A., Gonçalves C., Alpendurada M.F., Boaventura R.A.R. Biodegradability enhancement of pesticide-containing bio-treated wastewater using a solar photo-Fenton treatment step followed by a biological oxidation. *Water Research*. 46, 4599-4613, 2012.

- Villota N., Lomas J.M., Camarero L.M. Study of the paracetamol degradation pathway that generates color and turbidity in oxidized wastewaters by photo-Fenton technology. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 329, 113–119, 2016.
- Vogelpohl A., Kim S.M. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Journal of Industrial Engineering Chemistry*. 10 (1), 33-40, 2004.
- Von Sperling M. Wastewater characteristics, treatment and disposal. Volumen 1. IWA Publishing (Reino Unido). 304 páginas, 2007.
- Walling C., Goosen A. Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of the organic substrates. *Journal of the American Chemical Society*. 95, 2897-2991, 1973.
- Walling C.H. Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*. 8, 125-131, 1975.
- Wang C., Alpatova A., McPhedran K.N., El-Din M.G. Coagulation/flocculation process with polyaluminum chloride for the remediation of oil sands process-affected water: Performance and mechanism study. *Journal of Environmental Management*. 160, 254-262, 2015.
- Wang D., Sun W., Xu Y., Tang H., Gregory J. Speciation stability of inorganic polymer flocculant-PACl. *Colloids and Surfaces A*. 243, 1–10, 2004.
- Wang L.K., Hung Y.T., Lo H.H., Yapijakis C. Waste Treatment in the Process Industries. CRC Press. 648 páginas, 2005.
- Wang N., Zheng T., Zhang G., Wang P. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 4, 762–787, 2016.

- Wang X., Zhu N., Yin B. Preparation of sludge-based activated carbon and its application in dye wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*. 153, 22–27, 2008.
- Wang Y., Tang H. Modified inorganic polymer flocculant-PFSi: its preparation, characterisation and coagulation behaviour. *Water Research*. 35, 3418–3428, 2001.
- Wang Z. Current wastewater sludge treatment situation in Shanghai, Beijing, Chongqing. Halmstad University, School of Business and Engineering Program of Applied Environmental Science. Master thesis, 33 páginas, 2011.
- Water Environment Federation (WEF). *Operation of Municipal Wastewater Treatment Plants: Volume 1. Management and Support Systems*. WEFPRESS (6ª edición). 1296 páginas, 2007.
- Wei J.C., Gao B.Y., Yue Q.Y., Wang Y., Lu L. Performance and mechanism of polyferric-quaternary ammonium salt composite flocculants in treating high organic matter and high alkalinity surface water. *Journal of Hazardous Materials*. 165 (1-3), 789-795, 2009.
- Wei N., Zhang Z., Liu D., Wu Y., Wang J., Wang Q. Coagulation behavior of polyaluminum chloride: Effects of pH and coagulant dosage. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 23, 1041–1046, 2015.
- Wilderer P.A., Irvine R.L., Goronszy M.C. *Sequencing Batch Reactor Technology*. IWA Publishing. 76 páginas, 2001.
- Williams S.E. Reconsidering rotating biological contactors as an option for municipal wastewater treatment. *Williams and Works, Inc.* 1-8, 2011.
- World Bank Group. *Environmental, Health, and Safety Guidelines for Pesticide Manufacturing, Formulation, and Packaging*. International Finance Corporation. 2007.

- Wu D.L., Wang W., Guo Q.W., Shen Y.H. Combined Fenton–SBR process for bamboo industry wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*. 214 (1), 278–284, 2013.
- Wu L., Zhang X., Liu D., Peng H., Long T. Activated Carbons Derived from Livestock Sewage Sludge and Their Absorption Ability for the Livestock Sewage. *IERI Procedia*. 9, 33–42, 2014.
- Wun Jern N.G. *Industrial Wastewater Treatment*. Imperial College Press. Londres. 164 páginas, 2006.
- Xing Z.P., Sun D.Z. Treatment of antibiotic fermentation wastewater by combined polyferric sulfate coagulation, Fenton and sedimentation process. *Journal of Hazardous Materials*. 168, 1264–1268, 2009.
- Xu H.Y., Prasad M., Liu Y. Schorl: A novel catalyst in mineral-catalyzed Fenton-like system for dyeing wastewater discoloration. *Journal of Hazardous Materials*. 165, 1186–1192, 2009.
- Xu X., Cheng Y., Zhang T., Ji F., Xu X. Treatment of pharmaceutical wastewater using interior microelectrolysis/ Fenton oxidation-coagulation and biological degradation. *Chemosphere*. 152, 23-30, 2016.
- Xu Z., Nakhla G., Patel J. Characterization and modeling of nutrient-deficient tomato-processing wastewater treatment using an anaerobic/aerobic system. *Chemosphere*. 65, 1171–1181, 2006.
- Yan P., Qin R.C., Guo J.S., Yu Q., Li Z., Chen Y.P., Shen Y., Fang F. Net -Zero-Energy Model for Sustainable Wastewater Treatment. *Environmental Science & Technology*. 51 (2), 1017-1023, 2017.
- Yang J. *Membrane biorreactor for wastewater treatment*. Bookboon.com. 125 páginas, 2013.

- Yang Z., Liu B., Gao B., Wang Y., Yue Q. Effects of Al species in polyaluminum silicate chloride (PASiC) on its coagulation performance in humic acid-kaolin synthetic water. *Separation and Purification Technology*. 111, 119–124, 2013.
- Yu P.H.F., Chua H., Fein J. Biological Treatment of Industrial Wastewater: Case Studies and Current Thoughts. *Handbook of food science, technology and engineering* 4. Taylor and Francis Group LLC. 145, 1-15, 2005.
- Yuan Y.L., Wen Y.Z., Li X.Y., Luo S.Z. Treatment of wastewater from dye manufacturing industry by coagulation. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*. 7 (II), 340-344, 2006.
- Zalakain G., Manterola G. Tratamiento de aguas. *Farmespaña Industrial*. Marzo/Abril, 60-63, 2011.
- Zahrim A. Y., Tizaoui C., Hilal N. Coagulation with Polymers for Nanofiltration Pre-Treatment of Highly Concentrated Dyes: A Review. *Desalination*. 266 (1-3), 1-16, 2011.
- Zapata A., Oller I., Sirtori C., Rodríguez A., Sánchez-Pérez J.A., López A., Mezcuca M., Malato S. Decontamination of industrial wastewater containing pesticides by combining large-scale homogeneous solar photocatalysis and biological treatment. *Chemical Engineering Journal*. 160, 447–456, 2010.
- Zazo J.A., Pliego G., Blasco S., Casas J.A., Rodriguez J.J. Intensification of the Fenton Process by Increasing the Temperature. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 50 (2), 866–870, 2011.
- Zeng P., Du J., Song Y., Liu Y., Liu R., Zhang P., Xiao S. Efficiency comparison for treatment of amantadine pharmaceutical wastewater by Fenton, ultrasonic, and Fenton/ultrasonic processes. *Environmental Earth Sciences*. 73 (9), 4979-4987, 2015.

- Zhang J., Li J., Thring R., Liu L. Application of ultrasound and Fenton's reaction process for the treatment of oily sludge. *Procedia Environmental Sciences*. 18, 686-693, 2013.
- Zheng Y., Gong Z., Liu L., Chen B. Comparisons of species and coagulation effects of PFS solution and solid PFS from pyrite cinders. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 12 (5), 983-986, 2002.
- Zhou G., Guo J., Zhou G., Wan X., Shi H. Photodegradation of Orange II using waste paper sludge-derived heterogeneous catalyst in the presence of oxalate under ultraviolet light emitting diode irradiation. *Journal of Environmental Sciences*. 47, 63–70, 2016.
- Zhou K., Xu M., Dai J., Cao H. The microfauna communities and operational monitoring of an activated sludge plant in China. *European Journal of Protistology*. 42, 291–295, 2006.
- Zhu G., Zheng H., Chen W., Fan W., Zhang P., Tshukudu T. Preparation of a composite coagulant: Polymeric aluminum ferric sulfate (PAFS) for wastewater treatment. *Desalination*. 285, 315–323, 2012.
- Zhu G., Zheng H., Zhang Z., Tshukudu T., Zhang P., Ziang S. Characterization and coagulation–flocculation behaviour of polymeric aluminium ferric sulphate (PAFS). *Chemical Engineering Journal*. 178, 50–59, 2011.
- Zou J., Dai Y., Wang X., Ren Z., Tian C., Pan K., Li S., Abuobeidah M., Fu H. Structure and adsorption properties of sewage sludge-derived carbon with removal of inorganic impurities and high porosity. *Bioresource Technology*. 142, 209–217, 2013.
- Zou J., Zhu H., Wang F., Sui H., Fan J. Preparation of a new inorganic–organic composite flocculant used in solid–liquid separation for waste drilling fluid. *Chemical Engineering Journal*. 171, 350–356, 2011.

- Zouboulis A.I., Moussas P.A. Polyferric silicate sulphate (PFSiS): preparation, characterisation and coagulation behaviour. *Desalination*. 224, 307–316, 2008.
- Zouboulis A.I., Tzoupanos N.D. Polyaluminium silicate chloride - a systematic study for the preparation and application of an efficient coagulant for water or wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*. 162(2-3), 1379-1389, 2009.





