

UNIVERSIDAD DE GRANADA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA CIVIL



**PROCESOS FÍSICO-QUÍMICOS DE OXIDACIONES
AVANZADAS ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$; $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$; $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) Y LA
MEJORA CON UN SISTEMA DE COAGULACIÓN-
FLOCULACIÓN PREVIO, EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS
RESIDUALES PARA LA ELIMINACIÓN DE COLORANTES**

TESIS DOCTORAL

PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE DOCTOR POR LA
UNIVERSIDAD DE GRANADA

CRISTINA LÓPEZ LÓPEZ

DIRECTOR:

JOSÉ MANUEL POYATOS CAPILLA

GRANADA, 2016

Editor: Universidad de Granada. Tesis Doctorales
Autora: Cristina López López
ISBN: 978-84-9125-782-0
URI: <http://hdl.handle.net/10481/43510>

La doctoranda Cristina López López y el director de la tesis, Dr. José Manuel Poyatos Capilla, garantizamos, al firmar esta tesis doctoral, que el trabajo ha sido realizado por la doctoranda bajo la dirección del director de la tesis y hasta donde nuestro conocimiento alcanza, en la realización del trabajo, se han respetado los derechos de otros autores a ser citados, cuando se han utilizado sus resultados o publicaciones.

Director de la Tesis:



Fdo.: Dr. José Manuel Poyatos Capilla

Doctorando:



Fdo.: Cristina López López

AGRADECIMIENTOS

Es difícil recopilar en pocas palabras todo lo agradecida que estoy a las personas que a lo largo de estos años han estado apoyándome y ayudándome a realizar mi trabajo de investigación, sin ellos hubiese sido mucho más difícil llevarlo a cabo.

En primer lugar, mi agradecimiento es para D. José Manuel Poyatos Capilla, mi director de tesis, el que me ha guiado y ayudado desde el día que empecé en el laboratorio de Ingeniería Civil de la E.T.S.I. de Caminos, Canales y Puertos de la Universidad de Granada y el que siempre ha tenido palabras de ánimo y agradecimiento hacia mí y mi trabajo.

Tengo que hacer mención a una persona muy especial, María Victoria Martínez Toledo, para mí “Mavi”, la cual me inculcó positividad y me dijo en muchas ocasiones lo mucho que valía. Me acuerdo cuando por primera vez me acerqué después de una clase de Microbiología y le dije que si podía hacer el proyecto fin de carrera con ella, que esa era la “ilusión de mi vida” y a partir de ahí surgió la amistad que nos unía. Mavi espero que desde donde estés hayas podido disfrutar de la tesis que hoy presento. Gracias por todo.

También debo dedicar unas palabras de agradecimiento a D. Ernesto Hontoria García porque siempre ha estado pendiente de mi trabajo y se ha preocupado de que aprendiera todo lo posible durante el tiempo que he estado allí y a D. Jesús González López porque desde que empecé en el Instituto del Agua con mi proyecto final de carrera me he sentido arropada con su ayuda constante.

Como no, acordarme de todos los buenos momentos vividos, de los agobios, de las risas a carcajadas, de nuestras conversaciones mientras trabajábamos, de mis compañeros en el laboratorio de Ingeniería Civil de la E.T.S.I. de Caminos, Canales y Puertos de la UGR, que lo hicieron posible. Tampoco me olvido de mis compañeros del laboratorio de Microbiología del Instituto del Agua los cuales siempre han estado ahí cuando los he necesitado y me han prestado una mano cuando se lo he pedido. Gracias a todos por estar siempre ahí. Y, por supuesto, de mis compañeros de despacho, esta aventura no hubiese sido ni posible ni lo mismo sin vosotros.

Y mi más sincero agradecimiento, a lo más importante en mi vida, mi familia. Nunca estaré lo suficientemente agradecida a mis padres por todo lo que han hecho para que yo

haya llegado hasta donde estoy el día de hoy, sus consejos, sus palabras de ánimo y su cariño incondicional. Sinceramente sin ellos no estaría hoy aquí.



ÍNDICE

ÍNDICE.....	1
RESUMEN	1
ABSTRACT	5
ABREVIATURAS	7
1 INTRODUCCIÓN Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	9
1.1 Problemática de las Aguas Residuales Urbanas e Industriales.....	9
1.2 Agua Industrial Textil y sus Efectos en el Medio Ambiente	11
1.2.1 Biodegradabilidad del Agua	14
1.2.2 Turbidez.....	15
1.3 Legislación.....	16
1.4 Procesos de Oxidación Avanzada Aplicados al Tratamiento de Aguas Residuales de la Industrial Textil	21
1.4.1 Proceso de Oxidación Avanzada: H ₂ O ₂ /UV.....	24
1.4.2 Proceso de Oxidación Avanzada: foto-Fenton	25
1.4.3 Proceso de Oxidación Avanzada: Fotocatálisis Heterogénea (TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV)	26
1.5 Proceso de Coagulación-Floculación para el Tratamiento de Aguas Residuales Industriales	27
2 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN	31
2.1 Objetivo Principal	31
2.2 Objetivos Secundarios	31
3 PLAN DE TRABAJO	33
4 MATERIAL Y MÉTODOS	35
4.1 Planta Experimental.....	35
4.1.1 Procesos de Oxidación Avanzada	35



4.1.2	Coagulación-Floculación/Procesos de Oxidación Avanzada	36
4.2	Métodos Analíticos	36
4.2.1	Determinaciones Físicas y Químicas.....	36
4.2.2	Análisis Estadístico	38
4.3	Modelos Cinéticos Propuestos.....	38
5	CAPÍTULO 1: Proceso de Oxidación Avanzada H ₂ O ₂ /UV para el Estudio del Tratamiento de Agua Residual Industrial Contaminada con Phthalo Blue.....	41
5.1	Introducción	43
5.2	Material y Métodos	43
5.2.1	Preparación Agua Sintética	43
5.2.2	Procedimiento Experimental	44
5.2.3	Modelos Cinéticos	44
5.3	Resultados y Discusión.....	44
5.3.1	Efecto de H ₂ O ₂ /UV en la Eliminación de DQO.....	45
5.3.2	Efecto de H ₂ O ₂ /UV en la Eliminación de Color.....	47
5.3.3	Análisis Estadístico	48
5.3.4	Modelos Cinéticos	50
5.4	Conclusiones del Capítulo 1	52
6	CAPÍTULO 2: Procesos de Oxidación Avanzada (H ₂ O ₂ /UV, foto-Fenton y TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV) para el Tratamiento de Agua Residual Textil e Influencia del Proceso en la Toxicidad del Efluente.....	55
6.1	Introducción	57
6.2	Material y Métodos	58
6.2.1	Preparación del Agua Sintética	58
6.2.2	Procedimiento Experimental	58
6.2.3	Estudio de Toxicidad (Microtox)	59
6.2.4	Determinaciones Microbiológicas.....	59



6.3	Resultados y Discusión	60
6.3.1	Efecto Tóxico de H_2O_2 en los Procesos de H_2O_2/UV , foto-Fenton y Fotocatálisis Heterogénea ($TiO_2/H_2O_2/UV$)	60
6.3.2	Efecto de H_2O_2/UV , foto-Fenton y Fotocatálisis Heterogénea ($TiO_2/H_2O_2/UV$) en la Eliminación de COT	63
6.3.3	Efecto de H_2O_2/UV , foto-Fenton y Fotocatálisis Heterogénea ($TiO_2/H_2O_2/UV$) en la Eliminación de Color.	64
6.3.4	Análisis Estadístico	65
6.4	Conclusiones del Capítulo 2	70
7	CAPÍTULO 3: Procesos de Oxidación Avanzada (H_2O_2/UV , foto-Fenton y $TiO_2/H_2O_2/UV$) para el Tratamiento de Agua Residual Urbana Real Contaminada con Tinte Industrial y Modelización Cinética de la Eliminación de Materia Orgánica	71
7.1	Introducción	73
7.2	Material y Métodos	73
7.2.1	Preparación del Agua Real	73
7.2.2	Procedimiento Experimental	73
7.2.3	Modelos Cinéticos	74
7.3	Resultados y Discusión	74
7.3.1	Efecto de H_2O_2/UV , foto-Fenton y Fotocatálisis Heterogénea ($TiO_2/H_2O_2/UV$) en la Eliminación de Color	74
7.3.2	Efecto de H_2O_2/UV , foto-Fenton y Fotocatálisis Heterogénea ($TiO_2/H_2O_2/UV$) en la Eliminación de COT	76
7.4	Conclusiones del Capítulo 3	84
8	CAPÍTULO 4: Influencia de un Proceso de Coagulación-Floculación como Tratamiento Previo de un Proceso de Oxidación Avanzada. Efecto de la Turbidez	85
8.1	Introducción	87
8.2	Material y Métodos	88
8.2.1	Preparación del Agua Real	88
8.2.2	Procedimiento Experimental	88



8.2.3	Análisis Cinético	89
8.3	Resultados y Discusión	89
8.3.1	Efectos de Coagulación-Floculación como Tratamiento Previo en la Eliminación de Color, Turbidez y COT	89
8.4	Conclusiones del Capítulo 4	96
9	DISCUSIÓN GENERAL	97
9.1	Efecto de las Variables Operacionales en el Comportamiento de los Procesos de Oxidación Avanzada.....	97
9.1.1	Efecto de la Concentración de H ₂ O ₂ en los Procesos de Oxidación Avanzada en la Eliminación de Color	97
9.1.2	Efecto del Tiempo de Reacción en los Procesos de Oxidación Avanzada en la Eliminación de Color	103
9.1.3	Efecto de la Concentración de H ₂ O ₂ en los Procesos de Oxidación Avanzada en la Eliminación de Materia Orgánica	113
9.1.4	Efecto del Tiempo de Reacción en los Procesos de Oxidación Avanzada en la Eliminación de Materia Orgánica	118
9.2	Modelado Cinético de la Eliminación de Materia Orgánica en los Procesos de Oxidación Avanzada.....	133
10	CONCLUSIONES.....	153
10.1	Conclusiones de la Investigación	153
10.2	Conclusiones de Aplicación	156
12	Líneas Futuras de Investigación	159
13	BIBLIOGRAFÍA	161
14	APORTACIONES CIENTÍFICAS	181
14.1	Artículos de Investigación.....	181
14.1.1	Artículos de Investigación Derivados de la Presente Tesis.....	181
14.1.2	Publicación y Colaboraciones en otras Líneas de Investigación.....	181
14.2	Contribuciones a Congresos.....	182



ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1 Diagrama del Fotorreactor utilizado para los Procesos de Oxidación Avanzada con UV como fuente de energía 35
- Figura 2 Diagrama de la Planta Piloto utilizada en estado no estacionario para a) la CF y b) los tres Procesos de Oxidación Avanzada estudiados (H_2O_2/UV , foto-Fenton y $TiO_2/H_2O_2/UV$)..... 36
- Figura 3 Porcentaje de eliminación de DQO a lo largo del tiempo bajo las cinco concentraciones de H_2O_2 : 0,25 (\diamond), 0,5 (\square), 1 (Δ), 2 (X) y 5 (\circ) g/L y los tres pH diferentes: a) 3, b) 7 y c) 11..... 45
- Figura 4 Porcentaje de eliminación de color a lo largo del tiempo bajo las cinco concentraciones de H_2O_2 : 0,25 (\diamond), 0,5 (\square), 1 (Δ), 2 (X) y 5 (\circ) g/L y los tres pH diferentes: a) 3, b) 7 y c) 11..... 49
- Figura 5 Eliminación de DQO (mgO_2/L) de los modelos de primer orden, pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden a pH 3 (a, d y g, respectivamente), pH 7 (b, e y h, respectivamente) y pH 11 (c, f e i, respectivamente) y a las diferentes concentraciones de H_2O_2 para los valores Empíricos y del Modelo: 0,25 (\diamond), 0,5 (\square), 1 (Δ), 2 (X) y 5 (\circ) g/L y 0,25 (— · —), 0,5 (— · — · —), 1 (— · — · — · —), 2 (— · — · — · — · —) y 5 (— · — · — · — · — · —) g/L, respectivamente. 51
- Figura 6 Valores de toxicidad (%) para los Procesos de Oxidación Avanzada H_2O_2/UV , foto-Fenton y $TiO_2/H_2O_2/UV$: influente sin color (X), influente coloreado sin catalizador (H_2O_2/UV) (\diamond), influente coloreado con Fe^{2+} (\square), influente coloreado con TiO_2 (Δ)..... 61
- Figura 7 Efecto de la concentración de Fe^{2+} en los valores de toxicidad en el agua residual: 0 minutos con Fe^{2+} (+), 60 minutos Fe^{2+} (\blacklozenge), 120 minutos Fe^{2+} (\bullet), 0 minutos con H_2O_2/UV (x), 60 minutos con H_2O_2/UV (\diamond), 120 minutos con H_2O_2/UV (\circ)..... 62
- Figura 8 Efecto de la concentración de TiO_2 en los valores de toxicidad en el agua residual: 0 minutos con TiO_2 (+), 60 minutos TiO_2 (\blacklozenge), 120 minutos TiO_2 (\bullet), 0 minutos con H_2O_2/UV (x), 60 minutos con H_2O_2/UV (\diamond), 120 minutos con H_2O_2/UV (\circ)..... 63
- Figura 9 Porcentaje de eliminación de COT a lo largo del tiempo bajo las diferentes concentraciones de H_2O_2 : sin H_2O_2 (\diamond), 0,25 (\square), 0,5 (Δ), 1 (x), 2 (-) y 5 (\circ) g/L para a) H_2O_2/UV , b) foto-Fenton, y c) fotocátalisis heterogénea ($TiO_2/H_2O_2/UV$)..... 66
- Figura 10 Porcentaje de eliminación de color a lo largo del tiempo bajo las diferentes concentraciones de H_2O_2 : sin H_2O_2 (\diamond), 0,25 (\square), 0,5 (Δ), 1 (x), 2 (-) y 5 (\circ) g/L para a) H_2O_2/UV , b) foto-Fenton, y c) fotocátalisis heterogénea ($TiO_2/H_2O_2/UV$)..... 67
- Figura 11 Porcentaje de eliminación de color a lo largo del tiempo bajo las diferentes concentraciones de H_2O_2 : 0,25 (\square), 0,5 (Δ), 1 (x), 2 (-) y 5 (\circ) g/L para a) H_2O_2/UV , b) foto-Fenton, y c) fotocátalisis heterogénea ($TiO_2/H_2O_2/UV$)..... 75



Figura 12 Porcentaje de eliminación de COT a lo largo del tiempo bajo las diferentes concentraciones de H_2O_2 : 0,25 (\square), 0,5 (Δ), 1 (\times), 2 (-) y 5 (\circ) g/L para a) H_2O_2/UV , b) foto-Fenton, y c) fotocatalisis heterogénea ($TiO_2/H_2O_2/UV$)..... 79

Figura 13 Eliminación de COT del proceso H_2O_2/UV con 0,25 g/L (a), 0,5 g/L (d), 1 g/L (g), 2 g/L (j) y 5 g/L (m), del proceso foto-Fenton con 0,25 g/L (b), 0,5 g/L (e), 1 g/L (h), 2 g/L (k) y 5 g/L (n) y del proceso $TiO_2/H_2O_2/UV$ con 0,25 g/L (c), 0,5 g/L (f), 1 g/L (i), 2 g/L (l) y 5 g/L (o) a los diferentes valores empíricos y modelados: valores empíricos (\diamond), Orden Zero (—), Primer Orden (.....), Segundo Orden (- - - -), Tercer Orden (- · · · -), Pseudo-primer Orden (- · · -), Pseudo-segundo Orden (-----), Ecuación de Elovich (- - -). 81

Figura 14 Relación de COT_t/COT_0 para: H_2O_2/UV (\diamond), foto-Fenton (\square) y fotocatalisis heterogénea ($TiO_2/H_2O_2/UV$) (Δ) con sus datos del modelo (-----), (- - - -) y (.....), respectivamente, para los diferentes coagulantes-floculantes: SICOAG C-21 (a), FLOCUSOL-CM/1 (b), FLOCUSOL-PA/18 (c), SIFLOC C 40 L PLUS (d) y SIFLOC C-30 (e)..... 94

Figura 15 Efecto de la eliminación de turbidez en la Coagulación-Floculación para cada Proceso de Oxidación Avanzada (H_2O_2/UV , foto-Fenton y $TiO_2/H_2O_2/UV$)..... 95

Figura 16 Diferencia en la eliminación de color (Δ) para el proceso H_2O_2/UV entre (a) las aguas sintéticas con Phthalo Blue (\diamond) y Tinte Industrial (\square); (b) el agua sintética (\diamond) y agua real (\square) con Tinte Industrial para las diferentes concentraciones de H_2O_2 99

Figura 17 Diferencia en la eliminación de color (Δ) para el proceso foto-Fenton entre el agua sintética (\diamond) y agua real (\square) con Tinte Industrial para las diferentes concentraciones de H_2O_2 101

Figura 18 Diferencia en la eliminación de color (Δ) para la fotocatalisis heterogénea ($TiO_2/H_2O_2/UV$) entre el agua sintética (\diamond) y agua real (\square) con Tinte Industrial para las diferentes concentraciones de H_2O_2 102

Figura 19 Porcentaje de eliminación de color para el Proceso de Oxidación Avanzada H_2O_2/UV a lo largo del tiempo: agua sintética con Phthalo Blue (\diamond), agua sintética con tinte industrial (\square), agua real con tinte industrial (Δ), CF (SICOAG C-21)- H_2O_2/UV (1) (X), CF (FLOCUSOL-PA/18)- H_2O_2/UV (2) (*), CF (FLOCUSOL-CM/1)- H_2O_2/UV (3) (\circ), CF (SIFLOC C 40 L PLUS)- H_2O_2/UV (4) (+) y CF (SIFLOC C-30)- H_2O_2/UV (5) (-) para las cinco concentraciones de H_2O_2 : 0,25 (a), 0,5 (b), 1 (c), 2 (d) y 5 (e) g/L. 104

Figura 20 Porcentaje de eliminación de color para el Proceso de Oxidación Avanzada foto-Fenton a lo largo del tiempo: agua sintética con tinte industrial (\square), agua real con tinte industrial (Δ), CF (SICOAG C-21)-foto-Fenton (1) (X), CF (FLOCUSOL-PA/18)-foto-Fenton (2) (*), CF (FLOCUSOL-CM/1)-foto-Fenton (3) (\circ), CF (SIFLOC C 40 L PLUS)-foto-Fenton (4) (+) y CF (SIFLOC C-30)-foto-Fenton (5) (-). 107



Figura 21 Porcentaje de eliminación de color para el Proceso de Oxidación Avanzada fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) a lo largo del tiempo: agua sintética con tinte industrial (\square), agua real con tinte industrial (Δ), CF (SICOAG C-21)-fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) (1) (\otimes), CF (FLOCUSOL-PA/18)-fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) (2) (\circ), CF (FLOCUSOL-CM/1)-fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) (3) (\circ), CF (SIFLOC C 40 L PLUS)-fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) (4) (+) y CF (SIFLOC C-30)-fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) (5) (-)..... 110

Figura 22 Porcentaje de eliminación de COT para el Proceso de Oxidación Avanzada $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ a lo largo del tiempo: agua sintética con Phthalo Blue (\diamond), agua sintética con tinte industrial (\square), agua real con tinte industrial (Δ), CF (SICOAG C-21)- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (1) (X), CF (FLOCUSOL-PA/18)- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (2) (*), CF (FLOCUSOL-CM/1)- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (3) (\circ), CF (SIFLOC C 40 L PLUS)- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (4) (+) y CF (SIFLOC C-30)- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (5) (-) para las cinco concentraciones de H_2O_2 : 0,25 (a), 0,5 (b), 1 (c), 2 (d) y 5 (e) g/L. 120

Figura 23 Porcentaje de eliminación de COT para el Proceso de Oxidación Avanzada foto-Fenton a lo largo del tiempo: agua sintética con tinte industrial (\square), agua real con tinte industrial (Δ), CF (SICOAG C-21)-foto-Fenton (1) (X), CF (FLOCUSOL-PA/18)-foto-Fenton (2) (*), CF (FLOCUSOL-CM/1)-foto-Fenton (3) (\circ), CF (SIFLOC C 40 L PLUS)-foto-Fenton (4) (+) y CF (SIFLOC C-30)-foto-Fenton (5) (-). 124

Figura 24 Porcentaje de eliminación de COT para el Proceso de Oxidación Avanzada fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) a lo largo del tiempo: agua sintética con tinte industrial (\square), agua real con tinte industrial (Δ), CF (SICOAG C-21)-fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) (1) (X), CF (FLOCUSOL-PA/18)-fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) (2) (*), CF (FLOCUSOL-CM/1)-fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) (3) (\circ), CF (SIFLOC C 40 L PLUS)-fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) (4) (+) y CF (SIFLOC C-30)-fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) (5) (-)..... 125

Figura 25 Influencia de la concentración de H_2O_2 en la eliminación de COT para el agua sintética (\square), agua real (\diamond)..... 127

Figura 26 Relación de C_t/C_0 para el POA $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ para cada concentración de H_2O_2 : 0,25 (a), 0,5 (b), 1 (c), 2 (d) y 5 (e) g/L para cada tipo de agua utilizada: agua sintética con Phthalo Blue (-----), agua sintética con tinte industrial (—), agua real con tinte industrial (.....) y agua pre-tratada con CF antes del POA: experimento 1 (SICOAG C-21) (—), experimento 2 (FLOCUSOL-PA/18) (- · -), experimento 3 (FLOCUSOL-CM/1) (- · -), experimento 4 (SIFLOC C 40 L PLUS) (- · -) y experimento 5 (SIFLOC C-30) (- · -). 135

Figura 27 Relación de C_t/C_0 para el POA foto-Fenton para cada concentración de H_2O_2 : 0,25 (a), 0,5 (b), 1 (c), 2 (d) y 5 (e) g/L para cada tipo de agua utilizada: agua sintética con tinte industrial (-----), agua real con tinte industrial (—) y agua pretratada con CF antes del POA: experimento 1 (SICOAG C-21) (.....), experimento 2



(FLOCUSOL-PA/18) (—), experimento 3 (FLOCUSOL-CM/1) (— · —), experimento 4 (SIFLOC C 40 L PLUS) (— · —) y experimento 5 (SIFLOC C-30) (— · — · —). 137

Figura 28 Relación de C_t/C_0 para la fotocatalisis heterogénea ($TiO_2/H_2O_2/UV$) para cada concentración de H_2O_2 : 0,25 (a), 0,5 (b), 1 (c), 2 (d) y 5 (e) g/L para cada tipo de agua utilizada: agua sintética con tinte industrial (-----), agua real con tinte industrial (—) y agua pretratada con CF antes del POA: experimento 1 (SICOAG C-21) (.....), experimento 2 (FLOCUSOL-PA/18) (—), experimento 3 (FLOCUSOL-CM/1) (— · —), experimento 4 (SIFLOC C 40 L PLUS) (— · —) y experimento 5 (SIFLOC C-30) (— · — · —)..... 138

Figura 29 Relación de C_t/C_0 para el Proceso de Oxidación Avanzada H_2O_2/UV para cada concentración de H_2O_2 : 0,25, 0,5, 1, 2 y 5 g/L y para cada tipo de agua utilizada: agua sintética con Phthalo Blue (a), agua sintética con tinte industrial (b), agua real con tinte industrial (c). 142

Figura 30 Relación de C_t/C_0 para el POA foto-Fenton para cada concentración de H_2O_2 : 0,25, 0,5, 1, 2 y 5 g/L y para cada tipo de agua utilizada: agua sintética con tinte industrial (a), agua real con tinte industrial (b) 144

Figura 31 Relación de C_t/C_0 para la fotocatalisis heterogénea ($TiO_2/H_2O_2/UV$) para cada concentración de H_2O_2 : 0,25, 0,5, 1, 2 y 5 g/L para cada tipo de agua utilizada: agua sintética con tinte industrial (a), agua real con tinte industrial (b). 145

Figura 32 Relación de C_t/C_0 del agua con tratamiento de Coagulación-Floculación previo a los Procesos de Oxidación Avanzada: H_2O_2/UV (a), foto-Fenton (b) y $TiO_2/H_2O_2/UV$ (c) para los diferentes coagulantes-floculantes: exp. 1 (SICOAG C-21), exp. 2 (FLOCUSOL-PA/18), exp. 3 (FLOCUSOL-CM/1), exp. 4 (SIFLOC C 40 L PLUS) y exp. 5 (SIFLOC C-30)..... 147



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Usos y prohibiciones establecidos por el RD 1620/2007.....	20
Tabla 2 Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada. Abreviaciones usadas: O ₃ ozonización, H ₂ O ₂ peróxido de hidrógeno, UV ultravioleta, US energía con ultrasonidos, Fe ²⁺ ion ferroso. (Modificado de Poyatos et al., 2010).....	23
Tabla 3 Cronograma de las actividades del plan de trabajo	34
Tabla 4 Ecuaciones cinéticas aplicadas	39
Tabla 5 Constantes cinéticas de los modelos	52
Tabla 6 Valores medios, mínimos y máximos de la tasa de eliminación de COT (a) y tasa de eliminación de color (b) y como superíndices los subconjuntos homogéneos HDS de Tukey hechos en el test de ANOVA en relación a la concentración de H ₂ O ₂ independientemente del tiempo.....	68
Tabla 7 Valores medios, mínimos y máximos de la tasa de eliminación de COT (a) y de la tasa de eliminación de color (b) y como superíndices los subconjuntos homogéneos HDS de Tukey hechos en el test de ANOVA en relación al tiempo independientemente de la concentración de H ₂ O ₂	69
Tabla 8 Tasas de correlación de los datos empíricos y teóricos de los siete modelos cinéticos para cada Proceso de Oxidación Avanzada.....	80
Tabla 9 Constantes cinéticas de los modelos utilizados en el tratamiento de agua residual urbana real contaminada con tinte industrial	82
Tabla 10 Eliminaciones (%) de color, turbidez y COT obtenidas con los cinco coagulantes-floculantes usados antes de introducir el efluente en el Proceso de Oxidación Avanzada.....	90
Tabla 11 Eliminaciones (%) de color, turbidez y COT obtenidos en los Procesos de Oxidación Avanzada H ₂ O ₂ /UV, foto-Fenton y fotocátalisis heterogénea (TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV) usando como influente el agua residual tratada previamente con los cinco coagulantes-floculantes estudiados.....	91
Tabla 12 Parámetros cinéticos del modelo pseudo-primer orden para cada Procesos de Oxidación Avanzada y coagulante	93
Tabla 13 Eliminación total (%) de color, turbidez y COT del efluente bruto tras la Coagulación-Floculación y Proceso de Oxidación Avanzada.....	98
Tabla 14 Diferencia en la eliminación de color para el proceso H ₂ O ₂ /UV entre el agua real con Tinte Industrial con y sin tratamiento previo al Proceso de Oxidación Avanzada para la concentración de 5 g/L de H ₂ O ₂	100



Tabla 15 Diferencia en la eliminación de color para el proceso Foto-Fenton entre el agua real con Tinte Industrial con y sin tratamiento previo al Proceso de Oxidación Avanzada para la concentración de 5 g/L de H ₂ O ₂	101
Tabla 16 Diferencia en la eliminación de color para la fotocatalisis heterogénea (TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV) entre el agua real con Tinte Industrial con y sin tratamiento previo al Proceso de Oxidación Avanzada para la concentración de 5 g/L de H ₂ O ₂	102
Tabla 17 Valores de eliminación de Color (%) de todos los experimentos presentados en la investigación para los procesos (a) H ₂ O ₂ /UV, (b) foto-Fenton y (c) fotocatalisis heterogénea (TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV)	129
Tabla 18 Valores de eliminación de materia orgánica (%) de todos los experimentos presentados en la investigación para los procesos (a) H ₂ O ₂ /UV, (b) foto-Fenton y (c) fotocatalisis heterogénea (TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV).....	130
Tabla 19 Valores de eliminación absolutos de Color de todos los experimentos presentados en la investigación para los procesos (a) H ₂ O ₂ /UV, (b) foto-Fenton y (c) fotocatalisis heterogénea (TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV).....	131
Tabla 20 Valores de eliminación absolutos de materia orgánica de todos los experimentos presentados en la investigación para los procesos (a) H ₂ O ₂ /UV, (b) foto-Fenton y (c) fotocatalisis heterogénea (TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV)	132
Tabla 21 Constantes cinéticas de los modelos estudiados para cada tipo de agua y para cada una de las concentraciones de oxidante testadas.....	151



RESUMEN

El continuo aumento de la población y la industrialización supone un incremento de la problemática existente en relación a los vertidos de aguas contaminadas al medio natural sin un tratamiento adecuado e incluso, a veces, sin ningún tratamiento previo. En los últimos años, el uso de los recursos naturales ha aumentado en prácticamente todos los sectores industriales y concretamente en la industria textil. Este tipo de industria genera un agua residual compleja con alto contenido en materia orgánica e inorgánica, sólidos en suspensión, turbidez y color así como otros tipos de contaminantes, causando un gran impacto al medio ambiente; además se trata en muchas ocasiones de contaminantes difíciles de degradar con tratamientos tradicionales que resultan insuficientes para eliminar la elevada carga contaminante de este tipo de aguas por lo que se hace necesario el uso de sistemas avanzados capaces de eliminar estas sustancias recalcitrantes y/o tóxicas, de muy baja biodegradabilidad. Además, la legislación tiende cada vez a mayores requisitos en relación a la calidad de las aguas que se vierten.

Dentro de la industria textil se emplean diferentes tipos de colorantes y pigmentos sintéticos aunque los más usados y comercializados son los colorantes azo seguidos por las ftalocianinas, los cuales presentan resistencia a la biodegradación ya que poseen moléculas muy estables. Por ello, se ha estudiado la tecnología basada en los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs), que implica la transformación de los contaminantes orgánicos a especies menos complejas e incluso a su completa mineralización. En esta investigación se estudiaron tres POAs como son $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) y fotocátalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) para la eliminación de color y materia orgánica bajo cinco concentraciones diferentes de peróxido de hidrógeno (0,25, 0,5, 1, 2 y 5g/L). Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la eficiencia en este tipo de procesos, llegando a obtener una eliminación casi total del color en el caso del tinte industrial y superior al 94% en materia orgánica con la fotocátalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), siendo la concentración de peróxido de hidrógeno de 5 g/L con un tiempo de reacción de 2 h. Los resultados obtenidos con el pigmento Phthalo Blue (pigmento altamente recalcitrante) fueron en torno al 69% en eliminación de color y

Procesos físico-químicos de Oxidaciones Avanzadas ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$; $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$; $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) y la mejora con sistema de Coagulación-Floculación previo, en el tratamiento de aguas residuales para la eliminación de colorantes.



hasta un 86% en eliminación de materia orgánica utilizando el proceso de H_2O_2/UV sin catalizador, obteniendo así rendimientos muy superiores al de cualquier tratamiento biológico convencional de aguas residuales.

Uno de los aspectos fundamental en este tipo de procesos es la toxicidad del efluente debido a que en estos tratamientos se les adiciona reactivos para su mejor funcionamiento, pudiendo afectar a la calidad del agua en su vertido al medio y, por consiguiente, a su estado ecológico. Por ello, se estudió la toxicidad del H_2O_2 en las muestras de agua sintética con tinte industrial utilizando un bioensayo Microtox con *Vibrio fischeri*, esta bacteria es luminiscente siendo esta capacidad directamente proporcional a la respiración celular, por lo que un aumento en el estado toxico del agua provoca una disminución de la respiración celular y, por tanto, una pérdida de luminiscencia. Se ha observado que el uso de H_2O_2 en el tratamiento afecta a la ecología del sistema acuático, por lo cual siempre se recomendará trabajar con la mejor concentración que dé un rendimiento adecuado en eliminación de materia orgánica, el cual, según los datos analizados se sitúa por debajo de 1 g/L de oxidante.

Al tratarse de un proceso basado en la penetración de luz UV en el medio, la turbidez del influente puede convertirse en un factor limitante en el proceso, ya que un exceso de turbidez puede producir un apantallamiento reduciendo por tanto la eficiencia del POA en aquellos procesos que se necesita la UV como fuente de energía. Para la eliminación de esta turbidez en el influente antes de ser introducidas en los POAs, se analizó el efecto de un tratamiento previo como es la Coagulación-Floculación (CF), ya que. El uso de la CF permite eliminar un elevado porcentaje de turbidez del agua residual textil obteniendo eficiencias de hasta el 99% con el coagulante FLOCUSOL-PA/18 y permitiendo una mejora en la eficiencia del POA, que queda de manifiesto en la reducción del tiempo de reacción necesario para la descontaminación del influente en el proceso, lo que implica de forma directa un ahorro energético en el proceso, debido a la disminución del tiempo de exposición del agua a la luz UV así como del volumen necesario de reactor.

Para el diseño, dimensionamiento y posterior escalado de este tipo de procesos, los diferentes datos obtenidos fueron modelados en relación a la eliminación de materia



orgánica. Siete modelos cinéticos diferentes fueron ajustados lo que desveló que para todas las aguas estudiadas y los diferentes POAs, el modelo que mejor se ajusta a los datos empíricos obtenidos es el de Pseudo-primer Orden, presentando un valor medio de 0,965 en su coeficiente de correlación (R^2), por lo que se puede recomendar este modelo para una correcta interpretación de los mecanismos que intervienen en los POAs analizados en la presente investigación.





ABSTRACT

The continuous growth of the population and industrialization imply an increase of the problems related to the discharges of polluted water into the environment without a suitable treatment, or even, without any treatment. In the last years, the use of natural resources to industrial sectors has increased, especially in the textile industry. This industry generates a complex wastewater with high content of organic and inorganic matter, suspended solids, turbidity and color among other contaminants. This pollution causes a great impact on the environment, being very difficult to remove with conventional treatments, which are insufficient to remove the high pollution load of this type of water. Therefore, the use of a more intensive treatment capable of elimination for these recalcitrant and toxic substances with low biodegradability is required. Moreover, requirements about the quality of the water discharged are increasing.

Within the textile industry, there are different types of synthetic dyes and pigments but the most used are the azo dyes followed by phthalocyanines. These are resistant to biodegradation considering that phthalocyanines have molecules highly stables. In view of above, the technology based on Advanced Oxidation Processes (AOPs involves the transformation of organic contaminants in less complex species and even full mineralization. In this research, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) and heterogeneous photocatalysis ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) were studied for the removal of color and organic matter under five different concentrations of hydrogen peroxide (0.25, 0.5, 1, 2 and 5 g/L). The results obtained showed that the efficiency of these processes, nearby 100% of color removing and 94 % for organic matter degradation for industrial dye with heterogeneous photocatalysis ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) and 5 g/L of hydrogen peroxide. The results obtained with Phthalo Blue pigment (pigment highly recalcitrant), using $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ without any catalyst, were lower. With this AOP, color removal efficiencies around 69% and organic matter removal up to 86% were got, however, these rates are higher than any conventional biological wastewater treatment.

The toxicity caused by the reagents added in the AOPs can affect water quality in its discharge to the environment and their ecological status. Therefore, the toxicity of H_2O_2



in synthetic wastewater samples with an industrial dye using a *Vibrio fischeri* Microtox bioassay was quantified. The bacterium used is luminescent, being this capacity directly proportional to the cellular breathing, so, an increase in toxic status of water causes a decrease in cellular breathing and, as a result, a loss of luminescence. It has been observed that the use of H₂O₂ in the treatment affects the ecology of the aquatic system. According to data obtained, working with concentration lower than 1 g/L of oxidant is recommended.

A high turbidity in the effluent can produce a shield, reducing penetration of UV light in the sample and consequently a reduction in efficiency in AOPs because UV is the energy source required. The effect of pretreatment such as the Coagulation-Flocculation (CF) for the removal of turbidity in polluted water before the AOPs was analyzed. The use of the CF removes a higher percentage of turbidity of textile wastewater. Efficiencies up to 99% with the coagulant FLOCUSOL-PA/18 were obtained improving the efficiency of AOPs. This improvement is reflected in the reduction of reaction time necessary to the decontamination of the influent in the process. This one implies an energy save in the process, due to decreasing the exposure time of the water to UV light and a reduction of reactor volume.

In order to a correct scaling and design of the AOPs, modeling of the data obtained in relation to the removal of organic matter and color was studied. Seven different kinetic models were tested, which has revealed that independently of wastewater origin and AOPs used, the model that best fits to the empirical data is the pseudo-first order. This pseudo-order has an average value of 0.965 in the correlation coefficient (R^2), so, this model can be recommended for a correct interpretation of the mechanisms involved in the AOPs analyzed in this investigation.



ABREVIATURAS

POA(s)	Proceso(s) de Oxidación Avanzada
DBO	Demanda Biológica de Oxígeno
DQO	Demanda Química de Oxígeno
UV	Ultravioleta
SS	Sólidos en Suspensión
CF	Coagulación-Floculación
COT	Carbono Orgánico Total
CIT	Carbono Inorgánico Total
CT	Carbono Total
UTE	Unidades de Toxicidad
CE	Concentración efectiva





1 INTRODUCCIÓN Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1 Problemática de las Aguas Residuales Urbanas e Industriales

En el último siglo, el continuo aumento de población e industrialización ha supuesto la degradación de numerosos ecosistemas naturales como ríos y océanos en gran parte como consecuencia del vertido de aguas residuales urbanas e industriales inadecuadamente tratadas o incluso vertidas sin un tratamiento previo (Chan et al., 2009). Actualmente, se hace cada vez más necesario el tratamiento de aguas residuales hasta el punto de convertirse en una preocupación global, especialmente en zonas con una alta densidad de población donde el impacto sobre el entorno hace que sea necesario un tratamiento intensivo de las aguas que se vierten (Leiknes, 2009).

La legislación vigente exige unos mayores requisitos en relación a la calidad de las aguas de vertido siendo en muchos casos necesaria la rehabilitación o ampliación de las depuradoras existentes para lo cual es necesario el desarrollo de nuevas tecnologías y optimización de las existentes que permitan alcanzar unos mayores rendimientos en eliminación de contaminantes (Martín-Pascual, 2014).

Bajo el término de aguas residuales se agrupan habitualmente aguas de diversos orígenes que incluyen aguas urbanas formadas por las aguas domésticas así como aguas industriales y agropecuarias; toda esta masa de efluentes está más o menos diluida por las aguas de lavado de los servicios públicos, aunque cada vez son menos usadas y las aguas pluviales; además, pueden añadirse según el caso las aguas de origen industrial. Atendiéndose a su origen, el Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas define (RD Ley 11/1995):

- ✓ **Aguas residuales urbanas:** Las aguas residuales domésticas o la mezcla de éstas con aguas residuales industriales o con aguas de escorrentía pluvial.
- ✓ **Aguas residuales domésticas:** Las aguas residuales procedentes de zonas de vivienda y de servicios, generadas principalmente por el metabolismo humano y las actividades domésticas.

Procesos físico-químicos de Oxidaciones Avanzadas (H_2O_2/UV ; $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$; $TiO_2/H_2O_2/UV$) y la mejora con sistema de Coagulación-Floculación previo, en el tratamiento de aguas residuales para la eliminación de colorantes.



- ✓ **Aguas residuales industriales:** Todas las aguas residuales vertidas desde locales utilizados para cualquier actividad comercial o industrial, que no sean aguas residuales domésticas ni aguas de escorrentía pluvial.

La composición del agua residual es compleja ya que depende de las características de cada población o industria así como del sistema de recogida que se emplee. El agua residual contiene contaminantes químicos, físicos y biológicos en concentraciones variables.

Entre los distintos elementos contaminantes del agua residual urbana, destaca la materia orgánica, procedente normalmente de las aguas domésticas, estos compuestos de naturaleza reductora son los que consumen oxígeno. Así mismo, se da la presencia de elementos de naturaleza inorgánica, de muy distinta composición desde nutrientes como el nitrógeno y el fósforo, hasta sustancias tóxicas y peligrosas (Gómez y Hontoria, 2003).

El aumento en la disponibilidad de nutrientes, especialmente de nitrógeno y fósforo puede provocar la eutrofización de un ecosistema, por tanto, la presencia de materia orgánica junto con nutrientes en un agua residual puede producir alteraciones en la microbiota del sistema, pudiendo llegar a producir la eutrofización del medio y por consiguiente problemas medioambientales severos (Poyatos et al., 2010). Este fenómeno genera una mala apariencia a las aguas, problemas de olores por descomposición de plantas y un deficiente nivel de oxígeno disuelto, lo que ha hecho que la eutrofización de las aguas sea uno de los problemas medioambientales más importantes en España y Europa para alcanzar los objetivos marcados por la Directiva Marco del Agua 60/2000/CE.

A diferencia de las aguas residuales domésticas, los efluentes industriales tienen orígenes y contaminantes muy diversos y contienen con frecuencia sustancias que no se eliminan por un tratamiento biológico, bien por estar en concentraciones elevadas, o bien por su naturaleza química, ya que pueden ser compuestos no biodegradables o incluso biocidas (Aguado Alonso, 2012). Muchos de los compuestos orgánicos e inorgánicos que se han identificado en aguas residuales industriales son objeto de

regulación especial debido a su toxicidad o a sus efectos biológicos a largo plazo (Fernández-Alba et al., 2006).

En las últimas décadas el desarrollo industrial se ha asociado con un mayor uso de los recursos naturales disponibles, según Ortega Méndez (2015) casi el 59% del agua utilizada en los países desarrollados es para fines industriales y estos mismos países son responsables del 80% de las aguas residuales industriales del mundo. En cuanto a los países en desarrollo, el 70% de los efluentes generados en la fábrica se descarga sin recibir ningún tipo de tratamiento, con la consiguiente contaminación de los recursos hídricos disponibles (WWAP, 2003). Queda patente por tanto, la necesidad de sistemas de tratamiento adecuados para tales efluentes contaminados, sobre todo por su naturaleza química variable y su concentración (Ortega Méndez et al., 2015).

Se sabe que algunas industrias utilizan varias soluciones con colorantes en diferentes procesos y producen aguas residuales que contienen diferentes tipos de tintes. La propiedad de las aguas residuales ricas en tintes indica que crean un problema muy grande en el medio acuático mediante la prevención de la difusión de la luz en los ecosistemas acuáticos (Boduroğlu et al., 2014).

En la naturaleza, la biodegradación es la principal vía de tratamiento de muchos xenobióticos aunque otros procesos abióticos como la hidrólisis o fotólisis pueden jugar un papel importante. El problema fundamental es que muchos de los compuestos presentes en las aguas residuales industriales no son biodegradables y/o tóxicos (Oller et al., 2011).

1.2 Agua Industrial Textil y sus Efectos en el Medio Ambiente

La industria textil es una de las más importantes consumidoras de recursos de agua durante la limpieza de la materia prima, en muchos pasos del lavado en toda la producción y en el proceso de manufactura y por consecuencia una de las mayores industrias causantes de una intensa contaminación del agua (Lin y Chen, 1997; Rodríguez et al., 2002; Al-Kdasi et al., 2004; Scharnk et al., 2007); además es una industria que consume energía de forma extrema (Blanco et al., 2014). Este tipo de industria es uno de los sectores industriales clásicos de mayor complejidad, debido a



que se trata de un sector muy fraccionado y heterogéneo; cada año en el mundo se manufactura por encima de 0,7 millones de toneladas de colorantes sintéticos orgánicos, principalmente por el uso en los sectores textiles, artículos de cuero, pintura industrial, alimentos, plásticos, cosméticos y electrónica de consumo (Rajeshwar et al., 2008), generando un agua residual compleja, resultado de la mezcla de sustancias contaminantes con estructuras moleculares de alta complejidad y con pesos moleculares elevados (McMullan et al., 2001; Fu et al., 2002). Esta agua residual contiene una amplia variedad de tintes y químicos con una demanda biológica de oxígeno (DBO) relativamente baja y con alto contenido en demanda química de oxígeno (DQO) y sólidos en suspensión (SS) (Correia et al., 1994; Dae-Hee et al., 1999), causando por ello un importante impacto en el medio ambiente (Al-Kdasi et al., 2004) y como consecuencia una gran preocupación medioambiental (Savin y Butnaru, 2008). Los tintes también cuentan con colores intensos y con contenidos de otras sustancias solubles (Correia et al., 1994; Dae-Hee et al., 1999). La descarga directa de esta agua residual, dentro de los cuerpos de agua, contamina el agua y afecta a la flora y la fauna (Kumar-Verma et al., 2012).

Los efluentes procedentes de la industria textil contienen compuestos tóxicos, la mayoría de ellos no biodegradables (Ledakowicz y Gonera, 1999). La descarga de efluentes coloreados procedentes de fábricas textiles dentro del medioambiente es indeseable, pero no solo por su color sino también debido a la gran variedad de materiales brutos y reactivos así como los altos niveles de compuestos orgánicos, cuyos productos de descomposición pueden llegar a ser tóxicos y/o mutagénicos (Weisburger, 2002; Blanco et al., 2012). Los elevados niveles de productos coloreados y químicos tóxicos introducidos dentro del medioambiente no son fáciles de eliminar por tratamientos biológicos convencionales (Garcia et al., 2009; Kumar-Verma et al., 2012).

Dentro de la industria textil se usan varios tipos de colorantes y pigmentos sintéticos, como lo son los azo, antraquinonas, triarilmetanos y los grupos de ftalocianinas; los colorantes azo son los más comercializados, por encima del 50% de todos los tintes que se usan en la industria (Wang et al., 2002). Estos colorantes contienen de uno a cuatro



grupos azo, por lo general conectados a dos radicales de los cuales al menos uno, pero por lo general ambos, son grupos aromáticos (Mantzavinos y Psillakis, 2004).

A estos colorantes les siguen las ftalocianinas que son empleadas para conseguir colorantes azules y verdes (Forgacs et al., 2004; Shu y Chang, 2005); son compuestos descubiertos a principios del siglo XX y se utilizaron en un principio como pigmentos en la industria textil aunque posteriormente se han utilizado en diversas aplicaciones tales como la biología, la medicina y la industria, mostrando la gran importancia que tienen estas complejas moléculas (Jancûla y Maršalek, 2011). Las ftalocianinas se presentan en el agua residual industrial como se muestran en numerosos estudios llevados a cabo con agua residual real textil (Alinsafi et al., 2007) y agua residual sintética textil (Fu et al., 2002; Sena y Deminrer, 2003; Shu y Chang, 2005; Kalsoom et al., 2012; Ghasemi et al., 2013).

Estos tintes y pigmentos son generalmente no biodegradables y están compuestos por moléculas estables químicamente; además, los tintes muestran resistencia a la degradación microbiana en los sistemas de tratamiento de aguas residuales biológicas (Khalid et al., 2011). Estas características hacen que los tintes sintéticos químicos sean muy recalcitrantes y capaces de inducir toxicidad en los organismos acuáticos y, en algunos casos, en los humanos (Bandala et al., 2008).

De forma global, las aguas residuales generadas en la industria textil se caracterizan por lo siguiente (Crespi, 1994):

- ✓ Tener una gran variabilidad de caudal y carga debido a los distintos procesos que ocurren en dichas industrias.
- ✓ Alto contenido en materias coloidales y en suspensión.
- ✓ La carga orgánica media es más alta que la de un agua residual urbana.
- ✓ Alta contaminación en forma soluble, por ello las aguas generalmente están coloreadas.
- ✓ No contienen generalmente productos tóxicos.
- ✓ Son deficitarias en nutrientes.
- ✓ Tienen baja concentración de microorganismos patógenos.



1.2.1 Biodegradabilidad del Agua

La biodegradabilidad del agua es un aspecto fundamental a tener en cuenta de cara a su tratamiento. El tratamiento escogido para el agua residual tiene una relación muy estrecha con la biodegradabilidad, ya que de ello depende que esta agua pueda ser depurada por medio de sistemas biológicos a partir de la concentración de los microorganismos presentes en las aguas, utilizando la materia orgánica presente en el agua como fuente de sustrato y de energía; o bien necesite de un tratamiento de carácter físico-químico. Las aguas residuales suelen transportar materia en forma disuelta, suspendida y/o coloidal y dentro de estas existen sustancias que no son biodegradables o que lo son pero que a su vez se dividen en rápidamente biodegradables o lentamente biodegradables. Debido a la complejidad de los compuestos que contienen las aguas residuales industriales la biodegradabilidad es un parámetro especialmente complejo pues depende de la industria concreta que se esté analizando así como de los procesos industriales que estén produciendo esta agua

Se puede observar que el desarrollo de la industria ha creado una nueva generación de contaminantes con un complejo carácter biorresistente en los efluentes, tal y como sucede en la industria textil; por un lado los tintes y pigmentos son diseñados para resistir las degradaciones producidas por diferentes agentes externos lo cual los convierte en contaminantes difíciles de neutralizar por sistemas convencionales como son los procesos biológicos y por otro lado existe una creciente preocupación sobre la salud del medio ambiente plasmada en la cada vez más reticente normativa de vertido. Esto ha obligado a buscar nuevas tecnologías capaces de eliminar estos contaminantes con una combinación de varias tecnologías físicas, químicas y biológicas (Velegraki et al., 2006; Fatta-Kassinos et al., 2011).

Una de estas tecnologías necesarias para la eliminación de los contaminantes recalcitrantes procedentes de las aguas residuales generadas de la industria textil son los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) que se han estudiado para diferentes clases de agua (Agustina et al., 2005; Sillanpää et al., 2011; Choi et al., 2013; Del Moro et al., 2013), y son una buena opción para eliminar los contaminantes persistentes cuando los procesos convencionales no son suficientes (Moreira et al. 2005).



1.2.2 Turbidez

La determinación de los criterios de calidad, centrándose en parámetros de contaminación convencionales, como son el contenido en materia orgánica, pH, SS, metales pesados, carga microbiológica, temperatura, color, turbidez y químicos tóxicos, se ha convertido en un objetivo principal en este tipo de industrias (Kumar-Verma et al., 2012; Semerjian y Ayoub, 2003; Selcuk, 2005; Üstün et al., 2011). Las aguas residuales textiles tienen partículas con una gran variedad de formas, tamaños y densidades (Aguilar et al., 2003); por lo que la eliminación de estas partículas procedentes de las aguas residuales tiene un gran interés debido a que muchos de los contaminantes químicos y microbiológicos presentes en el agua se absorben por las partículas (Sörensen y Larsson, 1992; Lawler, 1997).

Por lo tanto, un aspecto fundamental a considerar en el tratamiento de estas aguas, dado su origen es la presencia de turbidez (Islam et al., 2011). Las aguas residuales textiles tienen partículas con una gran variedad de formas, tamaños y densidades (Aguilar et al., 2003); por lo que la eliminación de estas partículas procedentes de las aguas residuales tiene un gran interés debido a que muchos de los contaminantes químicos y microbiológicos presentes en el agua se absorben por las partículas (Sörensen y Larsson, 1992; Lawler, 1997). Además, se sabe que un agua con alta concentración de partículas absorben más el calor procedente de la radiación solar y como consecuencia se produce una disminución del oxígeno disuelto provocando la muerte de los organismos presentes en esas aguas.

Así mismo, debido a la turbidez presente en el agua se pueden ver afectadas la penetración de luz UV (Ultravioleta) dentro de las fuentes de agua, fundamental para los POAs y, por lo tanto, la eficiencia del proceso (Prado y Espulgas, 1999). Un excesivo nivel de turbidez puede reducir las eficiencias en la fotomineralización y fotodesinfección de los contaminantes presentes en el agua debido al efecto de apantallamiento que atenúa la penetración de luz (Tang y Chen, 2004; Chin et al., 2004; Rincón y Pulgarin, 2005). La turbidez conduce a la penetración debilitada de la luz directa y a la disminución de la absorción de fotones de luz (Seien y Soleymani, 2012). Por esta razón, Yonar et al., (2006) recomiendan un tratamiento previo para eliminar la

Procesos físico-químicos de Oxidaciones Avanzadas (H_2O_2/UV ; $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$; $TiO_2/H_2O_2/UV$) y la mejora con sistema de Coagulación-Floculación previo, en el tratamiento de aguas residuales para la eliminación de colorantes.



turbidez para que el proceso de oxidación tenga éxito. Una alternativa para la solución de los problemas relacionados con la turbidez en el influente de POA podría ser una Coagulación-Floculación (CF).

1.3 Legislación

Hoy en día, en Europa y España existe una amplia legislación destinada a controlar los problemas medioambientales que pueden originar las aguas residuales. A continuación se describe la Normativa europea relacionada con vertidos de aguas residuales y calidad del agua.

- ✓ La Directiva 80/68/CEE, relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas, vigente hasta el 22 de diciembre de 2013 que es sustituida por la Directiva 2006/118/CE de 12 de diciembre de 2006 relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro y que ha sido transpuesta al derecho español por el RD 1514/2009, de 2 de octubre. En este caso con un carácter más restrictivo y proteccionista debido a la lenta renovación de las aguas subterráneas y mayor dificultad para implementar acciones de descontaminación y recuperación. La Directiva 2006/118/CE nace para garantizar la continuidad del régimen de protección establecido en la Directiva 80/68/CEE en relación con las medidas destinadas a impedir o limitar la entrada directa o indirecta de contaminantes en las aguas subterráneas, así como establecer criterios para valorar el buen estado químico de las aguas subterráneas y criterios para la determinación de las tendencias significativas o sostenidas al aumento y para la definición de los puntos de partida de las inversiones de tendencia.
- ✓ La Directiva 91/271/CEE modificada por la 98/15/CE, establece las medidas necesarias que los Estados miembros han de adoptar para garantizar que las aguas residuales urbanas reciban un tratamiento adecuado antes de su vertido.
- ✓ La Directiva 96/61/CE modificada por la Directiva 2003/35/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 26 de mayo de 2003, sobre prevención y control integrados de la contaminación denominada (I.P.P.C.), tiene por objeto la



prevención y reducción de la contaminación producida por una serie de actividades industriales (identificadas en su Anexo I), evitando, o cuando no sea posible, reduciendo sus emisiones al medio atmosférico, al agua y al suelo. La Directiva 2003/35/CE establece medidas para la participación del público en la elaboración de determinados planes y programas relacionados con el medio ambiente.

- ✓ La Directiva 2000/60/CE “Directiva Marco”, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas, en la que se aboga por la protección de la salud humana en su máxima extensión, de los recursos hídricos y de los ecosistemas naturales.
- ✓ La Directiva 2006/11/CE (versión codificada de la derogada 76/464/CEE y derivadas), relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad, establece una relación de sustancias, denominadas peligrosas (divididas en dos categorías de Lista I y Lista II), cuya presencia en las aguas conduce potencialmente a la generación de efectos muy perjudiciales que hacen necesario una regulación, tanto de las fuentes que aportan dichas sustancias (vertidos industriales), como del control de su presencia en las aguas, los sedimentos y la biota. El objetivo de esta directiva es, en relación a las sustancias de la Lista I (compuestos orgánicos e inorgánicos especialmente tóxicos, persistentes y bioacumulables), eliminar la contaminación que producen, y con respecto a las sustancias de la Lista II (compuestos perjudiciales, pero de menor peligrosidad), reducir su presencia en las aguas.

Con respecto a la legislación básica de calidad de aguas en la Normativa española destaca:

- ✓ La Ley de Aguas, aprobada por RD Legislativo 1/2001, de 20 de julio que ha sido modificada por el artículo 129 de la Ley 62/2003 que incorpora al derecho español, la Directiva 2000/60/CE, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.



- ✓ La disposición final primera de la Ley 11/2005, de 22 de junio, por la que se modifica la Ley 10/2001, de 5 de julio, del Plan Hidrológico Nacional. Asimismo se ha modificado mediante la Disposición final segunda de la Ley 16/2002 de prevención y control integrados de la contaminación.

El marco jurídico en materia de aguas interiores y vertidos queda definido en la Ley de Aguas, cuyo articulado se divide en ocho Títulos más un Título Preliminar que fueron desarrollados posteriormente por el RD 849/1986, modificado por el RD 606/2003 (Reglamento del Dominio Público Hidráulico, RDPH) y el RD 927/1988 (Reglamento de la Administración Pública del Agua y de la Planificación Hidrológica).

El RDPH, aprobado por el RD 849/1986, de 11 de abril, que desarrolla los Títulos preliminar, I, IV, V, VI y VIII de la Ley de Aguas, ha sido modificado por el RD 995/2000, de 2 de junio y por el RD 606/2003, de 23 de mayo. Los temas relacionados con el vertido de aguas residuales, el procedimiento para la autorización de vertidos, la revisión de las mismas, las actuaciones en casos de incumplimientos, los posibles supuestos especiales de intervención del organismo de cuenca, las entidades colaboradoras, las sustancias peligrosas, el establecimiento de instalaciones industriales y las empresas de vertido quedan desarrollados en el Título III (de la protección del D.P.H. y calidad de las aguas continentales). Además, este RD también incluye las prescripciones particulares de la Ley 16/2002 que afectan a los vertidos de aguas residuales.

- ✓ El RD-Ley 11/1995 sobre normas aplicables al tratamiento de aguas residuales urbanas, es desarrollado mediante el RD 509/1996 que ha sido modificado por el RD 2116/1998, incorporan al ordenamiento jurídico interno el contenido de la Directiva 91/271/CEE, delimitando la distribución competencial entre las diferentes administraciones a la hora de llevar a cabo las obligaciones impuestas.
- ✓ La Ley 16/2002 de I.P.P.C., corresponde a la transposición de la Directiva 96/61/CE modificada por la Directiva 2003/35/CE, y tiene una inequívoca vocación preventiva y de protección del medio ambiente en su conjunto, con la finalidad de evitar o al menos reducir la contaminación de la atmósfera, el agua y el suelo. Los vertidos regulados por esta Ley, es decir los generados por las

actividades relacionadas en su Anejo 1, seguirán un procedimiento diferenciado de los vertidos contemplados en las normativas conexas a la Ley de Aguas.

- ✓ La Orden MAM/1873/2004, de 2 de junio, por la que se aprueban los modelos oficiales para la declaración de vertido y se desarrollan determinados aspectos relativos a la autorización de vertido y liquidación del canon de control de vertidos. El Artículo 246 del RDPH hace referencia al contenido que deben de tener la solicitud de autorización y la declaración de vertido, que se presentarán por el titular de la actividad, según modelo aprobado por el Ministerio de Medio Ambiente. El Ministerio de Medio Ambiente, en colaboración con las Comunidades Autónomas, ha redactado el Plan Nacional de Calidad de las Aguas: Saneamiento y Depuración 2007-2015, que da respuesta tanto a los objetivos no alcanzados por el anterior Plan (1995-2005), como a las nuevas necesidades planteadas por la Directiva Marco del Agua y por el Programa AGUA.
- ✓ El RD 1620/2007, establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas, que deroga, con carácter general, cuantas disposiciones de igual o inferior rango se opongan a lo en él dispuesto y, en particular, los artículos 272 y 273 del Reglamento del Dominio Público Hidráulico. Este Real Decreto regula la aplicación, antes de su devolución al dominio público hidráulico y al marítimo terrestre para un nuevo uso privativo de las aguas que, habiendo sido usadas por quien las derivó, se han sometido al proceso o procesos de depuración establecidos en la correspondiente autorización de vertidos y a los necesarios para alcanzar la calidad requerida en función de los usos que se vaya a destinar (Tabla 1).
- ✓ Posteriormente, el 9 de agosto del 2010 se publicó en el BOJA, la Ley 9/2010, de 30 de julio, de Aguas para Andalucía, la cual supone la culminación del proceso de transferencia de la gestión de las aguas que transcurren en Andalucía, en ella se establece el derecho de los usuarios a disfrutar de un medio hídrico de calidad; y la obligación de utilizar el agua con criterios de racionalidad y sostenibilidad y de contribuir a evitar el deterioro de la calidad de las masas de agua y sus sistemas asociados.



Tabla 1 Usos y prohibiciones establecidos por el RD 1620/2007

USOS ADMITIDOS	PROHIBICIÓN DE USO
1. Usos urbanos:	- Consumo humano salvo situaciones declaradas como catástrofe, en las que la autoridad sanitaria especificará los niveles de calidad.
1.1. Residencial (jardines privados, descarga de aparatos sanitarios)	
1.2. Servicios (zonas vedes urbanas, baldeo, bocas de incendios, lavado industrial de vehículos)	- Usos propios de la industria alimentaria que establece el RD 140/2003.
2. Usos agrícolas:	
2.1. Riego de cultivos para consumo en crudo.	
2.2. Riego de cultivo de consumo no en crudo, pastos para animales productores y acuicultura	- Instalaciones hospitalarias y similares.
2.3. Cultivos leñosos, flores ornamentales y cultivos industriales no alimentarios.	- Cultivo de moluscos filtradores en acuicultura.
3. Usos industriales:	- Uso como agua de baño.
3.1. Aguas de proceso de limpieza excepto industrias alimentarias.	- Torres de refrigeración y condensación evaporíticos, exceptuando los indicados en el Anexo I.
3.2. Aguas de limpieza industria alimentaria.	
3.3. Torres de refrigeración.	
4. Usos recreativos:	- Fuentes y láminas ornamentales.
4.1. Riego de campos de golf	- Cualquier uso que la autoridad sanitaria considere un riesgo para la salud.
4.2. Masas de agua en las que está impedido el acceso público	
5. Usos ambientales:	
5.1. Recarga de acuíferos por percolación.	
5.2. Recarga de acuíferos por inyección	
5.3. Riego de bosques y silvicultura.	
5.4. Otros usos ambientales	

Respecto a las aguas residuales industriales según su procedencia se puede diferenciar:

- ✓ Aguas procedentes de actividades domésticas o residuos de actividad humana, si se recogen por separado de las procedentes de fábrica: se tratan como *aguas domésticas normales*.
- ✓ Dentro de las *aguas procedentes de industria* se distingue entre:
- ✓ Aguas residuales industriales asimilables a urbanas: se pueden verter a la red de saneamiento. La normativa de ámbito local debe establecer las características que debe cumplir el agua industrial para poder ser caracterizadas como asimilables a urbanas y poder así ser vertidas a la red de saneamiento; en caso contrario, se prohíbe el vertido.
- ✓ Aguas residuales industriales no asimilables a urbanas: no se pueden verter a la red de saneamiento. Sobre esta agua habrá que realizar un tratamiento adecuado



para hacerlas asimilables a urbanas y poder verter a la red de saneamiento o bien tratarlas de forma independiente hasta cumplir las condiciones de su vertido, indicadas en el Reglamento del Dominio Público Hidráulico o en la legislación que regula el vertido al mar, en su caso.

Los vertidos al dominio público hidráulico estarán gravados con una tasa destinada al estudio, control, protección y mejora del medio receptor de cada cuenca hidrográfica, que se denomina “canon de control de vertidos”, de acuerdo con lo previsto en el artículo 113.1 del Texto Refundido de la Ley de Aguas, independiente de los cánones o tasas que puedan establecer las Comunidades Autónomas o las Corporaciones Locales para financiar obras de saneamiento y depuración.

Así mismo, la Ley de Aguas, y la Ley de Costas, establecen diferentes medidas para conseguir una mejor calidad de las aguas continentales y marítimas respectivamente, entre las que destaca el sometimiento a autorización previa de las actividades susceptibles de provocar contaminación del dominio público hidráulico o del dominio público marítimo-terrestre y, en especial, los vertidos.

1.4 Procesos de Oxidación Avanzada Aplicados al Tratamiento de Aguas Residuales de la Industrial Textil

Dada la problemática concreta de este tipo de aguas se hace necesario recurrir a sistemas avanzados que permiten su tratamiento, en particular los sistemas de eliminación de materia orgánica basados en procesos físico químicos con la adición de diferentes compuestos. De los numerosos procesos existentes, se han escogido los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) y como tratamiento previo a este tipo de procesos la Coagulación-Floculación (CF).

Un tratamiento complejo y sinérgico de las aguas residuales textiles es el POA, que implica la conversión de los contaminantes orgánicos a especies menos complejas e incluso a su mineralización completa a través de la generación de radicales libres altamente reactivos (Zayas Perez et al., 2007; Rodrigues et al., 2008). Los POAs han sido ampliamente estudiados y se consideran una tecnología prometedora tanto como un tratamiento alternativo a los métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales

Procesos físico-químicos de Oxidaciones Avanzadas (H_2O_2/UV ; $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$; $TiO_2/H_2O_2/UV$) y la mejora con sistema de Coagulación-Floculación previo, en el tratamiento de aguas residuales para la eliminación de colorantes.



como una mejora de los métodos actuales de tratamiento biológico, especialmente los destinados a los residuos altamente tóxicos y de baja biodegradabilidad (Yonar et al., 2006; Zayas Perez et al., 2007). Los POAs basados en el uso de la radiación UV y oxidantes tales como peróxido de hidrógeno (H_2O_2) se han utilizado con éxito en la remediación de agua contaminada con un amplio espectro de sustancias.

Los radicales son producidos por los agentes oxidantes que son a menudo combinados con catalizadores metálicos o semiconductores y radiación UV (Homem y Santos, 2011). Los sistemas fotoasistidos como el foto-Fenton y la fotocatalisis heterogénea ($TiO_2/H_2O_2/UV$) parecen ser los POAs más atractivos para aplicaciones de tratamiento de aguas (Torres-Palma et al., 2010). Primero, el proceso foto-Fenton ha demostrado ser una buena alternativa para tratar gran variedad de contaminantes de una manera más eficiente, de manera que se mejora la biodegradabilidad del efluente (Vedrenne et al., 2012). Este proceso parece tener la capacidad de decolorar y mineralizar completamente los tintes procedentes de la industria textil en un tiempo de reacción corto (Lucas et al., 2007). Por otro lado, el proceso $TiO_2/H_2O_2/UV$ es una tecnología emergente que puede también decolorar fácilmente y reducir considerablemente la carga orgánica de la tintura y efluentes relacionados (Velegraki et al., 2006).

Los POAs son un conjunto de tecnologías basadas en procesos fisicoquímicos que conducen a la oxidación química de un gran rango de contaminantes (Prato-Garcia y Buitrón, 2013), en condiciones suaves de presión y temperatura, provocando la formación de especies de oxígeno altamente reactivas, especialmente los radicales OH^\bullet , con un potencial de oxidación igual a 2,8 Voltios (Papoutsakis et al., 2015). Estas especies oxidantes pueden generarse por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, consiguiendo una alta efectividad en la oxidación de la materia orgánica (Tabla 2). Los radicales son productos de agentes oxidantes tales como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), que a menudo se combinan con catalizadores metálicos o semiconductores y radiación UV (Homem y Santos, 2011). Se debe indicar que no en todos los POAs se generan radicales hidroxilo y que en algunos casos no son la única especie oxidante implicada en el proceso (Pignatello et al., 1999).



Estos procesos tienen por objetivo la eliminación de compuestos solubles no biodegradables y/o con alta estabilidad química, presentes en las aguas residuales (Poyatos et al., 2010). Debido a la altísima reactividad de los radicales hidroxilo es posible eliminar tanto compuestos orgánicos como inorgánicos hasta su total mineralización, logrando así una reducción de la DQO, Carbono Orgánico Total (COT) y la toxicidad en las aguas residuales tratadas (Del Moro et al., 2013).

Los POAs pueden ser utilizados como tratamiento en sí mismo o como parte del proceso de depuración con el fin de aumentar su eficiencia. Son especialmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico frente a contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de post-tratamiento para mejorar las características de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores (Scott y Ollis, 1995; Pulgarin et al., 1999; Kajitvichyanukul y Suntronvipart, 2006; Tantak y Chaudhari, 2006; Lucas et al., 2007).

Tabla 2 Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada. Abreviaciones usadas: O₃ ozonización, H₂O₂ peróxido de hidrógeno, UV ultravioleta, US energía con ultrasonidos, Fe²⁺ ion ferroso. (Modificado de Poyatos et al., 2010)

Procesos Homogéneos	Con energía	Radiación Ultravioleta	O ₃ /UV H ₂ O ₂ /UV O ₃ /H ₂ O ₂ /UV Foto-Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV)
		Ultrasonidos	O ₃ /US H ₂ O ₂ /US
	Energía Eléctrica	Oxidación electroquímica Oxidación anódica Electro-Fenton	
	Sin energía	O ₃ en medio alcalino O ₃ /H ₂ O ₂ H ₂ O ₂ /catalizador	
Procesos Heterogéneos	Ozonización catalítica Ozonización fotocatalítica Fotocatálisis heterogénea (TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV)		

Además, los POAs son considerados como un tratamiento del futuro para aguas debido a su alta eficiencia en la desinfección contra la mayoría de virus, bacterias y protozoos (Guo et al., 2009; Rubio et al., 2013), siendo *Escherichia coli* el método más común que se usa para el control de la calidad del agua (Pitkänen et al., 2007).

Procesos físico-químicos de Oxidaciones Avanzadas (H₂O₂/UV; Fe²⁺/H₂O₂/UV; TiO₂/H₂O₂/UV) y la mejora con sistema de Coagulación-Floculación previo, en el tratamiento de aguas residuales para la eliminación de colorantes.



Los POAs pueden ser calificados como heterogéneos, donde hay un catalizador que media en el proceso, u homogéneos, en el que el sistema está en una sola fase. Los procesos homogéneos están divididos en procesos que usan energía y en procesos que no lo hacen (Poyatos et al., 2010) (Tabla 2). Los POAs incluyen una combinación de oxidantes (p.e., H₂O₂; ozono), radiación UV, catalizadores (p.e., Fe²⁺, TiO₂) y ultrasonidos. Los POAs más investigados en el tratamiento de aguas residuales son los métodos fotocatalíticos heterogéneos y homogéneos basados en la radiación UV o irradiación solar, la ozonización, el proceso Fenton, ultrasonido, electroquímica y la oxidación de aire húmedo (Rizzo, 2011). Un tratamiento de aguas residuales químico usando POAs puede producir la mineralización completa del contaminante en CO₂, agua y compuestos inorgánicos, o estos compuestos pueden ser transformados en productos inocuos (Poyatos et al., 2010; Del Moro et al., 2013). Además, la descomposición parcial de los contaminantes orgánicos no biodegradables puede conducir a intermediarios biodegradables (Sarria et al., 2002).

1.4.1 *Proceso de Oxidación Avanzada: H₂O₂/UV*

La radiación UV combinada con peróxido de hidrógeno (UV/H₂O₂) es una de las tecnologías más apropiadas y prometedora para eliminar compuestos orgánicos tóxicos procedentes de aguas residuales (Alnaizy y Akgerman, 2000; Aleboyeh et al., 2005). Este POA implica la formación de potentes y no selectivos radicales hidroxilo (OH[•]) generado por la fotólisis del H₂O₂ cuando se aplica la radiación UV (hν), como muestra la siguiente reacción R(8) (Alaton et al., 2002; Poyatos et al., 2010).



Esta tasa de fotólisis no depende del pH y aumenta bajo condiciones más alcalinas por lo que el total de la fotólisis del sistema podría estar afectado por el pH; las siguientes reacciones de propagación son dadas en R(9), R(10) y R(11) (Glaze et al., 1987):





Las ventajas del proceso UV/H₂O₂ incluyen un amplio rango de aplicaciones para la degradación de contaminantes como son los tintes, fenoles y pesticidas, con una tasa acelerada de oxidación, desinfección potencial, y una mineralización meticulosa de contaminantes en el agua residual (Cao y Mehrvar, 2011). Este sistema se ha aplicado para la degradación de varios tintes azo procedentes de agua residuales industriales, lo que sugiere su uso como un método eficaz para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con colorante (Zuorro et al., 2013).

1.4.2 Proceso de Oxidación Avanzada: foto-Fenton

El reactivo de la oxidación foto-Fenton (H₂O₂ en presencia de Fe²⁺), fue descrito por primera vez por Henry J. Fenton, quien demostró que el H₂O₂ podía activarse en presencia de los iones Fe²⁺ para oxidar ácido tartárico (Fenton, 1894). Por ello, el proceso foto-Fenton ha demostrado ser una buena alternativa para tratar gran variedad de contaminantes de una manera más eficiente, de manera que se mejora la biodegradabilidad del efluente (Vedrenne et al., 2012); especialmente para aguas residuales textiles que contienen altos niveles de tintes, compuestos orgánicos recalcitrantes y sólidos en suspensión (Yu et al., 2013). Este proceso parece tener la capacidad de decolorar y mineralizar completamente los tintes procedentes de la industria textil en un tiempo de reacción corto (Lucas y Peres, 2006).

La oxidación Fenton es un proceso de oxidación homogénea y se considera que es una reacción de oxidación catalizada por metales, en la que el hierro actúa como el catalizador (Tekin et al., 2006; Saritha et al., 2007), incluyendo reacciones de peróxidos (por lo general H₂O₂) con iones de hierro para formar especies activas de oxígeno (OH[•]) que oxidan compuestos orgánicos o inorgánicos cuando están presentes (Pignatello et al., 2006).

La mezcla de sulfato ferroso y H₂O₂ genera radicales OH[•] que son capaces de oxidar los contaminantes orgánicos en el agua residual (Sivakumar et al., 2013), y la formación adicional de radicales hidroxilo podrían amentar con la luz UV. De este modo, si se



aumenta la concentración de Fe^{2+} se acelera la reacción global (Modirshahla et al., 2007). A medida que aumenta la concentración de colorante, es necesario aumentar la concentración tanto de Fe^{2+} como de H_2O_2 para asegurar la presencia suficiente de radicales OH^\bullet para degradar la materia orgánica (Arslan-Alaton et al., 2009; Prato-García y Buitrón, 2013).

Las reacciones para la producción de radicales OH^\bullet en el proceso foto-Fenton se pueden representar con las reacciones dadas a continuación (Sun y Pignatello, 1993; Poyatos et al., 2010; Maezono et al., 2011):



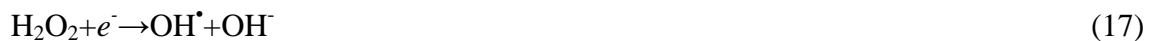
1.4.3 Proceso de Oxidación Avanzada: Fotocatálisis Heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

El proceso de fotocatálisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) es una tecnología emergente y prometedora que puede también decolorar fácilmente y reducir considerablemente la carga orgánica de los tintes y efluentes relacionados (Velegraki et al., 2006; Chen et al., 2009).

El término fotocatálisis se aplica a la aceleración de una fotorreacción por la acción de un catalizador. El uso de TiO_2 en estos procesos es de gran interés debido a su alta actividad fotocatalítica, falta de toxicidad, estabilidad biológica y fotoquímica en soluciones acuosas y su naturaleza químicamente inerte (Herrmann, 1999; Pekakis et al., 2006; Sakkas et al., 2009). Los procesos que consisten en una fotocatálisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), que degradan los contaminantes por la generación de radicales hidroxilo utilizando un catalizador (TiO_2), un oxidante (H_2O_2) y la radiación UV, son ventajosos debido a la falta de limitaciones de transferencia de masa, el funcionamiento en condiciones ambientales y el posible uso de la irradiación solar (Pekakis et al., 2006); además, el propio catalizador es barato y de fácil disponibilidad (Velegraki et al., 2006).



En estos sistemas, los radicales hidroxilo (OH^\bullet) son más propensos a formarse pudiendo aparecer un mayor número de especies oxidantes en el proceso de generación de electrones (e^-) y protones (h^+) (García et al., 2007):



1.5 Proceso de Coagulación-Floculación para el Tratamiento de Aguas Residuales Industriales

El proceso de CF es uno de los tratamientos más comúnmente utilizados en los efluentes de agua (Rodrigues et al., 2008), siendo un método versátil que ha demostrado tener una alta eficiencia de eliminación en la DQO y SS (Guida et al., 2007). La coagulación-floculación es un proceso basado en dos etapas, las cuales no pueden aplicarse de forma independiente.

La coagulación es la fase en la que se desestabilizan las partículas coloidales por medio de la neutralización de sus cargas eléctricas mediante la adición de compuestos químicos. Hay que tener en cuenta la cantidad de coagulante que se le adiciona al agua ya que puede aumentar la turbidez del agua cuando la concentración es superior a la necesaria. La floculación es la etapa que sigue a la coagulación, en el cual todas las partículas descargadas eléctricamente se ponen en contacto unas con otras para que las partículas desestabilizadas entren en un equilibrio en torno a partículas inertes (floculantes) dando lugar a la formación de flóculos de mayor tamaño capaces de decantar o separar mediante membranas.

El proceso de CF por lo general consiste en la rápida dispersión de un coagulante a las aguas residuales, seguido de una agitación intensa comúnmente definida como una mezcla rápida (Rossini et al., 1999). Esto puede lograr una mayor eliminación de partículas en el efluente y dar una mejorada agua filtrada en comparación con los procesos de tratamientos convencionales (Rahman et al., 2010). Este proceso

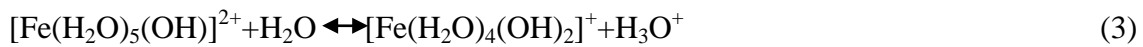
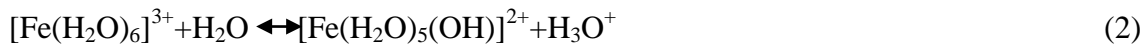


proporciona la eliminación de color y turbidez en las aguas residuales industriales (Meriç et al., 2005; Oller et al., 2011), siendo la opción favorita para la eliminación de turbidez y color procedente de las aguas residuales (Oller et al., 2011).

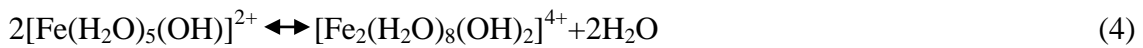
Los coagulantes más usados para tratar las aguas contaminadas son las sales de aluminio y de hierro; aunque se pueden encontrar gran variedad de ellos tanto de naturaleza inorgánica como orgánica. En general las reacciones de hidrólisis de los metales trivalentes se pueden presentar como R(1) (Ching et al., 1994a; Stephenson y Duff, 1996):



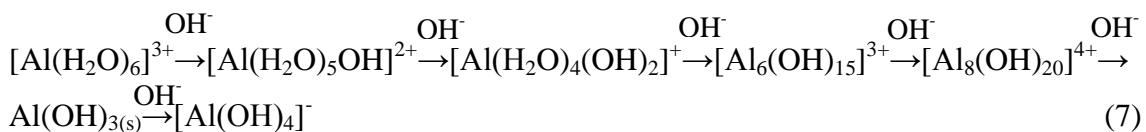
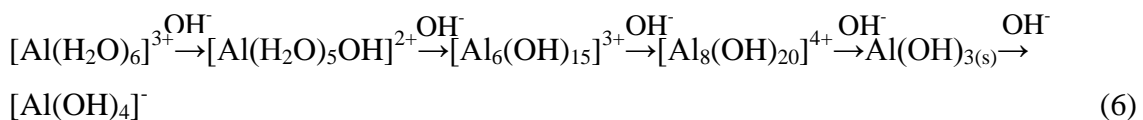
Las reacciones de hidrólisis que tienen lugar con el ión férrico hidratado son R(2), R(3) (Fair et al., 1971):



Los complejos hidroxoférricos tienen una enorme tendencia a polimerizarse produciendo la reacción más simple R(4) o R(5):



El Al^{3+} se comporta de forma muy similar al Fe^{3+} pero su hidrólisis es aparentemente más complicada. Las sales de aluminio se hidrolizan con facilidad y la acidez del ión aluminio acuoso es inferior a la del ión férrico. Las especies que se forman durante las reacciones hidrolíticas para el caso del aluminio son las siguientes R(6) o R(7) (Fair et al., 1971; Hutchison y Healy, 1990):



El pH es uno de los factores más importantes ya que va a determinar para cada coagulante la naturaleza de las especies presentes en el agua y su solubilidad. Existe para cada coagulante una zona de pH, donde se produce una buena floculación en plazo corto y con una dosis dada de coagulante (Aguilar et al., 2002).

Es importante tener en cuenta que las partículas coloidales tienden a mantenerse en suspensión cuando están en estabilidad, por lo que hay que reducir esa estabilidad para que sea más fácil su unión en núcleos más grandes para así aumentar su densidad y que sea más fácil su eliminación por sedimentación; por ello, se añaden los reactivos químicos en el proceso, los cuales eliminan la carga eléctrica que los mantienen separados y puedan aglomerarse más fácilmente. Esta carga puede ser positiva o negativa, aunque la mayor parte de los coloides de las aguas residuales desarrollan una carga negativa (Fair et al., 1971; Narkis y Rebhun, 1983; Van Benschoten y Edzwald, 1990a; Nemerow y Dasgupta 1991; Aguilar et al., 2002).

Las cargas eléctricas de las partículas son las que hacen que se produzcan repulsión entre ellas. El conjunto formado por las partículas coloidales forman un sistema coloidal, formando la llamada doble capa de iones, el cual se somete en su superficie inferior a un potencial, denominado *potencial Z*. Por encima de este potencial los coloides son estables, por lo tanto, están en un estado de repulsión, y por debajo del *potencial Z*, esta repulsión se reduce hasta que se unen y empiezan a flocular.





2 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

2.1 Objetivo Principal

El objetivo principal de la presente investigación es estudiar la influencia de la concentración de H_2O_2 en un proceso de oxidación avanzada (H_2O_2/UV) así como la mejora que supone el empleo de los catalizadores Fe^{2+} (foto-Fenton) y TiO_2 (fotocatálisis heterogénea) para la eliminación de color y materia orgánica bajo la influencia de diferentes tipos de aguas residuales textiles.

2.2 Objetivos Secundarios

Para alcanzar el objetivo principal de la investigación, se han definido los siguientes objetivos secundarios:

- ✓ Evaluar la eficiencia en eliminación del color y demanda química de oxígeno en un agua residual sintética usando un pigmento poco biodegradable Phthalo Blue 36:6 (C.I. PB15:3) y la aplicación del proceso H_2O_2/UV para el tratamiento del agua residual bajo diferentes condiciones de pH y concentración de H_2O_2 .
- ✓ Estudiar la degradación de la materia orgánica en el agua residual con tinte por tres diferentes POAs (H_2O_2/UV , foto-Fenton y $TiO_2/H_2O_2/UV$) y comparar los sistemas a lo largo del tiempo.
- ✓ Evaluar el efecto tóxico de H_2O_2 añadido a los POAs, en las aguas residuales textiles contaminados con colorante poco biodegradable utilizando un bioensayo Microtox con *Vibrio fischeri* después del tratamiento con H_2O_2/UV , foto-Fenton y fotocatálisis heterogénea ($TiO_2/H_2O_2/UV$).
- ✓ Estudiar los efectos de la introducción de una Coagulación-Floculación como tratamiento previo en un POA, para el tratamiento de aguas residuales textiles con el fin de eliminar la turbidez con la CF y mejorar la eficiencia del POA.
- ✓ Estudiar siete modelos cinéticos de la eliminación de materia orgánica para los procesos H_2O_2/UV , foto-Fenton y $TiO_2/H_2O_2/UV$ con diferentes concentraciones de H_2O_2 con el fin de entender el comportamiento de los diferentes procesos y analizar el efecto de la naturaleza del agua en la eficiencia de los POA estudiados en relación a la concentración de oxidante, el tiempo

Procesos físico-químicos de Oxidaciones Avanzadas (H_2O_2/UV ; $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$; $TiO_2/H_2O_2/UV$) y la mejora con sistema de Coagulación-Floculación previo, en el tratamiento de aguas residuales para la eliminación de colorantes.



mínimo necesario y su evolución (comportamiento cinético); y estudiar la modelización cinética de los ajustes de los datos experimentales y su aplicación en el diseño.

3 PLAN DE TRABAJO

Para lograr estos objetivos se desarrolla una metodología basada en una línea de de tratamiento de aguas industriales textiles aplicándoles diferentes procesos físico-químicos con el fin de analizar el comportamiento del proceso y la influencia de los parámetros operativos en la eliminación de materia orgánica, color y turbidez (Tabla 3); se quieren estudiar ambos para ver su comportamiento en la eliminación de materia orgánica y color con los procesos de oxidación seleccionados del agua contaminada.

La investigación se desarrolla con pigmentos y tintes azo, ambos no biodegradables, ya que son según la bibliografía consultada los más usados industrialmente.

Para analizar la eliminación de materia orgánica y color en agua textil con pigmento se utiliza un agua sintética con Phthalo Blue 36:6 (C.I. PB15:3), usando el proceso de oxidación avanzada H_2O_2/UV , bajo diferentes variables operacionales de pH (3, 7 y 11) y concentración de oxidante (0,25, 0,5, 1, 2 y 5 g/L), modelizándolo con tres modelos cinéticos.

Una vez planteado el estudio con el pigmento se comprueba el comportamiento de un agua industrial sintética con un tinte no biodegradable. Teniendo en cuenta que el uso de reactivos químicos en estos tratamientos podría producir la toxicidad del agua, se estudia la toxicidad del H_2O_2 en este tipo de agua utilizando un bioensayo Microtox con *Vibrio fischeri*, comparando los resultados anteriores con dos POA adicionales diferentes, el proceso foto-Fenton y la fotocatalisis heterogénea ($TiO_2/H_2O_2/UV$). Las variables operacionales estudiadas son la concentración de oxidante (0,25, 0,5, 1, 2 y 5 g/L) y los diferentes procesos de oxidación avanzada utilizados. Las concentraciones de los catalizadores son de Fe^{2+} y TiO_2 de 40 mg/L y 200 mg/L respectivamente, acordes a los mejores resultados obtenidos por otros autores con similares parámetros.

Conocido el comportamiento con agua sintética, se comprueba el funcionamiento del sistema con agua residual real, analizando la evolución en la eliminación de materia orgánica a lo largo del tiempo de reacción los diferentes procesos con siete modelos cinéticos, con el fin de obtener el modelo que presenta un “mejor ajuste” por los



coeficientes de correlación altos entre los datos empíricos y teóricos obtenidos. Las variables operacionales, al igual que en el caso anterior, fueron los tres procesos ya propuestos y las mismas concentraciones de oxidante.

Una de las limitaciones de los POA es el elevado tiempo de reacción provocado por causas externas como es la turbidez. Para analizar el efecto de la turbidez en estos procesos se hace un estudio con un tratamiento previo al POA. Se establece una línea de tratamiento de oxidación precedida de una CF como tratamiento previo para eliminar el exceso de turbidez y reducir el tiempo de reacción del POA. Las variables de este estudio son los diferentes coagulantes empleados y los tres POAs utilizados.

Tabla 3 Cronograma de las actividades del plan de trabajo

	Años			
	1	2	3	4
Revisión bibliográfica	█			
Analizar de la eliminación de materia orgánica y color en un agua textil con Phthalo Blue 36:6, usando H ₂ O ₂ /UV bajo diferentes variables operacionales de pH y concentración de oxidante.		█		
Estudiar la toxicidad del H ₂ O ₂ usado en los POAs para el tratamiento de un agua industrial sintética con un tinte industrial, utilizando un bioensayo Microtox con <i>Vibrio fischeri</i> , comparando los resultados anteriores con dos POA adicionales diferentes, foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea (TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV) bajo diferentes variables operacionales de concentración de oxidante y los diferentes POAs.		█		
Analizar la evolución de la materia orgánica en el tiempo para los diferentes POAs con agua residual real, obteniendo el modelo que presenta un “mejor ajuste” por los coeficientes de correlación altos entre los datos empíricos y teóricos obtenidos.			█	
Estudiar el efecto de la turbidez en un agua industrial real estableciendo una línea de tratamiento con una CF previa al POA para eliminar el exceso de turbidez y reducir el tiempo de reacción del POA, siendo las variables los diferentes coagulantes empleados y los tres POAs.				█
Redacción y Conclusiones				█

4 MATERIAL Y MÉTODOS

4.1 Planta Experimental

4.1.1 Procesos de Oxidación Avanzada

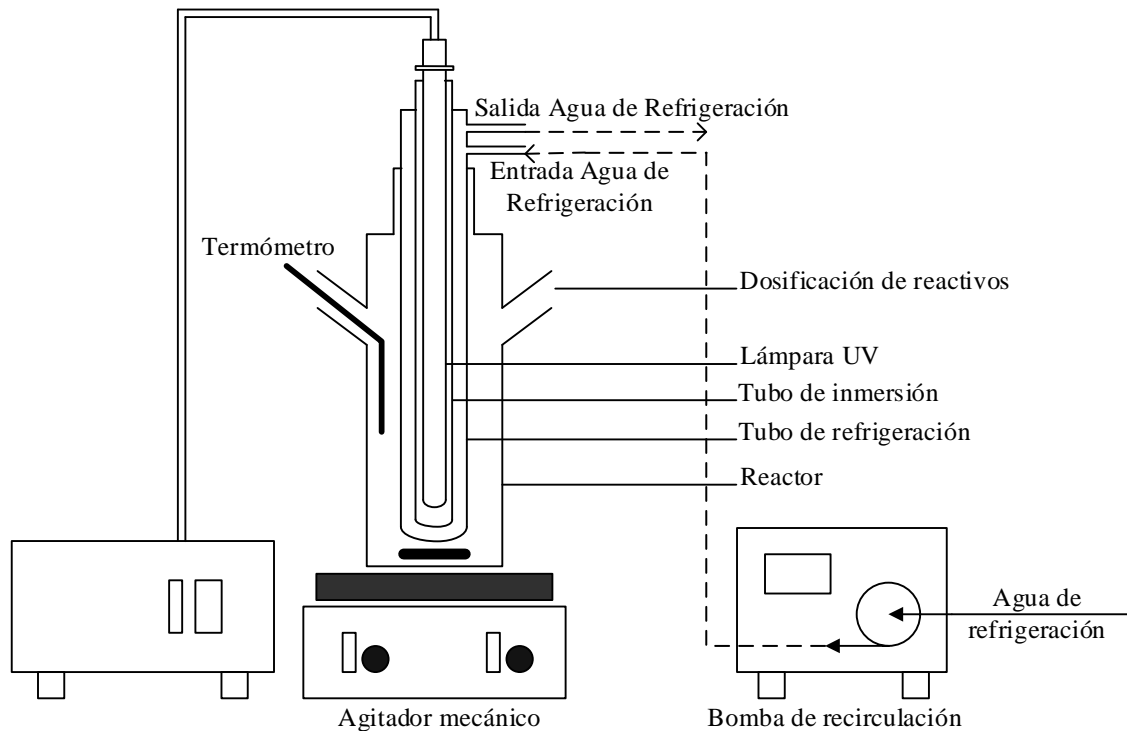


Figura 1 Diagrama del Fotorreactor utilizado para los Procesos de Oxidación Avanzada con UV como fuente de energía

Las oxidaciones UV fueron desarrollados de forma discontinua en el fotorreactor UV Consultin Pesch® a escala de laboratorio, cuyo diagrama se muestra en la Figura 1. El fotorreactor está compuesto por un reactor con una capacidad de 800 mL, el cual consiste en un vaso de cristal de cuarzo cilíndrico con una lámpara de mercurio de media presión (150W) que se introduce en el interior del vaso y que a su vez está envuelta con cristal de cuarzo. Para eliminar el calor que produce la lámpara una vez encendida, la temperatura se controla con un tubo de refrigeración manteniendo la temperatura constante a $25^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. El fotorreactor fue cubierto con un material opaco para evitar las interferencias con otras radiaciones externas y se puso sobre un agitador magnético para mantener la muestra homogénea.

Procesos físico-químicos de Oxidaciones Avanzadas ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$; $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$; $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) y la mejora con sistema de Coagulación-Floculación previo, en el tratamiento de aguas residuales para la eliminación de colorantes.

4.1.2 Coagulación-Floculación/Procesos de Oxidación Avanzada

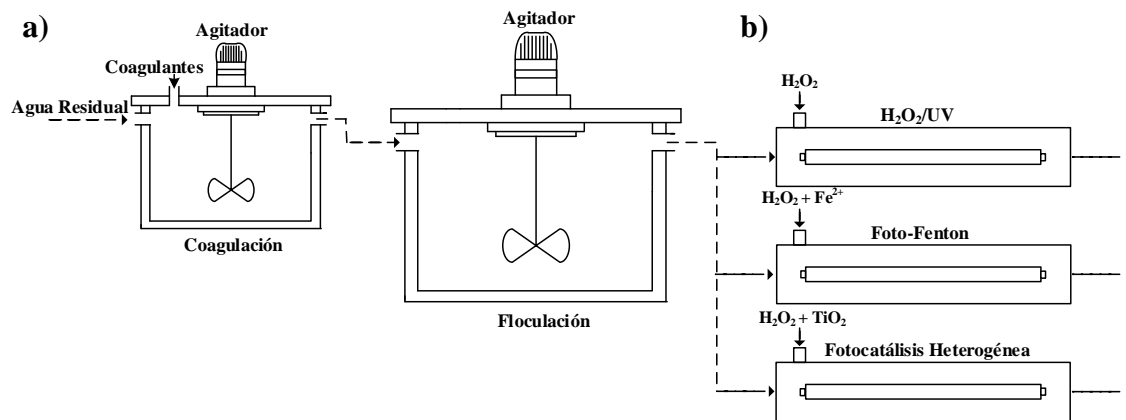


Figura 2 Diagrama de la Planta Piloto utilizada en estado no estacionario para a) la CF y b) los tres Procesos de Oxidación Avanzada estudiados (H₂O₂/UV, foto-Fenton y TiO₂/H₂O₂/UV)

Para el desarrollo de los experimentos con el sistema combinado de CF y POAs llevados a cabo en el laboratorio, se usó la planta piloto cuyo diagrama se muestra en la Figura 2. La planta piloto consiste en un tratamiento de CF previo a tres POAs diferentes. La CF se hace en un reactor de 1L de volumen de forma discontinua, teniendo en cuenta que el tiempo de retención hidráulica en la floculación será mayor que en la coagulación.

Los POAs se hicieron en el mismo reactor en discontinuo que se observa en la Figura 1.

4.2 Métodos Analíticos

4.2.1 Determinaciones Físicas y Químicas

4.2.1.1 DQO y COT

Para el estudio del agua sintética con el pigmento se estudia la evolución de la eliminación de la DQO.

La DQO se determina de acuerdo con el método de la Asociación de Salud Pública Americana, la Asociación de Obras de Agua Americana y la Federación Medioambiental del Agua (APHA-AWWA-WEF). Este método analítico utilizado consiste en la oxidación a reflujó cerrado colorimétrico, basado en una oxidación fuerte



de la materia orgánica utilizando un oxidante fuerte como es el dicromato potásico ($\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$), en medio ácido fuerte, en exceso de H_2SO_4 . Las muestras se llevan a 150°C en presencia de una cantidad conocida de dicromato potásico y de un catalizador de plata en medio fuertemente ácido durante un período de dos horas. Una parte del dicromato se reduce por las materias oxidables presentes produciéndose Cr^{3+} , originando un color determinado espectrofotométricamente a una absorbancia de 600 nm (APHA, 2012).

Para el estudio del agua industrial textil con tinte se estudia la evolución de eliminación del COT. A diferencia del método de determinación de la DQO, el COT es independiente del estado de oxidación de la materia orgánica. El COT se determina con el analizador FormarcSHT TOC/TN que consiste en una combustión oxidativa a 950°C . El análisis típico del COT se mide tanto el Carbono Total (CT) presente en la muestra como el Carbono Inorgánico Total (CIT), que restando a ambos se obtiene el COT.

4.2.1.2 pH

El principio básico de la determinación electrométrica del pH es la determinación de la actividad de los iones hidrógeno (H^+) por medición potenciométrica utilizando un electrodo patrón de hidrógeno y otro de referencia. El pH de los sistemas acuosos se puede medir convenientemente con un medidor de pH. En concreto, se ha usado el de la casa comercial Crison pH 25®. El equipo se tiene que calibrar diariamente de acuerdo con las instrucciones del fabricante usando soluciones tampón de pH 4,0 y 7,0. Para la medida del pH se introduce medidor en la muestra en agitación y se espera hasta que se estabilice la medida.

4.2.1.3 Color

Las medidas de color se determinaron de acuerdo con la UNE-EN ISO 7887:1994. La intensidad del color de la muestra de agua se caracteriza por su grado de absorción de la luz a la longitud de onda de absorción máxima y cuantificada por la medición del coeficiente de absorción con la ayuda del espectrofotómetro Helios γ (ThermoSpectronic) ubicado en el laboratorio. Las muestras se midieron a las absorbancias para las longitudes de onda de 436, 525 y 620 nm, ya que los residuos de



plantas de tratamiento de aguas residuales industriales no presentan máximos de absorción lo suficientemente claros y diferenciados por lo que deben examinarse todas las longitudes de onda especificadas anteriormente. Finalmente, la longitud de onda utilizada para calcular los rendimientos obtenidos en eliminación de color fue 436 nm, debido a que estos resultados fueron los únicos que mostraron diferencias; las otras longitudes de onda descritas en la normativa dieron unos resultados constantes.

Antes de la medición, se filtra la muestra de agua con el fin de evitar interferencias debidas a la presencia de sustancias no disueltas.

4.2.1.4 Turbidez

Las medidas de turbidez se determinaron usando la norma UNE-EN ISO 7027:1999. Las medidas de turbidez pueden verse afectadas por la presencia de sustancias disueltas que absorban la luz, sin embargo, esto puede minimizarse realizando medidas a longitudes de onda superiores a 800nm. La medida de la turbidez debe ser a 860nm con el espectrofotómetro y los resultados obtenidos se meten en la recta patrón previamente hecha de formacina.

Antes de la medición, se filtra la muestra de agua con el fin de evitar interferencias debidas a la presencia de sustancias no disueltas.

4.2.2 Análisis Estadístico

Los datos obtenidos a través de los distintos estudios llevados a cabo en esta investigación, se analizan con el programa de estadística SPSS 21.0 para Windows. Se utiliza la prueba de diferencias menos significativas (LSD-test) para medir las diferencias entre los resultados obtenidos para las diferentes condiciones de operación estudiadas. Se utiliza el análisis de varianza (ANOVA) para evaluar la homogeneidad de varianza con un nivel de significación del 5% ($P < 0,05$).

4.3 Modelos Cinéticos Propuestos

El primer paso para diseñar un tratamiento para aguas residuales es trabajar con las variables operativas bajo escala de laboratorio y a partir de ahí comenzar el escalado del



proceso. El escalado fue definido por García-Ochoa y Gómez (2009) como un procedimiento para el diseño y construcción de un sistema a gran escala sobre la base de los resultados de experimentos con equipos a pequeña escala. Ju y Chase (1992) y Junker (2004) han clasificado el escalado en tres escalas: laboratorio, planta piloto y escala de producción. Se necesitan los estudios elementales llevados a cabo en el laboratorio para optimizar el proceso en una planta piloto anterior a la producción industrial.

Los POAs pueden ser matemáticamente modelados en varios niveles diferentes, dependiendo de las vías cinéticas conocidas y constantes de velocidad de reacción, dando la mayor información y proporcionando el mejor ajuste entre los datos del modelo y del laboratorio (Crittenden et al., 1999).

Tabla 4 Ecuaciones cinéticas aplicadas

Modelo	Ecuación	Parámetros
Pseudo-primer Orden	$C_t = C_0 - (C_e * (1 - e^{-k*t}))$	C₀ : Concentración de COT inicial (mg/L) C_t : Concentración de COT a cualquier tiempo, t, (mg/L) C_e : Capacidad de eliminación en el equilibrio (mg/L) t : Tiempo del proceso (min) k_{1,2,0,1,2} : Constantes de velocidad a : tasa de concentración de COT inicial (mg/L min) b : Constante de eliminación (mg/L)
Pseudo-segundo Orden	$C_t = C_0 - \frac{t * k * C_e^2}{1 + k * C_e}$	
Orden Zero	$C_t = C_0 + k_0 * t$	
Primer Orden	$C_t = C_0 * e^{k_1*t}$	
Segundo Orden	$C_t = \frac{C_0}{1 + k_2 * C_0 * t}$	
Tercer Orden	$\sqrt{\frac{C_0^2}{1 + k_3 * C_0^2 * t}}$	
Ecuación tipo Elovich	$C_t = C_0 + \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t)$	

Se desarrollaron modelos de dinámica de fluidos computacionales que simulan el rendimiento de los reactores UV con el fin de simular fotorreactores UV para la



eliminación química mediante la oxidación provocada por los radicales hidroxilo a base de la oxidación UV (Elyasi y Taghipour, 2010). El principal propósito de los modelos cinéticos es mostrar la relación de la tasa de degradación o mineralización constantes en los parámetros de operación, concentración de H_2O_2 , contenido orgánico inicial, intensidad de la luz, concentración de catalizador, etc. (Lan et al., 2008; Kusic et al., 2009; Lucas et al., 2009 (a, b); Kralik et al., 2010; Santos et al., 2010).

El desarrollo de los modelos fundamentales capaces de describir las características clave del sistema es quizás la herramienta más útil para el éxito del escalado y para la determinación de las condiciones óptimas en la escala de producción (García-Ochoa y Gómez, 2009).

5 CAPÍTULO 1: Proceso de Oxidación Avanzada H_2O_2/UV para el Estudio del Tratamiento de Agua Residual Industrial Contaminada con Phthalo Blue

Procesos físico-químicos de Oxidaciones Avanzadas (H_2O_2/UV ; $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$; $TiO_2/H_2O_2/UV$) y la mejora con sistema de Coagulación-Floculación previo, en el tratamiento de aguas residuales para la eliminación de colorantes.

Cristina López López

5.1 Introducción

Los sistemas de tratamiento de agua residuales han sido designadas para minimizar los impactos directos al medio ambiente mediante la descarga del agua residual no tratada (Antoniadis et al., 2010); aunque las ftalocianinas son una clase de pigmentos difíciles de degradar por procesos biológicos convencionales debido a la biopersistencia de muchos compuestos orgánicos (Fatta-Kassinou et al., 2011) requiriendo de tratamientos físico-químicos. Para la purificación de agua se han descubierto varias técnicas basadas en la radiación UV con o sin reactivos para la degradación de una amplia variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos, las cuales proporcionan la formación de especies altamente reactivas como son los radicales hidroxilo (OH^\bullet). Estas técnicas son conocidas como POAs (Wenzel et al., 1999; Rizzo, 2011).

El objetivo principal de esta fase de investigación fue evaluar la eficiencia en eliminación del color y DQO en un agua residual sintética usando un pigmento no biodegradable, Phthalo Blue 36:6 (C.I. PB15:3) y la aplicación del proceso $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ para el tratamiento del agua residual bajo diferentes condiciones de pH y concentración de H_2O_2 . Además, a fin de analizar la influencia del tiempo en el proceso se estudiaron tres modelos cinéticos de la eliminación de materia orgánica.

5.2 Material y Métodos

5.2.1 Preparación Agua Sintética

El agua sintética se preparó según Gil Rodríguez (1998), conteniendo cada litro de agua destilada: 750 mg de glucosa monohidrato, 750 mg de sodio monohidrato L-glutamato, 1,12 g de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$, 1,06 g de PO_4HK_2 , 100 mg de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 100 mg de CaCl_2 ; añadiendo a la mezcla 50 mg del pigmento Phthalo Blue 36:3 que muestra una alta estabilidad química y térmica y propiedades semiconductoras. La solución se mezcló constantemente durante 24 horas con el fin de disolver completamente todos los reactivos. El pH se ajustó a 3, 7 y 11 para los diferentes experimentos usando ácido sulfúrico (98%) e hidróxido sódico (96%), según fuera necesario.



5.2.2 Procedimiento Experimental

Los experimentos se realizaron con un agua sintética con un influente de $1740 \text{ mgO}_2/\text{L} \pm 152,1 \text{ mgO}_2/\text{L}$ de DQO. El pH se ajustó a 3, 7 y 11 para cada experimento con el fin de encontrar las condiciones operativas más favorables para conseguir altas eficiencias en eliminación de color y DQO (Alaton et al., 2002; Schrank et al., 2007; Rizzo, 2011). El reactor (Figura 1) se llenó con el agua y el oxidante se añadió cuando la temperatura fue estable a $25^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$. La solución se mantuvo en continua agitación para tener una mayor superficie de contacto con la luz UV. Las muestras se tomaron cada 15 minutos a través del grifo del que dispone el fotorreactor y todos los experimentos duraron 2 horas (Bali et al., 2004; Schrank et al., 2007).

Las dosis de peróxido de hidrógeno que se eligieron fueron 0,25, 0,5, 1, 2 g/L de acuerdo con Schrank (2007) y 5 g/L para estudiar el comportamiento del proceso $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ con un exceso de oxidante.

5.2.3 Modelos Cinéticos

En la investigación se han usado tres modelos cinéticos para comparar los datos de eliminación de materia orgánica. Estos modelos permitieron el ajuste cinético del proceso bajo las diferentes condiciones operativas estudiadas. El “mejor ajuste” se eligió por el alto coeficiente de correlación entre los datos empíricos y teóricos. Con el fin de comparar la eficiencia de los modelos, se calculó la tasa de degradación para los modelos de primer orden, pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden como se muestra en la Tabla 4 (Ho y McKay 1998; Ho et al. 2000; Calero et al. 2011).

5.3 Resultados y Discusión

El POA $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ se ha usado en esta investigación para la decoloración y la eliminación de DQO del agua residual sintética textil bajo las diferentes condiciones estudiadas, como eran el pH y las concentraciones de peróxido de hidrógeno.

5.3.1 Efecto de H_2O_2/UV en la Eliminación de DQO

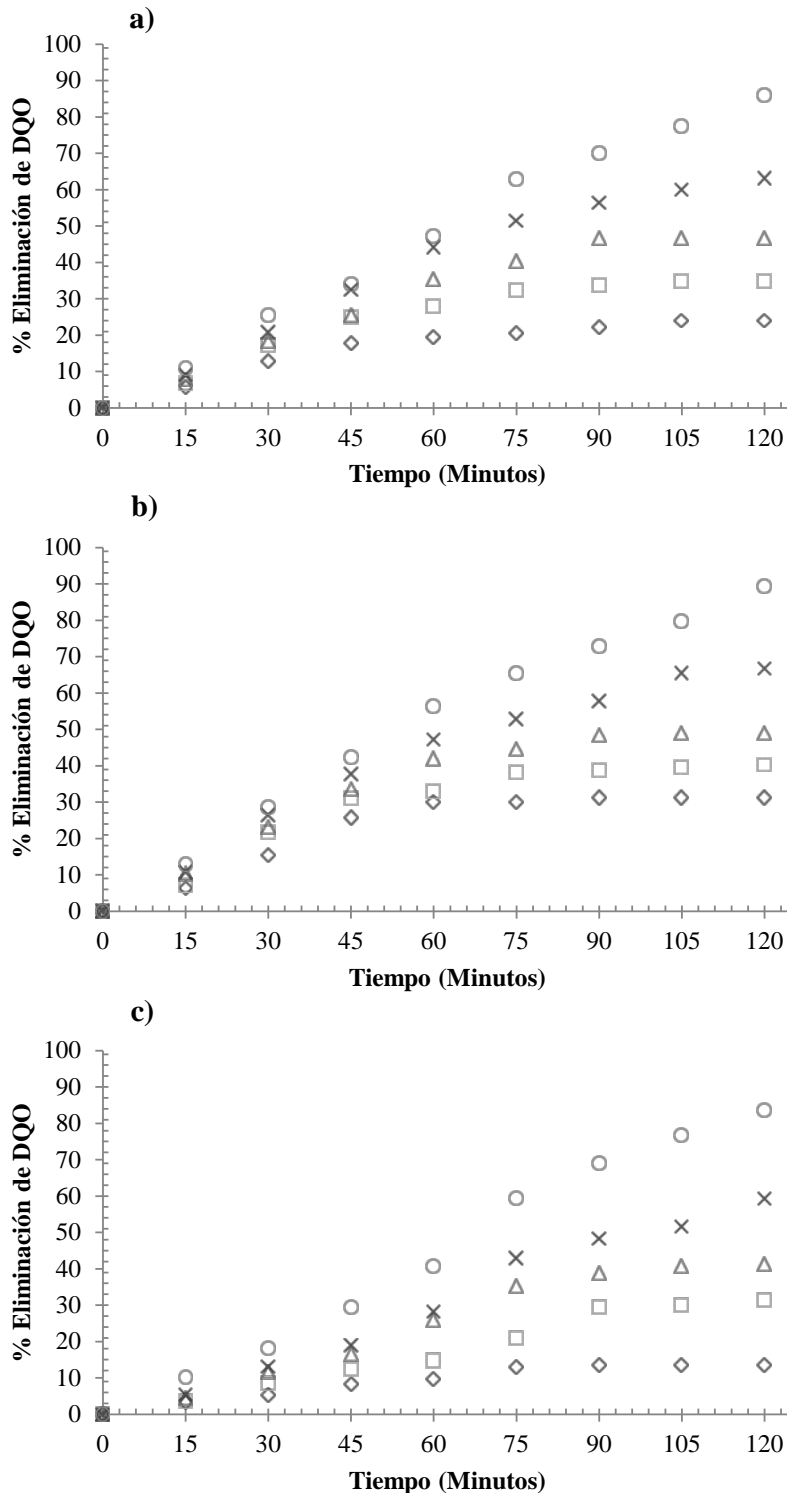


Figura 3 Porcentaje de eliminación de DQO a lo largo del tiempo bajo las cinco concentraciones de H_2O_2 : 0,25 (\diamond), 0,5 (\square), 1 (Δ), 2 (X) y 5 (\circ) g/L y los tres pH diferentes: a) 3, b) 7 y c) 11.

Procesos físico-químicos de Oxidaciones Avanzadas (H_2O_2/UV ; $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$; $TiO_2/H_2O_2/UV$) y la mejora con sistema de Coagulación-Floculación previo, en el tratamiento de aguas residuales para la eliminación de colorantes.



La Figura 3 muestra los valores obtenidos en eliminación de DQO durante el POA. Los experimentos tuvieron una duración de 2 horas, de igual forma que otros autores utilizaron en sus investigaciones (Bali et al., 2004; Schrank et al., 2007), con tres diferentes pH, cinco concentraciones de H_2O_2 y a intervalos de tiempo regulares de 15 minutos, se tomaron las muestras del fotorreactor y a continuación se analizaron.

Además, en la Tabla 18(a) se observan los datos medios de eliminación de DQO cada 15 minutos, obtenidos con el agua sintética con Phthalo Blue y con el proceso H_2O_2/UV para las diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno y para los diferentes pH.

En la Figura 3, se observa que para la eliminación de DQO el H_2O_2/UV trabajaba mejor a pH neutro (7) que a pH ácido (3) y alcalino (11), independientemente de la concentración de H_2O_2 utilizada; además, la tasa de eliminación de DQO era más alta cuando la concentración de H_2O_2 aumentaba, independientemente del pH. Se puede observar que la eliminación de DQO era más alta cuando las concentraciones de H_2O_2 estaban dentro del rango 0-2 g/L que cuando estaba de 5 g/L, pudiéndose asumir que existe un exceso de H_2O_2 en el proceso porque se consiguió el mismo porcentaje en eliminación de DQO con la concentración más alta de H_2O_2 (5 g/L) a los diferentes pH, con un promedio de $86,4 \pm 2,9\%$.

Los experimentos mostraron diferentes comportamientos con cada uno de los distintos pH (3, 7 y 11) estudiados en relación con el tiempo. La eliminación de DQO a pH 7 con 0,25 y 0,5 g/L de H_2O_2 fue estable hasta el comienzo de la segunda hora del tratamiento (Figura 3b), esto puede ser debido a que la cantidad total de H_2O_2 se consumió en los primeros 60 minutos; por ello, se podría decir que con una hora sería más que suficiente para eliminar la DQO en este experimento. Yonar (2006) usó 60 minutos en su investigación. Por otro lado, a pH 3 y 11 (Figura 3a y c, respectivamente) la eliminación de DQO se completó más tarde, y fue estable a partir del minuto 75 de tratamiento. Con esto se asume que con el fin de eliminar la DQO del agua contaminada, el H_2O_2 es consumido en este tiempo, así que el proceso bajo pH 7 es el más eficiente de los tres estudiados. Si la concentración de H_2O_2 es alta, el tiempo necesario para consumirlo también va a ser alto. Los experimentos hechos con 1 g/L presentaban la misma tendencia. Bajo la concentración de 1 g/L de H_2O_2 para pH neutro y ácido, la



eliminación empezó a ser estable después de 90 minutos de tratamiento, mientras que para pH alcalino empezó a serlo a los 105 minutos; con 2 g/L de H_2O_2 y a pH neutro se consumió el máximo de DQO a los 105 minutos, pero no se alcanzó la estabilidad con los otros dos pH estudiados durante el experimento. Por lo tanto, se mostró que para pH ácido y alcalino, el H_2O_2 se consume más despacio, confirmando que el tratamiento más favorable fue a pH 7.

5.3.2 Efecto de H_2O_2 /UV en la Eliminación de Color

La eliminación de color presentó el mismo comportamiento que la eliminación de DQO. La Figura 4 muestra los rendimientos de eliminación de color obtenidos durante el proceso H_2O_2 /UV, la Tabla 17 muestra los valores de eliminación cada 15 minutos del proceso. El tratamiento mostró una alta eficiencia a pH neutro; aunque es la misma tendencia que para la eliminación de DQO, la eliminación de color se consiguió más rápidamente, es decir, a un tiempo de reacción mayor. De igual forma que en el caso anterior, se elimina más color cuando la concentración de H_2O_2 era más alta, independientemente del pH que se utilizara. A pH 7, bajo las concentraciones de H_2O_2 dentro del rango de 0-2g/L, la tasa de eliminación de color fue más baja que cuando se usó 5 g/L de H_2O_2 . La tasa máxima de eliminación de color fue del 68,95% con 5g/L de H_2O_2 . Con los otros pH, la eliminación fue menor, con un valor máximo de 27,39% y 40,85% bajo pH alcalino y ácido, respectivamente, en presencia de 5 g/L de H_2O_2 . En este caso, se puede asumir que el reactivo se consumió completamente en todos los experimentos debido a que los tiempos de reacción son más bajos que en la eliminación de DQO. Esto ocurre porque el color está compuesto solo por sustancias orgánicas, mientras que la DQO está compuesto por sustancias orgánicas e inorgánicas requiriendo más tiempo para su total consumo.

La eliminación de color era más alta cuando la concentración de H_2O_2 aumentaba. La Figura 4b muestra que la eliminación de color bajo pH neutro con 0,25, 0,5 y 1 g/L de H_2O_2 fue estable después de 30 minutos de tratamiento, mientras que para el rango de 2-5 g/L el proceso empieza a ser estable después de 60 minutos; aunque, a pH 3 (Figura 4a) y pH 11 (Figura 4c) bajo el rango de 0,25-5 g/L de H_2O_2 , la eliminación de color fue estable después de los 60 y 90 minutos de proceso, respectivamente. Se puede observar



que para pH ácido y alcalino, el H_2O_2 es consumido más despacio en comparación con pH neutro, pero a pH 3 la eliminación de color fue más alta que a pH 11. En los experimentos de eliminación de color, a pH 3 y 7 debería ser suficiente un intervalo de 60 minutos, como Silva (2012) usó en su trabajo. Por lo tanto, el pH óptimo para este tratamiento es 7, el cual está en conformidad con los resultados obtenidos por Rismayani (2004) que mostraban un comportamiento favorable del proceso bajo la condición de pH neutro.

5.3.3 *Análisis Estadístico*

El análisis estadístico que se realizó con los resultados obtenidos de los experimentos de eliminación de DQO mostró diferencias estadísticamente significativas en el tiempo tanto para los diferentes pH como para las concentraciones de H_2O_2 estudiadas. Después de la primera hora de tratamiento, se obtuvieron p-valores de ANOVA menores de 0,05. En el minuto 60, se obtuvieron diferencias estadísticamente significativas entre la menor y mayor concentración (p-valor = 0,046), lo que indica que cuanto mayor es el tiempo, menor será el p-valor entre las concentraciones. En el minuto 75, también se obtuvieron p-valores inferiores a 0,05 entre 0,25 y 2 g/L de H_2O_2 (p-valores = 0,006), entre 0,5 y 5 g/L (p-valor de 0,002), y entre 1 y 5 g/L con un p-valor de 0,024. A los 90 minutos de tratamiento, se obtuvieron p-valores inferiores a 0,05, entre 0,25 y 1 g/L y entre 0,5 y 2 g/L de H_2O_2 con p-valores de 0,010 y 0,019, respectivamente. En el minuto 105 se obtuvieron diferencias estadísticamente significativas entre 2 y 5 g/L (p-valor=0,036). Al final del tratamiento, se obtuvo un p-valor inferior a 0,05 entre 1 y 2 g/L (p-valor = 0,032).

En relación a la influencia del pH, el comportamiento no fue el mismo que en el caso anterior; solo se consiguieron diferencias estadísticamente significativas en la primera hora del tratamiento, a los 30 minutos entre el pH 7 y 11 (p-valor de 0,009) y al minuto 45 entre los mismos valores de pH con un p-valor de 0,008. En tiempos más largos de tratamiento (duración por encima de los 60 minutos) no se obtuvieron p-valores inferiores de 0,05.

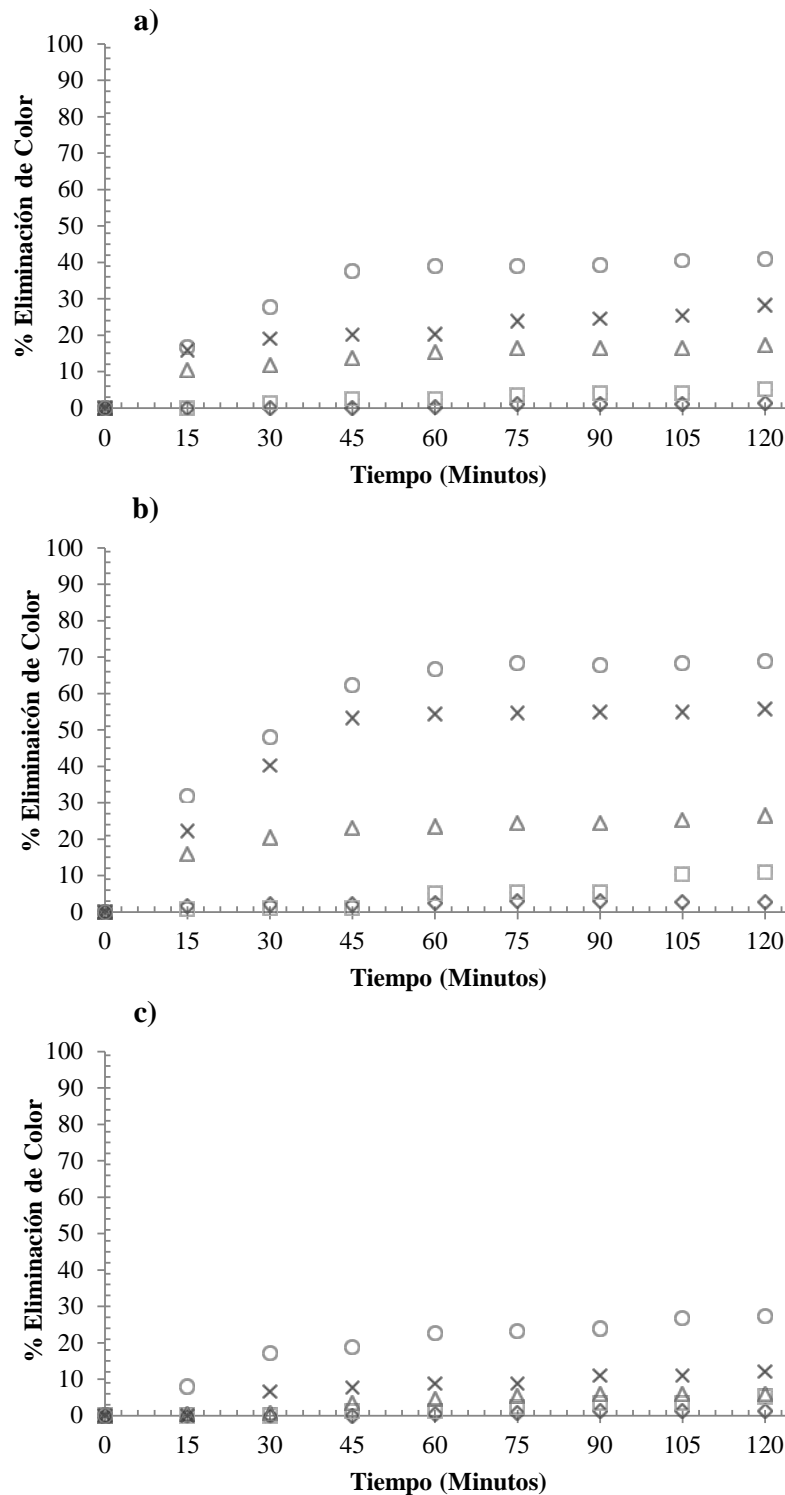


Figura 4 Porcentaje de eliminación de color a lo largo del tiempo bajo las cinco concentraciones de H_2O_2 : 0,25 (\diamond), 0,5 (\square), 1 (Δ), 2 (X) y 5 (\circ) g/L y los tres pH diferentes: a) 3, b) 7 y c) 11.

El análisis estadístico de los valores obtenidos de la eliminación de color mostró un comportamiento similar debido a la relación entre el color y la DQO, aunque con un

Procesos físico-químicos de Oxidaciones Avanzadas (H_2O_2/UV ; $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$; $TiO_2/H_2O_2/UV$) y la mejora con sistema de Coagulación-Floculación previo, en el tratamiento de aguas residuales para la eliminación de colorantes.



tiempo de reacción menor debido a que la eliminación de color fue más rápida que la eliminación de DQO. En relación a la influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno, transcurridos los primeros 45 minutos de tratamiento, se obtuvieron p-valores menores de 0,05. En la primera hora de tratamiento se obtuvieron también p-valores inferiores a 0,05 entre 0,25 y 2 g/L, entre 0,5 y 5 g/L y entre 1 y 5 g/L de H₂O₂ (0,005, 0,001 y 0,023, respectivamente). A los 75 minutos, entre 0,25 y 1 g/L y entre 0,5 y 2 g/L de H₂O₂ se obtuvieron diferencias estadísticamente significativas, de 0,009 y 0,0018, respectivamente. En el minuto 90 del proceso, se obtuvo un p-valor inferior a 0,05 también entre 2 y 5 g/L (0,035). A los 105 y 120 minutos, se obtuvo un p-valor de 0,031 entre 1 y 2 g/L. Respecto a la influencia del pH en la evolución del color, dada su elevada eliminación desde los primeros minutos no fueron observadas diferencias dado su práctica total eliminación a los 15 minutos (primera toma de muestra).

5.3.4 Modelos Cinéticos

Un importante aspecto en esta clase de procesos es la relación con el tiempo y con el fin de caracterizar su relación se proponen tres modelos en este estudio representados en la Tabla 4, los cuales son los modelos de primer orden, pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden. La Figura 5 muestra los valores empíricos y los valores de eliminación de materia orgánica de los modelos de primer orden (a, b y c), pseudo-primer orden (d, e y f) y pseudo-segundo orden (g, h y i) para cada pH y para las diferentes concentraciones de H₂O₂. Los valores de eliminación del modelo son altos cuando el tiempo es alto. En la Figura 5 se puede observar que el comportamiento de los experimentos fue el mejor para los tres modelos a pH 7, porque el consumo ocurre independientemente de la tasa máxima de la eliminación que está en concordancia con los resultados mostrados previamente.

La tasa de degradación de materia orgánica aumenta con la concentración de H₂O₂, y el pH también tiene influencia, obteniéndose los valores más altos de eliminación a pH 7 y los más bajos a pH 11. Este efecto se muestra en los diferentes modelos probados, así como en la Figura 5; cuando la concentración de H₂O₂ es mayor, la representación del modelo bajo esta concentración es también mayor. La bondad del modelo se ha analizado utilizando la tasa de correlación (R^2), presentando los tres modelos analizados

una R^2 de más de 0,843 (Tabla 5). Los valores medios de la tasa de correlación fueron $0,945 \pm 0,044$, $0,985 \pm 0,009$, $0,972 \pm 0,01815$ con el primer orden, pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, respectivamente. En la Figura 5 se puede observar que la eliminación máxima aumenta cuando aumenta la concentración de H_2O_2 , independiente del pH. En varios casos, la velocidad máxima es la misma bajo diferentes pH, lo cual puede ser debido a que la tasa máxima siendo dependiente de la concentración de H_2O_2 . Bajo concentraciones más bajas de H_2O_2 , se han observado diferencias en la tasa máxima, con el valor más alto a pH 7 y el valor más bajo a pH 11.

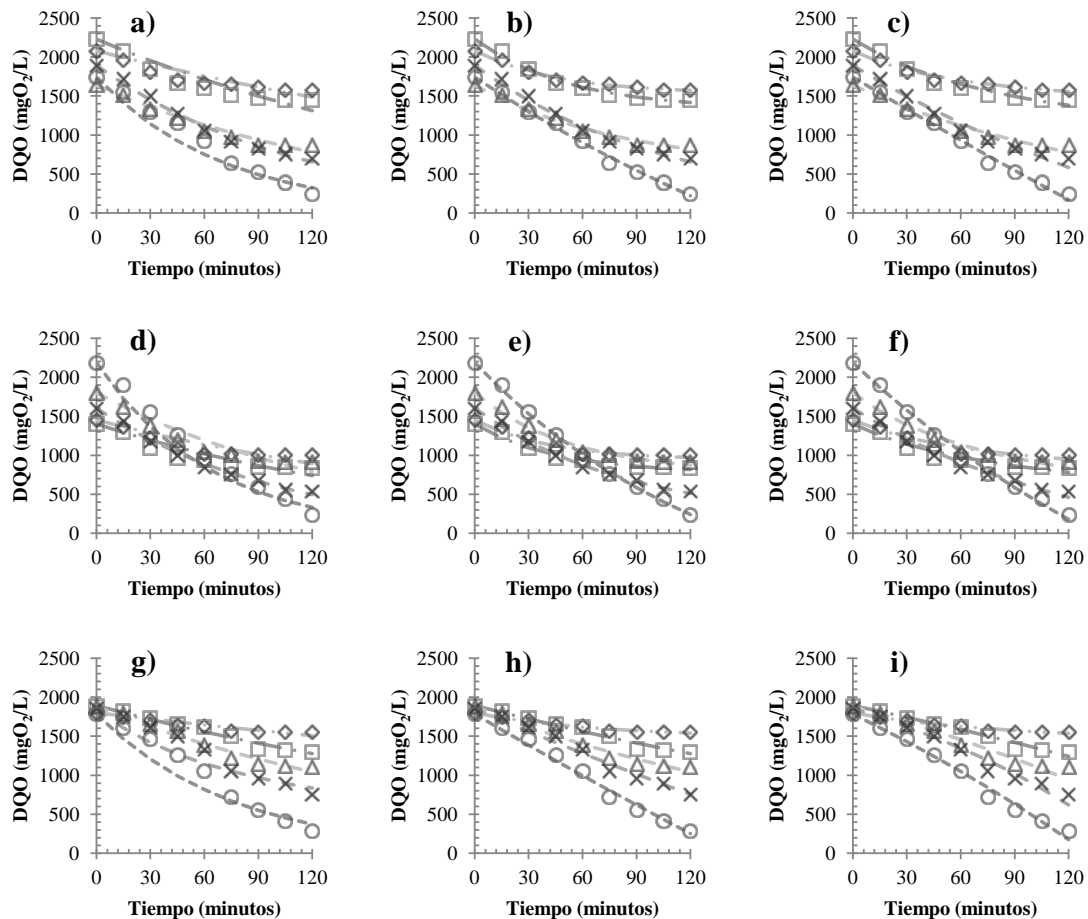


Figura 5 Eliminación de DQO (mgO_2/L) de los modelos de primer orden, pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden a pH 3 (a, d y g, respectivamente), pH 7 (b, e y h, respectivamente) y pH 11 (c, f e i, respectivamente) y a las diferentes concentraciones de H_2O_2 para los valores Empíricos y del Modelo: 0,25 (\diamond), 0,5 (\square), 1 (Δ), 2 (\times) y 5 (\circ) g/L y 0,25 (— · —), 0,5 (— · —), 1 (— · —), 2 (— · —) y 5 (— · —) g/L, respectivamente.

En la Tabla 5 se observan los datos de las constantes cinéticas de los tres modelos para las diferentes concentraciones de H_2O_2 y los tres pH utilizados en la presente investigación. Aunque los tres modelos presentaban un buen ajuste de los datos de eliminación de materia orgánica, el modelo de "mejor ajuste" fue el pseudo-primer orden puesto que presentaba la tasa de correlación más alta (0,994) entre los datos empíricos y la de los modelos (Figura 5d, e y f). Se puede observar que la constante k fue mayor en los tres modelos cinéticos y para todas las concentraciones de oxidantes a pH 7, avalando de esta forma que a este pH el sistema de H_2O_2/UV funciona mejor eliminando la materia orgánica.

Tabla 5 Constantes cinéticas de los modelos

Concentración de H_2O_2	pH	Primer Orden		Pseudo-primer Orden			Pseudo-segundo Orden		
		K	R ²	K	Ce	R ²	K	Ce	R ²
0,25	3	-2,81E-03	0,891	2,21E-02	544,37	0,991	1,69E-05	832,97	0,982
	7	-4,04E-03	0,843	2,35E-02	510,27	0,963	1,30E-05	872,10	0,932
	11	-1,49E-03	0,925	1,42E-02	317,71	0,979	1,55E-05	532,62	0,974
0,5	3	-4,41E-03	0,916	1,94E-02	900,12	0,987	5,98E-06	1592,08	0,970
	7	-5,32E-03	0,893	2,19E-02	628,74	0,978	8,36E-06	1151,70	0,950
	11	-3,27E-03	0,974	2,59E-03	2309,07	0,975	1,37E-07	-5975,96	0,972
1	3	-6,20E-03	0,969	1,20E-02	1071,75	0,985	1,72E-06	2512,49	0,972
	7	-6,88E-03	0,939	1,90E-02	1030,84	0,988	5,88E-06	1742,13	0,974
	11	-4,93E-03	0,973	5,23E-03	1793,88	0,974	3,16E-07	-4530,20	0,941
2	3	-8,86E-03	0,991	9,39E-03	1829,64	0,992	4,28E-07	5742,99	0,979
	7	-9,76E-03	0,993	1,16E-02	1449,85	0,995	1,47E-06	3170,12	0,988
	11	-6,97E-03	0,973	1,39E-03	7144,41	0,985	9,15E-07	-2791,51	0,969
5	3	-1,40E-02	0,969	3,45E-03	4489,19	0,995	2,35E-08	24412,82	0,993
	7	-1,57E-02	0,982	7,15E-03	3372,10	0,998	2,94E-07	8613,30	0,994
	11	-1,30E-02	0,946	9,45E-04	14268,03	0,990	1,55E-07	-8532,84	0,986

5.4 Conclusiones del Capítulo 1

Considerando los resultados obtenidos en este capítulo, bajo las diferentes condiciones estudiadas es posible concluir que:

- ✓ Se obtuvieron unas tasas medias de eliminación de DQO de $86,38 \pm 2,9\%$, $63,03 \pm 3,7\%$, $45,73 \pm 3,9\%$, $35,49 \pm 4,5\%$ y $22,94 \pm 8,9\%$ con las concentraciones de H_2O_2 de 5, 2, 1, 0,5 y 0,25 g/L, respectivamente. Se asumió que había un exceso de H_2O_2 en el proceso con la mayor concentración, porque las diferencias entre 2 y 5 g/L de concentración de H_2O_2 son bajas.



- ✓ La mayor tasa de eliminación de DQO se obtuvo a pH 7 con 60 minutos de tiempo de reacción. Se muestra que el consumo de H_2O_2 es menor a pH ácido y alcalino.
- ✓ Con respecto a la eliminación de color, los valores más altos de eliminación se obtuvieron a pH 7 con valores de 68,95%, 55,68%, 26,44%, 10,96% y 2,75% con las concentraciones de H_2O_2 de 5, 2, 1, 0,5 y 0,25 g/L, respectivamente, observándose la misma tendencia que en la eliminación de DQO.
- ✓ Los modelos cinéticos usados mostraron que la concentración de H_2O_2 es más influyente en la tasa máxima de eliminación, mientras que el pH afectó principalmente al tiempo durante el cual se produjo la reacción. El modelo de "mejor ajuste" era para pseudo-primer orden ya que presentaba la tasa de correlación más alta con un valor de $0,985 \pm 0,009$.
- ✓ Por lo tanto, se puede concluir que la mejor concentración de peróxido de hidrógeno de las estudiadas es 5 g/L en un tiempo de 120 minutos.



ugr

Universidad
de Granada

6 CAPÍTULO 2: Procesos de Oxidación Avanzada ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, foto-Fenton y $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) para el Tratamiento de Agua Residual Textil e Influencia del Proceso en la Toxicidad del Efluente

Procesos físico-químicos de Oxidaciones Avanzadas ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$; $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$; $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) y la mejora con sistema de Coagulación-Floculación previo, en el tratamiento de aguas residuales para la eliminación de colorantes.

Cristina López López

6.1 Introducción

Uno de los POAs más comúnmente estudiado combina la fotólisis ultravioleta con peróxido de hidrógeno (UV/H₂O₂), este es uno de las tecnologías de POAs más apropiadas para eliminar compuestos orgánicos tóxicos de las aguas porque esta reacción suele ocurrir de forma natural en el medio (Schrank et al., 2007). H₂O₂/UV implica la producción de radicales hidroxilo (OH[•]) reactivos y no selectivos y pueden iniciar reacciones de decoloración por la reacción con las moléculas del tinte (Alnaizy y Akgerman, 2000). Estos radicales son producidos por agentes oxidantes como es el peróxido de hidrógeno (H₂O₂), a menudo combinado con catalizadores metálicos o semiconductores y radiación UV (Homem y Santos, 2011). El efecto de la toxicidad usando el H₂O₂ es importante de considerar también, siendo esta toxicidad producida por el peróxido de hidrógeno estudiada por otros autores en el proceso de oxidación. A bajas concentraciones de H₂O₂, p.e. 3 mM H₂O₂ (Liu et al., 2012) o por debajo de 50 mg/L (Parkinson et al, 2001) y usando radiación UV, no se detectó toxicidad en el tratamiento del agua, aunque la toxicidad no se estudió a altas concentraciones.

Otro POA popular es el foto-Fenton, el cual es un proceso efectivo para muchos procesos de aguas residuales industriales (Bautista et al., 2008; Módenes et al., 2012), especialmente para aguas residuales textiles que contienen altos niveles de tintes, compuestos orgánicos recalcitrantes y SS (Yu et al., 2013). La oxidación Fenton es un proceso de oxidación homogénea y se considera que es una reacción de oxidación catalizada por metales, en la que el hierro actúa como el catalizador (Tekin et al., 2006; Saritha et al., 2007), incluyendo reacciones de peróxidos (por lo general H₂O₂) con iones de hierro para formar especies activas de oxígeno (OH[•]) que oxidan compuestos orgánicos o inorgánicos cuando están presentes (Pignatello et al., 2006).

Uno de los POAs más prometedores es la fotocatalisis heterogénea de TiO₂ (Chen et al., 2009). Este proceso es una tecnología de tratamiento emergente con ventajas clave como son la falta de limitaciones de transferencia de masa, funcionamiento en condiciones ambientales y el posible uso de la irradiación solar; además, el propio catalizador es económico y de fácil disponibilidad (Velegraki et al., 2006). El TiO₂ se



usa ampliamente en POAs porque es una fotocatalisis no tóxica, y es biológica y químicamente inerte (Medana et al., 2008; Sakkas et al., 2009). El proceso puede decolorar fácilmente y reduce considerablemente la carga orgánica de la tintorería y efluentes relacionados (Velegraki et al., 2006).

El objetivo de esta investigación fue evaluar el efecto tóxico de H_2O_2 en las aguas residuales textiles contaminados con colorante no biodegradable utilizando un bioensayo Microtox con *Vibrio fischeri* después del tratamiento con tres POAs diferentes, es decir, H_2O_2/UV , foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea ($TiO_2/H_2O_2/UV$). Las eficiencias en eliminación de COT y la eficiencia de eliminación del color también se estudiaron en cada caso.

6.2 Material y Métodos

6.2.1 Preparación del Agua Sintética

La composición del agua residual fue similar a la propuesta por Gil Rodríguez (1998) en su investigación. Para un litro de agua se añadió: 750 mg de glucosa monohidrato, 750 mg de sodio monohidrato L-glutamato, 1,12 g de PO_4H_2K , 1,06 g de PO_4HK_2 , 100 mg de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ y 100 mg de $CaCl_2$ y 500 mg de mezcla de tintes sintéticos. En todos los casos, el pH del agua residual se ajustó a 3 usando ácido sulfúrico (10%). La solución se mantuvo durante 24 horas en agitación para asegurarse que todos los reactivos estuvieran completamente disueltos.

6.2.2 Procedimiento Experimental

El reactor, mostrado en la Figura 1, se llenó con el agua residual y se mantuvo bajo constante agitación con el fin de conseguir la mayor superficie de contacto con la luz UV. El oxidante (H_2O_2) y el catalizador (Fe^{2+} y TiO_2) se añadieron una vez que la temperatura fue constante a $25^\circ C \pm 0,5^\circ C$. Las muestras se recogieron cada 15 minutos a través de un grifo del que dispone el fotorreactor (Figura 1) y cada experimento duró 2 horas (Kajitvichyanukul y Suntronvipart, 2006; Schrank et al., 2007; Lucas et al., 2009).

Las muestras con TiO_2 se filtraron con un filtro Millipore de $0,45 \mu m$ para eliminar las partículas del catalizador. En cada experimento se analizaron las propiedades tóxicas,

COT y color. En todos los procesos, las dosis de H_2O_2 fueron 0,25, 0,5, 1, 2 y 5 g/L (Schrank et al., 2007); las dosis de Fe^{2+} y TiO_2 fueron 40 mg/L y 200 mg/L, respectivamente (Kang et al., 2000; Fatta-Kassinos et al., 2011). Además, para comparar los procesos estudiados, una muestra control sin tinte se preparó de la cual se tomó las medidas apropiadas.

6.2.3 Estudio de Toxicidad (*Microtox*)

Para determinar la toxicidad del agua residual textil se usa un analizador *Microtox*® Model 500, el cual utiliza bacterias luminiscentes liofilizadas (*Vibrio fischeri*) como organismos de ensayo. El sistema de ensayo se basa en el principio de que la luminiscencia de las bacterias está directamente ligada a la respiración celular, por lo que cualquier inhibición de la actividad celular causado por los resultados de toxicidad provoca una reducción en el grado de luminiscencia (Tezcanli-Guyer e Ince, 2003). La luz emitida por la bacteria se mide después de 5 minutos de tiempo de contacto. La toxicidad se expresa en unidades de toxicidad, $UT=100/CE_{50}$ donde CE_{50} se define como la concentración efectiva de la sustancia tóxica, expresado como un porcentaje relativo a la resistencia de la muestra original, que causa una reducción del 50% en la salida de la luz de los organismos del ensayo durante el intervalo de tiempo designado (Tezcanli-Guyer e Ince, 2003; Lapertot et al., 2008).

6.2.4 Determinaciones Microbiológicas

Las bacterias coliformes que fermentan la lactosa producen ácido después de 24 a 48 horas a 37°C , mientras que las bacterias coliformes fecales fermentan la lactosa y producen ácido y gas después de 24 horas a 44°C . El material se filtró con un filtro de $0,45\ \mu\text{m}$ y las membranas de filtro se pusieron sobre placas de Endo Agar (Difco Manual™) a $\text{pH } 7,5\pm 0,2$ (APHA, 2012). Las muestras se incubaron durante 24 horas y se contaron las colonias para estimar los coliformes totales y fecales (UFC/100 ml) presentes en las muestras.



6.3 Resultados y Discusión

6.3.1 Efecto Tóxico de H_2O_2 en los Procesos de H_2O_2/UV , foto-Fenton y Fotocatálisis Heterogénea ($TiO_2/H_2O_2/UV$)

Teniendo en cuenta que la presencia de H_2O_2 influye en la toxicidad de las muestras (Barbusinski, 2005; Rodriguez et al., 2011), se llevaron a cabo los análisis de toxicidad de las diferentes concentraciones de H_2O_2 . En la Figura 6, se muestran los valores de toxicidad que fueron obtenidos en los procesos probados de acuerdo con las diferentes concentraciones de H_2O_2 y las concentraciones constantes de Fe^{2+} y TiO_2 que se usaron en los procesos con catalizador. Se analizó el efecto tóxico del tinte en el influente con los dos catalizadores; es decir, el influente con y sin tinte. Se observó, además, que cuando la concentración de H_2O_2 aumentaba, la toxicidad de la muestra aumentaba también. Por lo tanto, se encontró un aumento en la toxicidad medio (Figura 6) de $4,99 \pm 1,48$, $27,4 \pm 3,24$, $39,16 \pm 5,64$, $53,40 \pm 4,15$ y $59,39 \pm 4,67\%$ con 0,25, 0,5, 1, 2 y 5 g/L de H_2O_2 para los tres POAs, respectivamente. La Figura 6 muestra para el agua antes de la oxidación, que el tinte tiene un efecto tóxico para la bacteria *Vibrio fisheri*; la toxicidad del agua sin tinte fue menor que las otras muestras con tinte en todas las concentraciones de H_2O_2 , con un valor de 0,24% en la muestra sin peróxido. Se comprobó que las diferentes concentraciones de tinte pueden hacer una muestra tóxica, como le ocurrió a Vajnhandl y Le Marechal (2007) con una concentración inicial de 20 mg/L de tinte azo Reactive Black 5 y un proceso sonoquímico en el que ninguna toxicidad se detectó; aunque Gottlieb (2006), usando la misma concentración de tinte que en la presente investigación (500 mg/L), detectó toxicidad después de la hidrólisis. Con estos datos, se sugiere que la toxicidad se debió a la presencia de tinte; por otro lado, el catalizador TiO_2 es inerte, no imparte ninguna toxicidad adicional para el influente, como cita Medana (2008) y Sakkas (2009); la presencia de Fe^{2+} en el influente si aumentó la toxicidad de las muestras.

La Figura 6 muestra el análisis de toxicidad para cada uno de las cuatro muestras estudiadas. Se observó que, por un lado, el efecto tóxico del tinte aumentó con la concentración de H_2O_2 , como puede verse en la diferencia entre las dos curvas cuando el H_2O_2 aumenta; esto podría haber ocurrido si el peróxido de hidrógeno ha reaccionado

con el tinte. Por otro lado, en relación con los catalizadores utilizados, independientemente de la concentración de oxidante, el TiO_2 no aumentó la toxicidad de agua; sin embargo, la toxicidad del hierro fue relativamente constante independientemente de la concentración de peróxido, las muestras con Fe^{2+} mostraron un aumento medio de la toxicidad de $7,77 \pm 2,77\%$. Teniendo en cuenta los resultados anteriores, la adición de H_2O_2 al agua relativamente no tóxica hace al agua residual tóxica (Rodríguez et al., 2011). Aumentando la concentración de oxidante (2-5 g/L) en los procesos de fotocatalisis con TiO_2 y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, ambos presentaban la misma toxicidad. Con 1 g/L a los 60 minutos, había diferencias, pero a los 120 minutos, se observó la misma toxicidad; a las concentraciones de 0,25 y 0,5 g/L con el TiO_2 como catalizador, el agua era menos tóxica que sin un catalizador. Aunque, a altas concentraciones de H_2O_2 (1-5 g/L), la toxicidad del Fe^{2+} se vio afectada, y aumentó la toxicidad en relación con el proceso $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ y el proceso sin catalizador. A bajas concentraciones de oxidante, el foto-Fenton eliminó más toxicidad con respecto al proceso sin catalizador pero no más que con TiO_2 . El aumento de la toxicidad en el foto-Fenton fue mayor cuando las concentraciones de peróxido de hidrógeno aumentaban.

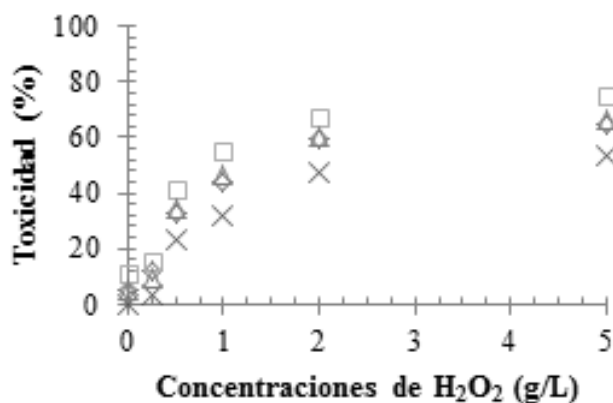


Figura 6 Valores de toxicidad (%) para los Procesos de Oxidación Avanzada $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, foto-Fenton y $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$: influente sin color (X), influente coloreado sin catalizador ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) (◇), influente coloreado con Fe^{2+} (□), influente coloreado con TiO_2 (Δ).

La Figura 7 muestra el efecto del Fe^{2+} en el proceso, independientemente de los rendimientos de eliminación de COT y color, con un comportamiento desfavorable con respecto a la toxicidad. La diferencia entre los valores obtenidos con el catalizador (Fe^{2+}) y sin catalizador era siempre positiva, mostrando un valor de toxicidad media de

$7,13 \pm 1,72\%$. Se observó que, a bajas concentraciones de H_2O_2 , la toxicidad disminuía a los 60 minutos y estaba cerca de cero en el caso de no usar catalizador; aunque, a concentraciones por encima de 1 g/L de oxidante, la toxicidad de las muestras fue mayor. Esto podría deberse al H_2O_2 , que es principalmente responsable de la toxicidad, que no se consume en el proceso. Por lo tanto, hay una concentración de peróxido de hidrógeno en el que la toxicidad es mínima, esta concentración estaba en el rango de 0,25 a 1 g/L de H_2O_2 .

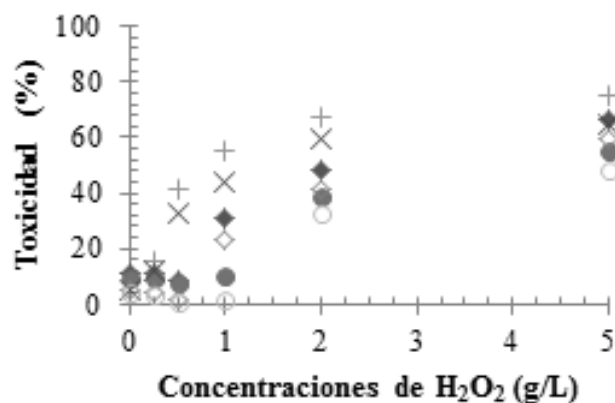


Figura 7 Efecto de la concentración de Fe^{2+} en los valores de toxicidad en el agua residual: 0 minutos con Fe^{2+} (+), 60 minutos Fe^{2+} (◆), 120 minutos Fe^{2+} (●), 0 minutos con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (x), 60 minutos con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (◇), 120 minutos con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (○).

La Figura 8 muestra el efecto del TiO_2 como catalizador en los POAs. Como se indicó anteriormente, el TiO_2 es inerte (Medana et al., 2008; Sakkas et al., 2009), de modo que no se observaron diferencias estadísticas en la toxicidad a los cero minutos entre las muestras con y sin catalizador. Un intervalo de concentraciones de H_2O_2 (0,25-1 g/L) mostró que la presencia de TiO_2 redujo la toxicidad del influente a los 120 minutos. Los ensayos al mismo tiempo, con concentraciones superiores a 1 g/L, mostraron una mayor toxicidad que el agua residual no tratada. De media, se consiguió una mejora en la toxicidad del $7,3 \pm 5,9\%$ en el proceso utilizando TiO_2 como catalizador, alcanzando en algunos casos una mejora de hasta un 15%. Por ejemplo, a los 60 minutos con 1g/L de H_2O_2 , la toxicidad con el catalizador fue de 53,84% frente al 46,61% obtenido sin el catalizador, mientras que a los 120 minutos con 0,25 g/L de H_2O_2 , la toxicidad usando el catalizador fue de 86,99 % en comparación con el 75,54% sin catalizador. Como muestra Kim (2007), la fotocatalisis con TiO_2 con fotolisis UV-B es el método más efectivo para eliminar los derivados tóxicos en el agua.

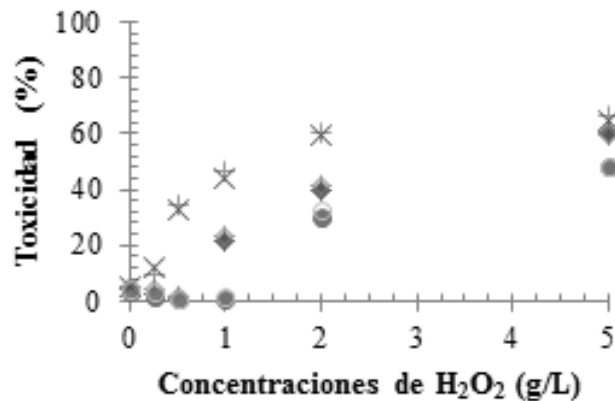


Figura 8 Efecto de la concentración de TiO₂ en los valores de toxicidad en el agua residual: 0 minutos con TiO₂ (+), 60 minutos con TiO₂ (◆), 120 minutos con TiO₂ (●), 0 minutos con H₂O₂/UV (x), 60 minutos con H₂O₂/UV (◇), 120 minutos con H₂O₂/UV (○).

6.3.2 Efecto de H₂O₂/UV, foto-Fenton y Fotocatálisis Heterogénea (TiO₂/H₂O₂/UV) en la Eliminación de COT

La Figura 9 muestra los valores obtenidos de eliminación de COT, observándose que la eliminación de COT aumentó con el tiempo en cada proceso para todas las concentraciones de peróxido de hidrógeno; aunque, en cada proceso para el COT, la eliminación aumentó con el incremento de las concentraciones de H₂O₂ a lo largo del tiempo.

En general, para la eliminación de COT a las mismas concentraciones de H₂O₂ y con las mismas condiciones con el proceso de fotocatálisis con TiO₂, se obtuvo una mejor tasa de eliminación de COT que con los otros procesos. Zhang et al. (2013) obtuvo una eliminación de COT cerca del 100% con 1 g/L de TiO₂ y 100 mg/L de H₂O₂. La adición de Fe²⁺ en el proceso foto-Fenton condujo a un aumento de la tasa de eliminación de COT en relación al proceso H₂O₂/UV, aunque este aumento no fue más alto que el que se observó en el proceso TiO₂/H₂O₂/UV.

A bajas concentraciones de H₂O₂, no hubo diferencias en la tasa de eliminación de COT a lo largo del tiempo. La tasa de eliminación de COT fue constante desde los 30 minutos como es posible observar en el proceso con Fe²⁺ usando 0,25 y 0,5 g/L de H₂O₂ (Figura 9b) y sin catalizador (Figura 9a) con las mismas concentraciones de H₂O₂. Esta tendencia se puede ver en ambos procesos, foto-Fenton y H₂O₂/UV, cuando se usan



0,25 y 0,5 g/L de oxidante. La tasa de eliminación de COT para foto-Fenton a estas concentraciones fue de 8,15 y 18,00% respectivamente a los 120 minutos, y para el proceso H_2O_2/UV la tasa de eliminación de COT fue 4,26 y 5,05% respectivamente al mismo punto de tiempo (Tabla 18a). En ambos procesos, la tasa de eliminación de COT fue estable después de los 75 minutos de tiempo de reacción. En relación al proceso $TiO_2/H_2O_2/UV$ (Figura 9c) a concentraciones más altas y puntos de tiempo posteriores, hubo una mayor eliminación de COT.

Con concentraciones más altas de H_2O_2 (1-5 g/L), el comportamiento de los tres procesos cambió, en todos los casos, la eliminación de COT aumentó con el tiempo. Para el proceso $TiO_2/H_2O_2/UV$, la eliminación de COT fue un poco mayor que para el proceso foto-Fenton, el cual a su vez fue más alto que el proceso sin catalizador (Figura 9). A altas concentraciones de peróxido, no había diferencias entre los procesos foto-Fenton y $TiO_2/H_2O_2/UV$ en relación con la eliminación de COT. Se puede observar que a los 120 minutos con las concentraciones de 1 y 2 g/L las tasas de eliminación de COT que se obtuvieron fueron de 41,83 y 65,81% para foto-Fenton y 42,92 y 68,41% para la fotocatalisis con TiO_2 , respectivamente (Tabla 18b y c). Aunque, para el proceso H_2O_2/UV , a las mismas concentraciones, las tasas de eliminación de COT fueron de 19,86 y 41,39% respectivamente (Tabla 18a). A altas concentraciones de H_2O_2 para cada proceso, se obtuvo una media de $89,48\% \pm 4,16\%$ en eliminación de COT, que subió a 94,09% de eliminación de COT con el proceso de $TiO_2/H_2O_2/UV$.

6.3.3 Efecto de H_2O_2/UV , foto-Fenton y Fotocatalisis Heterogénea ($TiO_2/H_2O_2/UV$) en la Eliminación de Color.

En relación con la eliminación de color (Figura 10), se observaron algunas diferencias. Con los procesos de fotocatalisis con TiO_2 y H_2O_2/UV , se consiguieron mejores rendimientos en eliminación que con el proceso foto-Fenton. A bajas concentraciones de H_2O_2 , no hubo diferencias en la tasa de eliminación de color a lo largo del tiempo como sucede con la eliminación de COT.

La tasa de eliminación de color fue constante cuando no se utiliza ningún catalizador (Figura 10a) con 0,25 g/L de H_2O_2 desde los 90 minutos de tratamiento. Esto podría ser

debido al hecho de que a bajas concentraciones de H_2O_2 , éste se consumió en el período de tiempo inicial, por lo que no se requiere de más tiempo en el proceso. Esta tendencia se muestra en los procesos foto-Fenton y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ cuando se usa 0,25 g/L de oxidante. Las tasas de eliminación de color para foto-Fenton con 0,25 g/L de H_2O_2 fue de 51,66% a los 120 minutos; y para el proceso $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, fue de 44,15% (Tabla 17a y b). Prato-García y Buitrón (2013) obtuvieron en su investigación un 97% de eliminación de color después de 60 minutos de decoloración para una mezcla de tintes azo con el proceso foto-Fenton usando 400 mg/L y 20 mg/L de H_2O_2 e Fe^{2+} , respectivamente. En relación al proceso $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (Figura 10c), a altas concentraciones y puntos de tiempo posteriores, hubo una mayor eliminación del color.

La eliminación de color aumentó a lo largo del tiempo con concentraciones de H_2O_2 altas (1-5 g/L); aunque, para los procesos $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ la eliminación fue algo mayor que para el proceso foto-Fenton. Se puede observar que a los 120 minutos con concentraciones comprendidas entre 0,5 y 2 g/L, las tasas de eliminación de color fueron de 73,87, 88,34 y 96,6% para $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ y 85,20, 89,34 y 98,32% para la fotocatalisis con TiO_2 , respectivamente (Tabla 17a y c). Para el proceso foto-Fenton a las mismas concentraciones, la eliminación de color fue de 73,16, 81,66 y 89,97%, respectivamente (Tabla 17b). Schrank (2007) obtuvo solo un 52% en la eliminación del tinte Vat Green 01 con el proceso $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ y con 0,5g/L de H_2O_2 . Finalmente, a los 120 minutos con 5 g/L de H_2O_2 para los tres procesos, se obtuvo cerca del 100% de eliminación de color.

6.3.4 Análisis Estadístico

A fin de analizar el comportamiento global de cada proceso se hizo un análisis estadístico. Se hicieron los test ANOVA de la eficiencia de cada proceso de dos maneras: por un lado, se analizó el proceso en relación a las concentraciones de H_2O_2 independientemente del tiempo y, por otro lado, considerando el tiempo como un factor. Las Tablas 6 y 7 muestran los valores medios, máximos y mínimos de eliminación de COT y color basados en el test ANOVA hechos en relación de las concentraciones de H_2O_2 y tiempo, respetivamente. Los subconjuntos homogéneos de la HSD de Turkey se muestran como el exponente de los valores medios en ambas tablas.

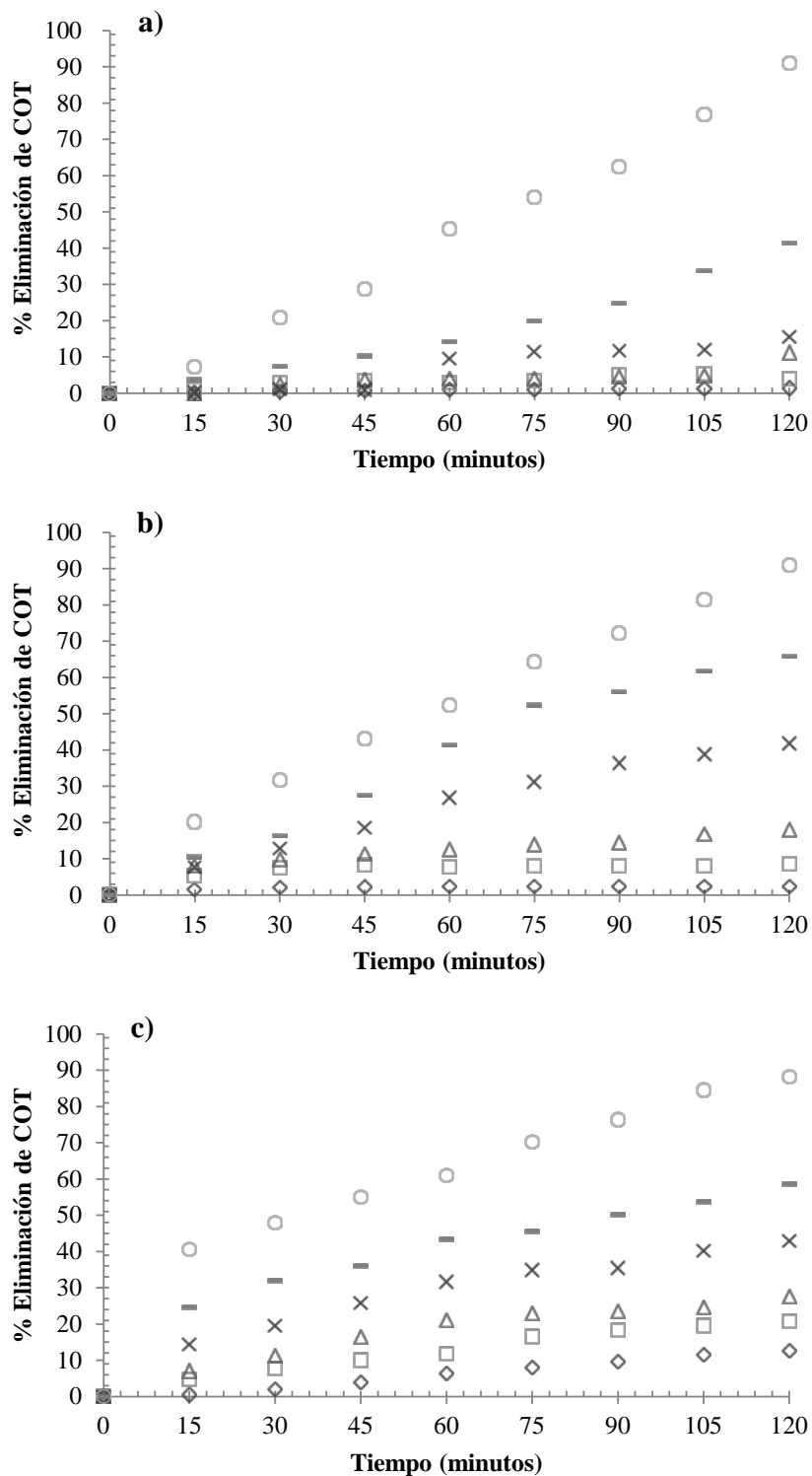


Figura 9 Porcentaje de eliminación de COT a lo largo del tiempo bajo las diferentes concentraciones de H_2O_2 : sin H_2O_2 (\diamond), 0,25 (\square), 0,5 (Δ), 1 (\times), 2 (-) y 5 (\circ) g/L para a) H_2O_2/UV , b) foto-Fenton, y c) fotocatalisis heterogénea ($TiO_2/H_2O_2/UV$).

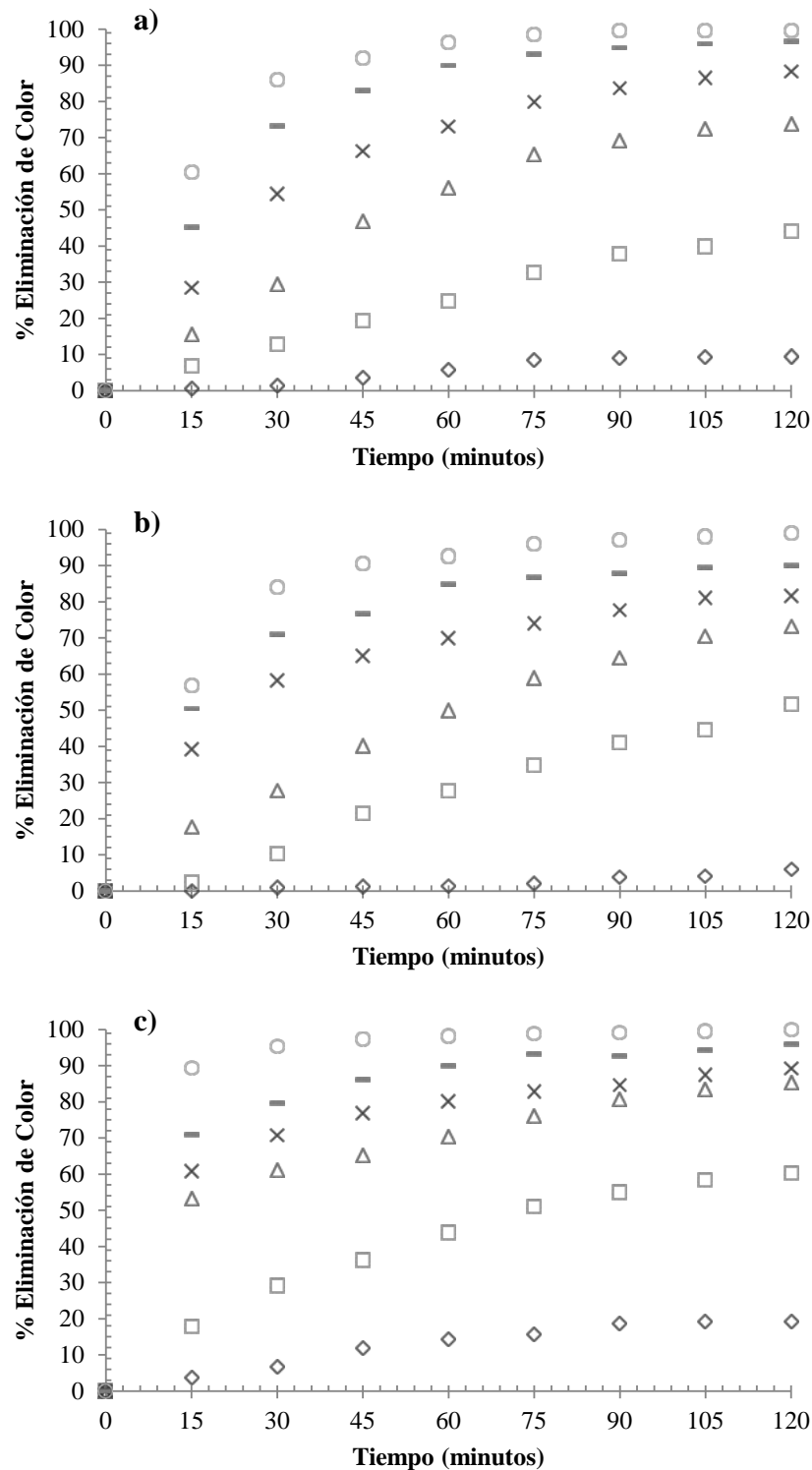


Figura 10 Porcentaje de eliminación de color a lo largo del tiempo bajo las diferentes concentraciones de H_2O_2 : sin H_2O_2 (\diamond), 0,25 (\square), 0,5 (Δ), 1 (\times), 2 ($-$) y 5 (\circ) g/L para a) H_2O_2/UV , b) foto-Fenton, y c) fotocatalisis heterogénea ($TiO_2/H_2O_2/UV$)

En relación a la concentración en las tasas de eliminación de COT y color, como muestran los superíndices de la Tabla 6, se obtuvieron diferencias estadísticamente significativas. A baja concentración de H_2O_2 se obtuvieron tasas de eliminación de COT similares, independientemente del tiempo, por ejemplo con 0,25 g/L de H_2O_2 usando TiO_2 como catalizador, la eliminación de COT fue de 13,87%, similar a la tasa eliminación de COT usando Fe^{2+} como catalizador con 0,5 g/L de H_2O_2 (13,03%). Este hecho puede observarse en los análisis estadísticos con los mismos superíndices en estas condiciones. En efecto, la tasa de eliminación de COT media máxima con TiO_2 (66,22%) fue más alta que con la obtenida con Fe^{2+} (56,68%) y sin catalizador (47,7%). El mismo efecto se vio en relación con la eliminación de color, la mejor tasa de eliminación de color se obtuvo con TiO_2 como catalizador. Como muestra la Tabla 6, usando el TiO_2 como catalizador con 1g/L de H_2O_2 , la tasa de eliminación de color (79,11%) fue similar a la tasa obtenida con 1 g/L de H_2O_2 e Fe^{2+} (79,60%), ambos pertenecientes al subconjunto homogéneo D, E, F. El mismo efecto se mostró con 2 y 5 g/L de H_2O_2 con TiO_2 y Fe^{2+} respectivamente, obteniendo tasas de eliminación de color de 88,12 y 89,26%.

Tabla 6 Valores medios, mínimos y máximos de la tasa de eliminación de COT (a) y tasa de eliminación de color (b) y como superíndices los subconjuntos homogéneos HDS de Tukey hechos en el test de ANOVA en relación a la concentración de H_2O_2 independientemente del tiempo.

COT (%)						
Concentración (g/L)	H_2O_2/UV	Foto-Fenton		Fotocatálisis Heterogénea ($TiO_2/H_2O_2/UV$)		
0	0,86 ^A (0,14 - 1,26)	2,20 ^{A,B} (1,53 - 2,35)	6,43 ^{A,B,C} (1,69 - 9,72)			
0,25	3,40 ^{A,B} (0,66 - 5,62)	7,54 ^{A,B,C} (5,31 - 8,15)	13,87 ^{A,B,C} (5,69 - 20,68)			
0,5	4,47 ^{A,B} (1,06 - 9,24)	13,03 ^{A,B,C} (7,65 - 18,00)	19,50 ^{A,B,C,D} (9,07 - 27,49)			
1	8,98 ^{A,B,C} (1,66 - 15,58)	26,81 ^{B,C,D,E} (8,53 - 41,83)	30,74 ^{C,D,E} (14,41 - 42,92)			
2	19,45 ^{A,B,C,D} (3,71 - 41,39)	41,41 ^{D,E,F} (10,40 - 65,81)	44,18 ^{D,E,F} (24,50 - 68,41)			
5	47,70 ^{E,F} (7,21 - 86,03)	56,68 ^F (20,13 - 88,32)	66,22 ^F (40,55 - 94,09)			
Color (%)						
Concentración (g/L)	H_2O_2/UV	Foto-Fenton		Fotocatálisis Heterogénea ($TiO_2/H_2O_2/UV$)		
0	5,94 ^A (0,53 - 9,46)	2,45 ^A (0,00 - 6,00)	13,67 ^A (3,71 - 19,30)			
0,25	27,35 ^{A,B} (6,93 - 44,15)	29,18 ^{A,B} (2,39 - 51,66)	43,97 ^{B,C} (17,85 - 60,30)			
0,5	53,60 ^{B,C,D} (15,58 - 73,87)	50,32 ^{B,C} (17,77 - 73,16)	71,90 ^{C,D,E,F} (53,34 - 85,20)			
1	70,10 ^{C,D,E,F} (28,48 - 88,34)	68,28 ^{C,D,E} (39,16 - 81,66)	79,11 ^{D,E,F} (60,89 - 89,34)			
2	84,02 ^{E,F} (45,30 - 96,60)	79,60 ^{D,E,F} (50,36 - 89,97)	88,12 ^{E,F} (70,94 - 98,32)			
5	91,49 ^{E,F} (60,48 - 99,56)	89,26 ^{E,F} (56,85 - 98,99)	97,24 ^F (89,32 - 100,00)			

Tabla 7 Valores medios, mínimos y máximos de la tasa de eliminación de COT (a) y de la tasa de eliminación de color (b) y como superíndices los subconjuntos homogéneos HDS de Tukey hechos en el test de ANOVA en relación al tiempo independientemente de la concentración de H₂O₂.

COT (%)									
Tiempo (minutos)	H ₂ O ₂ /UV			Foto-Fenton			Fotocatálisis Heterogénea (TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV)		
15	2,86	(0,66	- 7,21)	10,40	(5,31	- 20,13)	18,84	(5,69	- 40,55)
30	7,27	(1,81	- 20,87)	15,61	(7,46	- 31,66)	23,81	(8,62	- 47,94)
45	10,21	(2,45	- 28,81)	21,60	(7,65	- 43,09)	28,65	(9,92	- 54,95)
60	15,22	(3,05	- 45,25)	28,12	(7,82	- 52,32)	33,74	(11,73	- 61,05)
75	18,62	(3,33	- 54,19)	33,92	(7,89	- 64,31)	38,00	(16,50	- 70,29)
90	21,89	(5,02	- 62,36)	37,33	(8,03	- 72,09)	40,94	(18,25	- 76,35)
105	26,76	(5,26	- 76,88)	41,35	(8,05	- 81,51)	44,49	(19,53	- 84,49)
120	31,57	(5,62	- 86,03)	44,42	(8,15	- 88,32)	50,72	(20,68	- 94,09)
Color (%)									
Tiempo (minutos)	H ₂ O ₂ /UV			Foto-Fenton			Fotocatálisis Heterogénea (TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV)		
15	31,35	(6,93	- 60,48)	33,30	(2,39	- 56,85)	58,47	(17,85	- 89,32)
30	51,27	(12,84	- 86,12)	50,21	(10,21	- 84,08)	67,17	(29,17	- 95,44)
45	61,49	(19,44	- 91,86)	58,76	(21,43	- 90,62)	72,32	(36,13	- 97,35)
60	68,03	(24,75	- 96,40)	64,96	(27,61	- 92,55)	76,49	(43,80	- 98,20)
75	73,95	(32,82	- 98,44)	70,01	(34,63	- 95,89)	80,41	(51,05	- 98,90)
90	76,99	(37,90	- 99,53)	73,59	(40,98	- 97,09)	82,41	(55,01	- 99,15)
105	78,90	(39,95	- 99,53)	76,69	(44,51	- 97,98)	84,63	(58,43	- 99,58)
120	80,51	(44,15	- 99,56)	79,09	(51,66	- 98,99)	86,63	(60,30	- 100,00)

En relación con el tiempo (Tabla 7), no se encontraron diferencias estadísticamente significativas debido al hecho de que el rango de concentraciones que se estudiaron (0-5 g/L) proporcionaron valores similares en cada punto de tiempo. Aunque, las estadísticas descriptivas para el tiempo nos permitió comparar los procesos con y sin catalizador y para mostrar el efecto del tiempo para cada catalizador. Como se ha dicho anteriormente, el uso de TiO₂ como catalizador fue más eficiente que el uso de Fe²⁺.

Como muestra la Tabla 7, la eliminación de COT con Fe²⁺ fue similar a cuando no se usó ningún catalizador al menos 30 minutos antes, por ejemplo, a los 15 minutos con Fe²⁺ y a los 45 minutos sin catalizador, las tasas de eliminación fueron de 10,40% y 10,21%; y a los 45 minutos con Fe²⁺ y a los 90 minutos sin catalizador se obtuvieron también tasas similares (21,60% y 21,89%, respectivamente). El mismo efecto se mostró usando TiO₂ como catalizador aunque el punto en el tiempo fue antes; se obtuvo una tasa similar a los 15 minutos con TiO₂ y a los 75 minutos sin ningún catalizador (18,84% y 18,62%, respectivamente). Comparando el uso de los dos catalizadores en



relación con la eliminación de color, TiO_2 presentó mejor comportamiento que usando Fe^{2+} , obteniéndose una tasa de eliminación similar 15 minutos antes con TiO_2 después de los primeros 45 minutos del proceso. Sin embargo, no se mostraron diferencias en la tasa de eliminación de color con el uso de Fe^{2+} como catalizador en comparación con el POA $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Por lo tanto, en relación con la eliminación de COT, el uso de un catalizador permitió una reducción del tiempo de reacción del proceso de al menos 30 minutos con Fe^{2+} y 45 minutos con TiO_2 , sin una reducción de la tasa de eliminación de COT. Para la eliminación de color con TiO_2 , el tiempo de reacción se redujo unos 15 minutos en relación al uso de Fe^{2+} como catalizador o sin catalizador.

6.4 Conclusiones del Capítulo 2

Dados los resultados obtenidos en el fotorreactor después del tratamiento del agua residual textil con los procesos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), se han obtenido las siguientes conclusiones:

- ✓ El tinte aumenta la toxicidad del influente un $10,41 \pm 4,18\%$, pero la tecnología POA elimina esta toxicidad ya que el color se elimina en su totalidad.
- ✓ Uno de los parámetros más importantes en este estudio fue la concentración de H_2O_2 , ya que un exceso de este producto aumenta la toxicidad del influente. Después de 120 minutos de POA, la toxicidad del agua residual tratada fue mayor que al inicio sin H_2O_2 cuando la concentración de H_2O_2 fue mayor de 1 g/L, por lo que no se recomienda operar con POAs con una concentración mayor a esta.
- ✓ El uso de catalizador mejoró la tecnología POA mediante la reducción del tiempo de reacción del proceso al menos 30 minutos con Fe^{2+} y 45 minutos con TiO_2 sin reducir la tasa de eliminación de COT, por lo que el volumen del proceso será menor.
- ✓ En relación con la eliminación de color, no hubo diferencias entre el uso de Fe^{2+} y cuando no se usa un catalizador; aunque, con respecto al TiO_2 , el tiempo de reacción se redujo en 15 minutos sin disminuir la tasa de eliminación de color, por lo que el uso de un sistema con TiO_2 podría reducir el volumen operativo del proceso.

**7 CAPÍTULO 3: Procesos de Oxidación
Avanzada (H_2O_2/UV , foto-Fenton y
 $TiO_2/H_2O_2/UV$) para el Tratamiento de
Agua Residual Urbana Real Contaminada
con Tinte Industrial y Modelización
Cinética de la Eliminación de Materia
Orgánica**

Procesos físico-químicos de Oxidaciones Avanzadas (H_2O_2/UV ; $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$; $TiO_2/H_2O_2/UV$) y la mejora con sistema de Coagulación-Floculación previo, en el tratamiento de aguas residuales para la eliminación de colorantes.

Cristina López López

7.1 Introducción

Los POAs pueden ser modelados matemáticamente en varios niveles diferentes que dependen de las vías cinéticas, constantes de velocidad de reacción, la estructura del contaminante modelo, el tipo de catalizador y la presencia de luz UV, los recursos informáticos y los objetivos de modelado (Crittenden et al., 1999; Kusic et al., 2009). Los modelos pueden optimizar la dosis de peróxido de hidrógeno y los catalizadores (Fe^{2+} , TiO_2) con el fin de evitar la pérdida de estos reactivos (Santos et al., 2010).

El objetivo principal del presente capítulo fue estudiar la degradación de COT en el agua residual real con mezcla de tintes industriales por tres diferentes POAs y comparar los sistemas a lo largo del tiempo. Se estudiaron siete modelos cinéticos de la eliminación de materia orgánica para los procesos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) con diferentes concentraciones de H_2O_2 con el fin de entender el comportamiento de los diferentes procesos. Además, se hicieron un control biológico y los análisis de eliminación de color para estudiar la calidad del agua efluente para cada sistema usando un agua residual que contenía el tinte.

7.2 Material y Métodos

7.2.1 Preparación del Agua Real

El agua real que se usa en este capítulo está compuesta por agua procedente del decantador primario de la Estación Depuradora de Aguas Residuales (E.D.A.R.) del Puente de los Vados de Granada. Para cada litro de agua de decantador se le añade 500 mg/L de mezcla de tintes industriales. La solución se mantuvo durante 24 horas en agitación para asegurarse que toda la mezcla estuviera completamente disuelta. En todos los casos, el pH del agua residual se ajustó a 3 usando ácido sulfúrico (10%), ya que el agua de decantador estaba en torno a $7,5 \pm 0,2$ de pH.

7.2.2 Procedimiento Experimental

La oxidación UV del agua residual textil se ajustó a un pH de 3 con ácido sulfúrico al 10% y se llevó a cabo en un fotorreactor a escala laboratorio de UV-Consulting Peschl® como se muestra en la Figura 1, a $25^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$ con una agitación continua durante 120



minutos. El H_2O_2 se usó a 0,25, 0,5, 1, 2 g/L (Schrank et al., 2007), y 5 g/L para estudiar el comportamiento de los tres procesos con un exceso de oxidante. Las muestras se tomaron del fotorreactor cada 15 minutos (Bali et al., 2004; Schrank et al., 2007), y las muestras procedentes de la fotocatalisis con TiO_2 se filtraron con un filtro Millipore de $0,45 \mu m$ para eliminar las partículas de TiO_2 (Arslan-Alaton et al., 2009). La cantidad de catalizador que se usó fue 40 mg/L de Fe^{2+} y 200 mg/L de TiO_2 (Kang et al., 2000; Fatta-Kassinos et al., 2011).

7.2.3 Modelos Cinéticos

Se evaluaron el tiempo del proceso, la concentración de oxidante y el proceso para cada modelo, en la Tabla 4 se muestran los modelos cinéticos aplicados a la concentración de COT. Los modelos cinéticos que se usaron en el capítulo 1 de la presente investigación (primer orden, pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden) se emplearon para comparar el efecto de los diferentes efluentes y tintes; además, se estudió la evolución de los datos obtenidos en la eliminación de materia orgánica con otros modelos descritos por Taylor et al. (1995) y Calero et al. (2011). Los datos se ajustaron a los diferentes modelos, minimizando la suma de errores cuadrados entre los datos empíricos y modelados mediante la aplicación Solver de Microsoft Excel. La capacidad de eliminación en el equilibrio se inició en la concentración de eliminación máxima durante los experimentos. El método iterativo se finalizó cuando se minimizaron las diferencias en la suma de errores cuadrados.

7.3 Resultados y Discusión

7.3.1 Efecto de H_2O_2/UV , foto-Fenton y Fotocatalisis Heterogénea ($TiO_2/H_2O_2/UV$) en la Eliminación de Color

Unos de los aspectos más importantes que hay que considerar en el tratamiento de aguas residuales textiles es el color. La comparación de los diferentes procesos indicó que no había diferencias estadísticamente significativas, ya que la eliminación de color a altas concentraciones de H_2O_2 fue casi completa. La Figura 11 muestra la evolución en la tasa de eliminación de color para los tres procesos, obteniéndose una tasa en eliminación de color más alta con los procesos H_2O_2/UV y $TiO_2/H_2O_2/UV$.

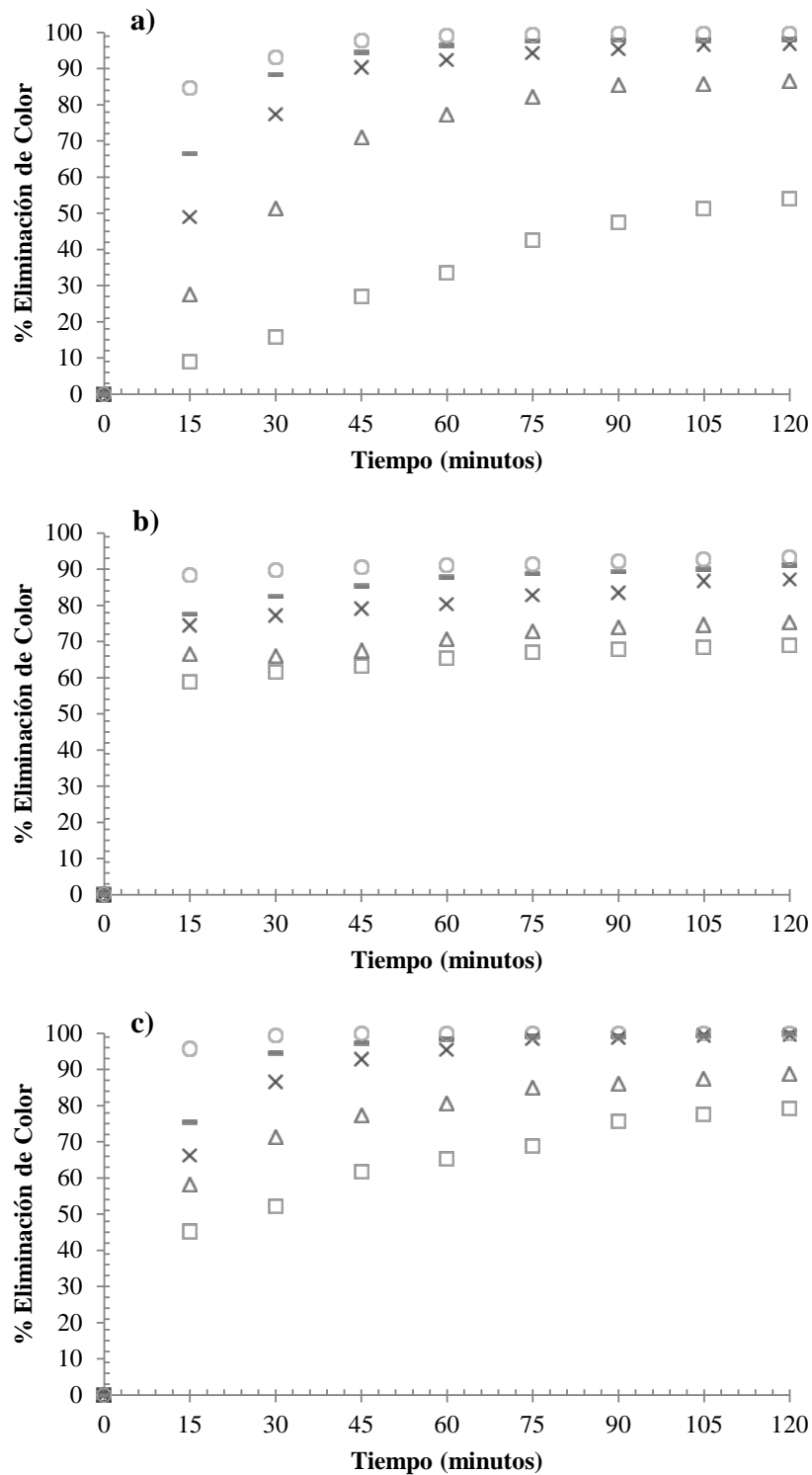


Figura 11 Porcentaje de eliminación de color a lo largo del tiempo bajo las diferentes concentraciones de H_2O_2 : 0,25 (□), 0,5 (Δ), 1 (x), 2 (-) y 5 (○) g/L para a) H_2O_2/UV , b) foto-Fenton, y c) fotocatalisis heterogénea ($TiO_2/H_2O_2/UV$)

A bajas concentraciones de H_2O_2 para el proceso H_2O_2/UV , la tasa de eliminación de color fue relativamente constante a los 90 minutos con 0,25 g/L (47,4%) y 75 minutos con 0,5 g/L (82,2%) (Figura 11a y Tabla 17a). Cuando se usó TiO_2 como catalizador (Figura 11c) a las mismas concentraciones, la tasa de eliminación de color fue mayor, pero la velocidad de reacción se mantuvo constante (77,6% y 85% para 0,25 y 0,5 g/L de H_2O_2 , respectivamente); aunque, cuando se utilizó Fe^{2+} como catalizador, la tasa de reacción fue constante a los 60 minutos para 0,25 y 0,5 g/L de oxidante pero la tasa de eliminación de color se redujo (65,3 y 70,6%, respectivamente).

A altas concentraciones de H_2O_2 , la tasa de eliminación de color se mantuvo constante para la fotocatalisis con TiO_2 y para el proceso sin catalizador de 1 a 5 g/L de H_2O_2 por encima de los 60 minutos, siendo la eliminación de casi el 100% (Figura 11a y c). Aunque, para el proceso foto-Fenton, se observaron tasas de eliminación menores a los 120 minutos de 87,2, 91,0 y 93,3% para 1, 2 y 5 g/L de peróxido, respectivamente (Tabla 17b). Estas tasas fueron menores que las citadas por Elmorsi et al. (2010) para el tratamiento con foto-Fenton del tinte Mordant red 73, donde se observó el 99% de su decoloración en los primeros 15 minutos.

Cuando comparamos con otros métodos, el proceso foto-Fenton produjo una mayor eliminación de color (Figura 11b) a los 15 minutos para todas las concentraciones de H_2O_2 debido a la presencia del catalizador Fe^{2+} , que acelera la reacción en comparación con el catalizador TiO_2 o el proceso que no usa catalizador. Cuando se usó 0,25 y 0,5 g/L de H_2O_2 , la eliminación de color fue constante a los 60 minutos para el proceso foto-Fenton.

7.3.2 Efecto de H_2O_2/UV , foto-Fenton y Fotocatalisis Heterogénea ($TiO_2/H_2O_2/UV$) en la Eliminación de COT

Otro aspecto a considerar es la eliminación de materia orgánica en este tipo de aguas residuales. En la Figura 12 se muestra la evolución de la eliminación de COT a lo largo del tiempo para los procesos H_2O_2/UV (a), foto-Fenton (b) y fotocatalisis TiO_2 (c). Además, los datos medios de eliminación de COT a cada intervalo de tiempo se pueden observar en la Tabla 18 para los tres procesos de oxidación avanzada. Los datos



indicaban que los valores de eliminación de COT aumentaban con el tiempo para todas las concentraciones de H_2O_2 , mientras que las tasas de eliminación aumentaban con la concentración de H_2O_2 independientemente del tiempo. La tasa de eliminación de COT fue diferente para cada proceso. Las variables operativas afectaron a la eficiencia del proceso debido al hecho de que la eliminación de COT no mostró diferencias estadísticamente significativas en el test ANOVA (p -valor $>0,05$). Bajo las condiciones operativas estudiadas, la fotocatalisis con TiO_2 tuvo las eficiencias en eliminación de COT más altas.; sin embargo, para el proceso foto-Fenton, la eliminación de COT aumentó en relación a H_2O_2/UV pero no consiguió los valores obtenidos con $TiO_2/H_2O_2/UV$ citado por Riga et al. (2007), donde la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 se hizo con un pH de 3, 1g/L de TiO_2 y 0,5% de H_2O_2 .

A bajas concentraciones de peróxido de hidrógeno, se consiguieron unas eficiencias más altas en la eliminación de COT con el proceso heterogéneo con TiO_2 que usando foto-Fenton y H_2O_2/UV . Usando el TiO_2 como catalizador (Figura 12c) con 0,25 y 0,5 g/L de H_2O_2 a los 120 minutos del proceso, se consiguió una eliminación de COT del 46,81 y 73,85%, respectivamente (Tabla 18c). Cuando se usó el catalizador Fe^{2+} a las mismas concentraciones de peróxido (Figura 12b) y a los 120 minutos, la eliminación fue de 28,73 y 58,35%, respectivamente (Tabla 18b), y sin catalizador a las mismas condiciones fue de 9,44 y 27,56% (Tabla 18a). Estos datos indican que el catalizador mejora las eficiencias de las reacciones.

A altas concentraciones de H_2O_2 (1-5 g/L), el comportamiento fue similar a los que se observa con bajas concentraciones. Las tasas de eliminación de COT fueron altas para el proceso $TiO_2/H_2O_2/UV$, mientras que para el foto-Fenton las tasas fueron ligeramente más altas que las tasas obtenidas con el proceso H_2O_2/UV . A los 120 minutos y con 1, 2 y 5 g/L de H_2O_2 la eliminación de COT fue de 84,83, 87,80 y 94,55%, respectivamente (Tabla 18c), para el proceso que utiliza TiO_2 como catalizador. Valores similares (85%) de eliminación de COT se consiguieron en el estudio de Lee et al. (2007) para un agua contaminada con tinte usando 1,82 g/L de TiO_2 , 0,98 g/L de H_2O_2 y 20 minutos de tiempo de reacción. Aunque, para foto-Fenton y H_2O_2/UV a las mismas concentraciones de H_2O_2 , las tasas de eliminación de COT fueron 69,93, 82,95, 91,42% y 65,41, 77,86,



84,90%, respectivamente (Tabla 18a y b). Elmorsi et al. (2010) citó en su investigación una mineralización del 65% para el tinte Mordant red 73 en 3 horas usando el proceso H_2O_2/UV , mientras que para el tratamiento con foto-Fenton fue más eficiente con un rendimiento del 85 % para el mismo período de tiempo.

Con respecto al efecto del tiempo de reacción en la eliminación de COT, los datos indicaron diferencias estadísticamente significativas dentro de los primeros 15 minutos entre los procesos con TiO_2 (39,44%) e Fe^{2+} (11,60%) y sin catalizador (11,31%), independientemente de la concentración de oxidante. Para un tiempo de reacción de 45 minutos con 2 y 5 g/L de H_2O_2 , las tasas de eliminación de COT fueron mayores para el proceso H_2O_2/UV (53,67 y 69,79%) que para foto-Fenton (51,73 y 66,88%), que podría atribuirse a un efecto de escudo óptico por el catalizador a altas concentraciones de peróxido.

Se usó un modelado cinético (Tabla 4) para comparar y predecir el comportamiento de cada sistema, donde se analizaron los modelos matemáticos para los tres procesos y a las cinco concentraciones de peróxido de hidrógeno para comparar los valores de COT empíricos y teóricos a lo largo del tiempo. La Figura 13 muestra los valores de COT para los procesos H_2O_2/UV (a, d, g, j, m), foto-Fenton (b, e, h, k, n) y $TiO_2/H_2O_2/UV$ (c, f, i, l, o) para las diferentes concentraciones de H_2O_2 de 0,25 g/L (a, b, c), 0,5 g/L (d, e, f), 1 g/L (g, h, i), 2 g/L (j, k, l), y 5 g/L (m, n, o).

Con el fin de comparar los diferentes modelos, se determinó el “mejor ajuste” por los coeficientes de correlación altos entre los datos empíricos y teóricos (Tabla 8). La tasa de correlación cambió desde 0,3155 usando la ecuación de Elovich a 0,9978 usando el modelo de segundo orden. Para elegir el mejor ajuste, todas las tasas de correlación se consideraron globalmente, y la ecuación de Elovich y la de orden Zero se eliminaron debido a las bajas tasas de correlación (R^2 menor que 0,9). Aunque la media del valor de R^2 fue más alta que 0,9, el modelo de tercer orden se eliminó también porque tenía una tasa de correlación menor de 0,7 para ciertas concentraciones de H_2O_2 (0,6930 y 0,6639 a 2 y 5 g/L de H_2O_2 , respectivamente, para el proceso de H_2O_2/UV).

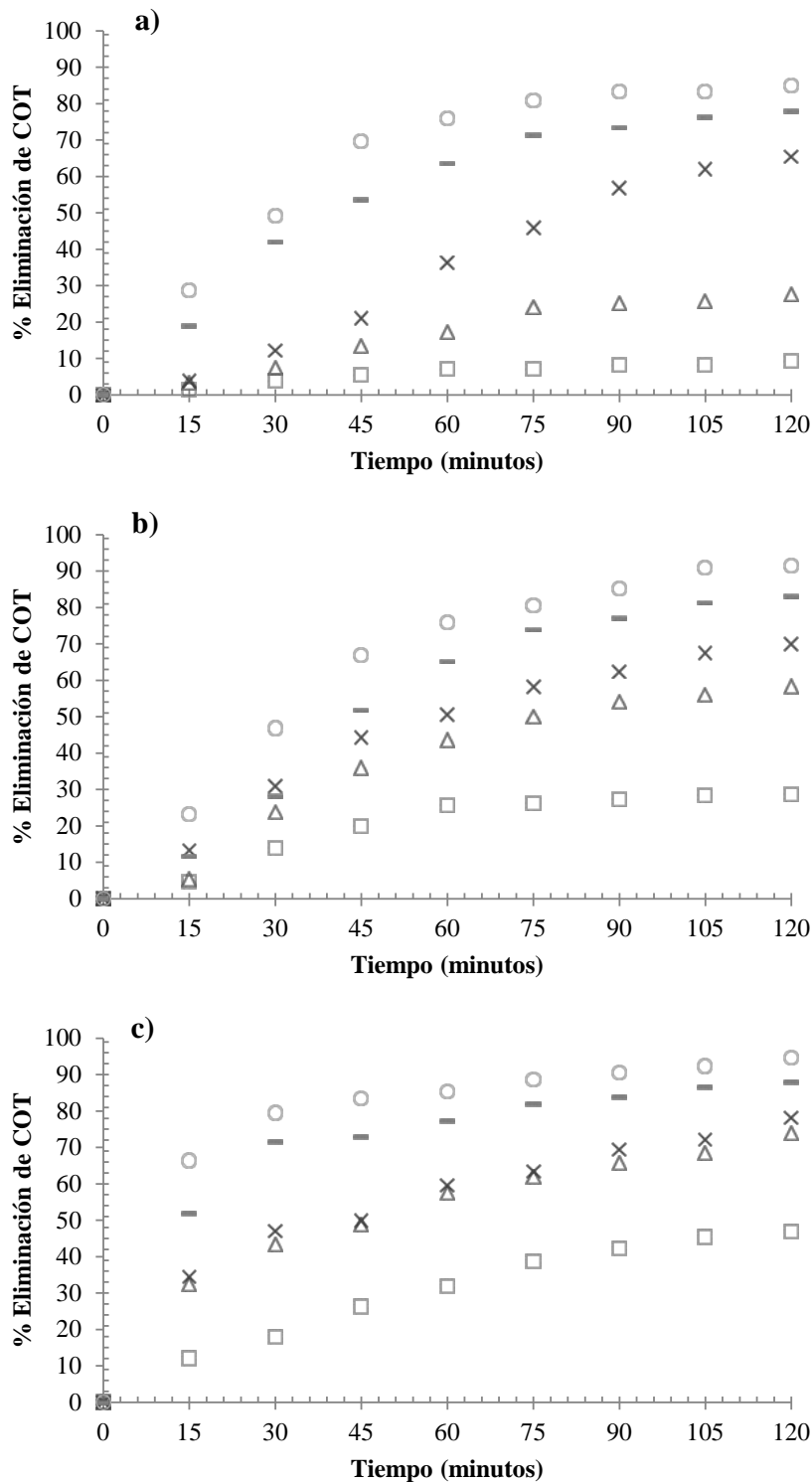


Figura 12 Porcentaje de eliminación de COT a lo largo del tiempo bajo las diferentes concentraciones de H₂O₂: 0,25 (□), 0,5 (Δ), 1 (x), 2 (-) y 5 (○) g/L para a) H₂O₂/UV, b) foto-Fenton, y c) fotocatalisis heterogénea (TiO₂/H₂O₂/UV)

Tabla 8 Tasas de correlación de los datos empíricos y teóricos de los siete modelos cinéticos para cada Proceso de Oxidación Avanzada

Procesos	H ₂ O ₂ (g/L)	R ²						
		Orden Zero	Primer Orden	Segundo Orden	Tercer Orden	Pseudo-primer Orden	Pseudo-segundo Orden	Ecuación tipo Elovich
H ₂ O ₂ /UV	0,25	0,9179	0,9256	0,9326	0,9391	0,9856	0,9736	0,8715
	0,5	0,9508	0,9651	0,9727	0,9743	0,9755	0,9522	0,7577
	1	0,9804	0,9663	0,9075	0,8168	0,9274	0,8923	0,3155
	2	0,9273	0,9803	0,8736	0,6930	0,9809	0,9523	0,3807
	5	0,9041	0,9945	0,8474	0,6639	0,9945	0,9890	0,5696
Foto-Fenton	0,25	0,8520	0,8894	0,9182	0,9394	0,9763	0,9441	0,8549
	0,5	0,9136	0,9672	0,9770	0,9500	0,9802	0,9068	0,6501
	1	0,9250	0,9882	0,9866	0,9308	0,9955	0,9890	0,6491
	2	0,8670	0,9792	0,9787	0,8935	0,9947	0,9869	0,6799
	5	0,8197	0,9686	0,9654	0,8554	0,9934	0,9844	0,7899
Fotocatálisis Heterogénea	0,25	0,9460	0,9794	0,9913	0,9864	0,9928	0,9917	0,8483
	0,5	0,8437	0,9413	0,9873	0,9846	0,9802	0,9909	0,9728
	1	0,7507	0,9348	0,9460	0,9900	0,9809	0,9942	0,9963
	2	0,6773	0,8720	0,9904	0,9760	0,9871	0,9954	0,9905
	5	0,6106	0,8515	0,9978	0,9747	0,9892	0,9975	0,9699

Los modelos de primer- y pseudo-primer orden eran funciones exponenciales, mientras que el segundo y pseudo-segundo orden eran funciones hiperbólicas (Figura 13). Con respecto al sentido geométrico de las diferentes ecuaciones, tanto el primer y segundo orden pueden describir la eliminación de COT y ambos pseudo órdenes también. Se analizaron las curvas del pseudo-primer y pseudo-segundo orden en este proceso consiguiendo un buen ajuste de ambas ecuaciones. Crittenden et al. (1999) usaron el modelo cinético de pseudo-primer orden para el proceso H₂O₂/UV en un reactor mixto en discontinuo y Kusic et al. (2009) probó un modelo exponencial para la degradación cinética de un tinte usando los procesos oscuridad- y foto-Fenton. Ho y Mckay (2000) usaron una ecuación de velocidad de pseudo-segundo orden para describir la cinética de sorción de iones metálicos divalentes, mientras que Lan et al. (2008) y Lucas et al. (2009) utilizaron el modelo de segundo orden para describir la cinética de reacción de un sistema de ozonización.

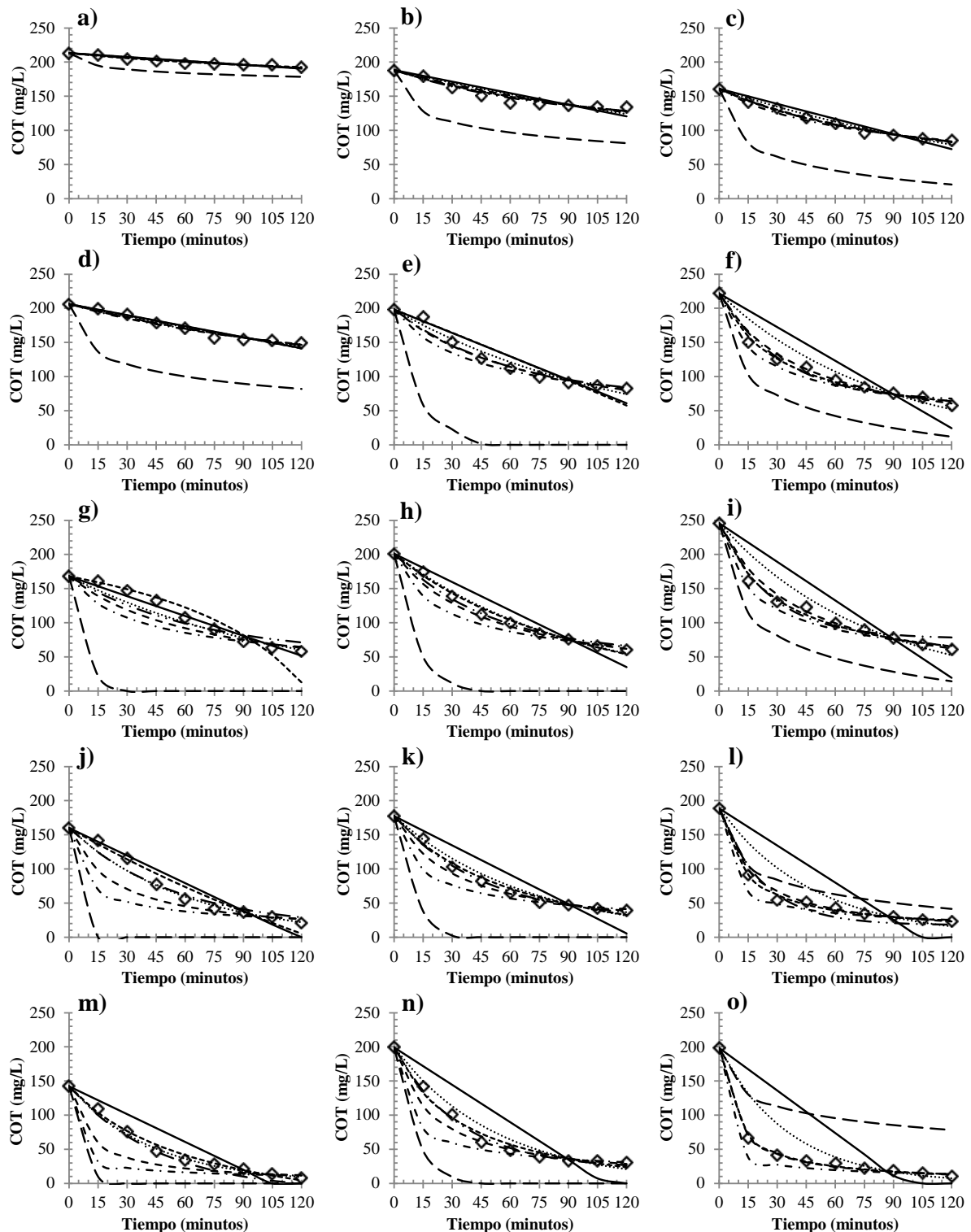


Figura 13 Eliminación de COT del proceso H_2O_2/UV con 0,25 g/L (a), 0,5 g/L (d), 1 g/L (g), 2 g/L (j) y 5 g/L (m), del proceso foto-Fenton con 0,25 g/L (b), 0,5 g/L (e), 1 g/L (h), 2 g/L (k) y 5 g/L (n) y del proceso $TiO_2/H_2O_2/UV$ con 0,25 g/L (c), 0,5 g/L (f), 1 g/L (i), 2 g/L (l) y 5 g/L (o) a los diferentes valores empíricos (\diamond), Orden Zero (---), Primer Orden (.....), Segundo Orden (—), Tercer Orden (- · - · -), Pseudo-primer Orden (- · - · -), Pseudo-segundo Orden (- - - - -), Ecuación de Elovich (- - - - -).



Tabla 9 Constantes cinéticas de los modelos utilizados en el tratamiento de agua residual urbana real contaminada con tinte industrial

	Concentración de H ₂ O ₂	Orden Zero	Primer Orden	Segundo Orden	Tercer Orden	Ecuación Elovich		Pseudo-primer Orden		Pseudo-segundo Orden	
		K	K	K	K	a	b	K	Ce	K	Ce
H₂O₂/UV	0	-0,05	-2,12E-04	9,33E-07	8,23E-09	0,15	0,332	2,94E-02	2,94	5,16E-03	-1,53
	0,25	-0,19	-9,28E-04	4,54E-06	4,44E-08	0,79	0,127	1,51E-02	23,31	1,22E-04	49,14
	0,5	-0,54	-3,00E-03	1,68E-05	1,89E-07	1,92	0,038	7,11E-03	103,87	3,07E-08	4228,79
	1	-0,97	-8,56E-03	8,19E-05	1,70E-06	3,11	0,018	1,07E-03	952,47	4,42E-05	-110,27
	2	-1,35	-1,66E-02	2,64E-04	1,11E-05	5,14	0,016	1,20E-02	187,06	2,96E-06	741,97
	5	-1,36	-2,28E-02	6,43E-04	6,25E-05	6,71	0,02	2,11E-02	145,37	6,59E-05	217,64
Foto-Fenton	0	-0,02	-1,03E-04	5,02E-07	4,88E-09	0,07	0,837	3,63E-02	1,38	9,56E-02	-0,1
	0,25	-0,57	-3,49E-03	2,17E-05	2,73E-07	2,48	0,044	1,95E-02	62,41	5,49E-05	130,26
	0,5	-1,14	-8,20E-03	6,20E-05	9,90E-07	4,38	0,019	1,30E-02	151,57	1,20E-07	-3053,35
	1	-1,38	-1,08E-02	9,34E-05	1,78E-06	5,9	0,018	1,53E-02	169,02	2,60E-05	303,3
	2	-1,43	-1,44E-02	1,69E-04	4,65E-06	7,11	0,019	2,17E-02	152,23	6,34E-05	228,38
	5	-1,83	-1,89E-02	2,51E-04	8,51E-06	11,82	0,018	2,95E-02	177,7	1,18E-04	229,64
TiO₂/H₂O₂/UV	0	-0,37	-2,08E-03	1,17E-05	1,32E-07	1,67	0,071	1,44E-02	46,59	1,68E-04	66,77
	0,25	-0,74	-5,93E-03	4,90E-05	8,35E-07	3,14	0,034	1,29E-02	98,1	6,04E-05	149,3
	0,5	-1,65	-1,21E-02	9,99E-05	1,86E-06	13,54	0,023	2,99E-02	158,59	1,48E-04	202,1
	1	-1,89	-1,29E-02	9,99E-05	1,77E-06	16,96	0,021	3,18E-02	179,36	1,41E-04	227,33
	2	-1,81	-2,07E-02	3,17E-04	1,29E-05	59,86	0,032	5,93E-02	158,17	4,11E-04	182,69
	5	-2,08	-2,73E-02	6,05E-04	4,35E-05	369,8	0,04	8,23E-02	177,9	5,89E-04	198,25

Aunque los cuatro modelos elegidos (orden zero, segundo orden, tercer orden y ecuación Elovich) podrían ser usados para representar/comparar los procesos, el modelo con la correlación más alta fue el modelo de pseudo-primer orden con un valor medio de R² de 0,9823. La Tabla 9 muestra las constantes cinéticas de todos los modelos para cada concentración de H₂O₂. C_e y k, para el pseudo-primer orden, ambos aumentaban con la concentración de H₂O₂ como citó Elmorsi et al. (2010), donde la capacidad de eliminación del sistema fue más alta cuando la concentración de oxidante aumentaba y la reacción fue más rápida si la concentración de H₂O₂ era más elevada, que se puede ver en cada proceso para las diferentes condiciones. Para las constantes de los otros modelos también se puede observar la misma tendencia que para el pseudo-primer orden, aumentaban al aumentar la concentración de peróxido de hidrógeno.

Independiente de la concentración, el proceso más eficiente para las condiciones estudiadas fue la fotocatalisis con TiO_2 (Figura 12c), que tenía una alta tasa y capacidad de eliminación de COT (Figura 13). La menor tasa de eliminación de COT se obtuvo con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, que mostró las constantes cinéticas más bajas para las condiciones estudiadas con el pseudo-primer orden. Se realizó una comparación entre los procesos usando las constantes cinéticas mostradas en la Tabla 9, aunque las constantes cinéticas deberían ser comparadas juntas, previamente se hizo necesario un análisis uno por uno.

La tasa de eliminación k fue similar para $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ y foto-Fenton, especialmente a altas concentraciones de oxidante, aunque las tasas fueron más bajas que cuando se utilizó TiO_2 como catalizador, indicando que el proceso más rápido fue el $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Estas tasas variaron de $5,71 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ a la concentración más baja de H_2O_2 y $8,23 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ para la fotocatalisis con TiO_2 con 5g/L de oxidante, que eran valores similares a los estudiados por Elmorsi et al. (2010) para la decoloración de tinte en el agua usando los tratamientos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ y foto-Fenton, y Maldonado et al. (2007) en un estudio comparativo de TiO_2 y Fenton más foto-Fenton en una planta piloto solar. Karci et al. (2012) informaron de un orden similar para las constantes cinéticas indicando que los contaminantes se degradan más rápidamente por el proceso foto-Fenton seguido por $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, que eran similares a los valores del presente estudio. Los valores de esta investigación fueron ligeramente más bajos que a los valores obtenidos por Arslan et al. (2000) usando el proceso foto-Fenton para el tratamiento de efluentes de tinte simulados. Por otro lado, las diferencias observadas en la capacidad de eliminación entre los catalizadores no fueron significativas, aunque estos dos procesos con catalizadores tenían un valor C_e superior. Considerando ambas constantes, aunque la eliminación de COT a los 120 minutos fue similar para TiO_2 y Fe^{2+} , en el primer caso la reacción se llevó a cabo antes de una alta eliminación de COT en los primeros minutos (Figura 12b y c), y así el menor volumen de reactor corresponderá a la fotocatalisis con TiO_2 .



7.4 Conclusiones del Capítulo 3

Se consiguieron las siguientes conclusiones con los datos obtenidos con los procesos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, foto-Fenton y fotocátalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) a unas concentraciones de H_2O_2 comprendidas entre 0,25 y 5 g/L para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con tinte:

- ✓ La eliminación de color con las concentraciones altas de H_2O_2 fueron de 99,6%, 99,3% y 99,9% a los 120 minutos de tratamiento para $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, foto-Fenton y $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, respectivamente, siendo la eliminación de color antes en el proceso foto-Fenton aunque la eliminación fue menor.
- ✓ El método más efectivo para eliminar COT fue la fotocátalisis con TiO_2 (94,55%) usando 5 g/L de H_2O_2 , mientras que con el proceso foto-Fenton y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ se eliminó un 91,42% y 84,9%, respectivamente, con la misma concentración de oxidante.
- ✓ El modelo de pseudo-primer orden para los tres procesos indicó la mayor correlación entre los datos empíricos y teóricos, lo que sugiere que este modelo podría usarse para diseñar POA. Las constantes de velocidad aumentaron con la concentración de H_2O_2 e indicaron que la fotocátalisis con TiO_2 era la forma más rápida para eliminar COT a la misma concentración de H_2O_2 .

8 CAPÍTULO 4: Influencia de un Proceso de Coagulación-Floculación como Tratamiento Previo de un Proceso de Oxidación Avanzada. Efecto de la Turbidez

Procesos físico-químicos de Oxidaciones Avanzadas (H_2O_2/UV ; $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$; $TiO_2/H_2O_2/UV$) y la mejora con sistema de Coagulación-Floculación previo, en el tratamiento de aguas residuales para la eliminación de colorantes.

Cristina López López



8.1 Introducción

Dado el origen de las aguas residuales textiles, uno de los parámetros más importantes a considerar es la presencia de turbidez (Islam et al., 2011). Debido a la turbidez se pueden ver afectadas la penetración de luz UV dentro de las fuentes de agua y, por lo tanto, la eficiencia del proceso (Prado y Espulgas, 1999). Un excesivo nivel de turbidez puede reducir las eficiencias en la fotomineralización y fotodesinfección de los contaminantes presentes en el agua debido al efecto de apantallamiento que atenúa la penetración de luz (Tang y Chen, 2004; Chin et al., 2004; Rincón y Pulgarin, 2005). La turbidez conduce a la penetración debilitada de la luz directa y a la disminución de la absorción de fotones de luz (Seien y Soleymani, 2012). Por esta razón, se recomienda un tratamiento previo para eliminar la turbidez para que el proceso de oxidación tenga éxito (Yonar et al., 2006).

Una alternativa para la solución de los problemas relacionados con la turbidez en el influente de POA podría ser una Coagulación-Floculación (CF). Este proceso proporciona la eliminación de color y turbidez en las aguas residuales industriales (Meriç et al., 2005; Oller et al., 2011), siendo una opción favorita para la eliminación de turbidez y color procedente de las aguas residuales (Oller et al., 2011). Además, el proceso de CF es uno de los tratamientos más comúnmente utilizados en los efluentes de agua (Rodrigues et al., 2008), siendo un método versátil que ha demostrado tener una alta eficiencia de eliminación en la demanda química de oxígeno (DQO) y en los SS también (Guida et al., 2007).

Una alternativa para el tratamiento de agua residual es aplicar un procedimiento físico-químico como la CF para eliminar primero la mayor carga orgánica, seguido por un POA como tratamiento secundario (Rodrigues et al., 2008). El proceso de CF por lo general consiste en la rápida dispersión de un coagulante a las aguas residuales, seguido de una agitación intensa comúnmente definida como una mezcla rápida (Rossini et al., 1999). Esto puede lograr una mayor eliminación de partículas en el efluente y dar una mejorada agua filtrada en comparación con los procesos de tratamientos convencionales (Rahman et al., 2010).



El objetivo principal del presente capítulo fue estudiar los efectos y posibles mejoras introduciendo una CF como tratamiento previo en un POA para el tratamiento de aguas residuales textiles para eliminar la turbidez con CF y mejorar así la eficiencia de un POA. Se estudiaron cinco coagulantes con diferentes concentraciones con el fin de determinar el efecto de la eliminación de turbidez que puede impedir la penetración de luz UV a través de las muestras de aguas residuales durante el proceso POA. Los tres POAs se llevaron a cabo con 5 g/L de H₂O₂ y se estudió la eliminación de COT, turbidez y color a lo largo del tiempo. También se llevó a cabo un estudio comparativo de los diferentes coagulantes en la CF para evaluar su eficiencia en la eliminación de turbidez.

8.2 Material y Métodos

8.2.1 Preparación del Agua Real

La preparación del agua real utilizada en este capítulo es igual que la que se utilizó en el capítulo 3. Se usó agua procedente del decantador primario de la Estación Depuradora de Aguas Residuales (E.D.A.R.) del Puente de los Vados de Granada. Por cada litro de agua residual se le añadía 500 mg/L de mezcla de tintes industriales. La solución se mantuvo durante 24 horas en agitación para asegurarse que toda la mezcla estuviera completamente disuelta. En todos los casos, el pH del agua residual se ajustó a 3 usando ácido sulfúrico (10%), ya que el agua de decantador estaba en torno a $7,5 \pm 0,2$ de pH.

8.2.2 Procedimiento Experimental

La Figura 2 muestra el diagrama utilizado para la realización de los experimentos en el presente capítulo. La coagulación se llevó a cabo durante 1 minuto usando los cinco coagulantes bajo una agitación homogénea a 120 rpm. La floculación duró 15 minutos bajo una agitación baja (30 rpm). Los coagulantes utilizados fueron SICOAG C-21, FOCUSOL-PA/18, FOCUSOL-CM/1, SIFLOC C 40 L PLUS y SIFLOC C-30 con unas dosis de 5, 5, 0,1, 0,1 y 1 g/L, respectivamente, según instrucciones del fabricante.

SICOAG-C21 y FOCUSOL-PA/18 son policloruros de aluminio, SIFLOC C-30 y SIFLOC C-40 L PLUS son de naturaleza orgánico mineral, y FOCUSOL-CM/1 es un



coagulante polimérico, actuando los cinco coagulantes a la misma vez como floculantes y todos ellos son altamente catiónicos.

Los POAs se hicieron en un reactor en discontinuo a una temperatura constante de $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Los POAs fueron $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, foto-Fenton y fotocátalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) y las concentraciones de H_2O_2 utilizadas fueron 0,25, 0,5, 1, 2 g/L, (Schrank et al., 2007) y 5 g/L para estudiar el comportamiento con un exceso de oxidante para los tres procesos. La cantidad de catalizadores usados fueron 40 mg/L de Fe^{2+} y 200 mg/L de TiO_2 (Kang et al., 2000; Fatta-Kassinos et al., 2011), para foto-Fenton y la fotocátalisis con TiO_2 , respectivamente. Las muestras se recogieron del fotorreactor cada 15 minutos (Bali et al. 2004; Schrank et al. 2007); y las muestras procedentes de la fotocátalisis con TiO_2 se filtraron con un filtro Millipore de $0,45 \mu\text{m}$ para eliminar las partículas de TiO_2 (Arslan-Alaton et al. 2009).

8.2.3 Análisis Cinético

En la presente investigación se comprobó la eliminación de COT a través del modelo de pseudo-primer orden. El modelo cinético descrito por Calero et al. (2011) permite el ajuste del proceso bajo diferentes condiciones de operación. Los datos se ajustaron a los diferentes modelos, lo que minimiza la suma de errores cuadrados entre los datos empíricos y de modelización, mediante Software de Microsoft Excel en su aplicación Solver.

8.3 Resultados y Discusión

8.3.1 Efectos de Coagulación-Floculación como Tratamiento Previo en la Eliminación de Color, Turbidez y COT

Se han encontrado algunos coagulantes pre-hidrolizados novedosos como son el Policloruro de Aluminio (PACl), Cloruro Férrico Polialumínico (PAFCl), Sulfato poliferroso (PFS) y Cloruro poliférrico (PFCl) para conseguir mayor eficiencia en la eliminación de color de las aguas residuales textiles (Kumar-Verma et al., 2012). En este capítulo se han estudiado cinco coagulantes-floculantes de este tipo con el fin de analizar la eliminación de turbidez en el efluente de POA. La Tabla 10 muestra las



eficiencias obtenidas con los cinco coagulantes-floculantes usados, en la que se puede observar que la eliminación de color fue mayor del 84,54% en todos los casos, aunque esta eliminación fue de casi el 96% con SICOAG C-21. Varios estudios han demostrado que la CF permite conseguir mayor eficiencia en el POA una vez que se elimina la turbidez, similar a los obtenidos en el presente estudio (Stephenson et al., 1996; Marañón et al., 2008; Rodríguez et al., 2013).

Tabla 10 Eliminaciones (%) de color, turbidez y COT obtenidas con los cinco coagulantes-floculantes usados antes de introducir el efluente en el Proceso de Oxidación Avanzada

Coagulantes/Floculantes	Eliminación Color (%)	Eliminación Turbidez (%)	Eliminación COT (%)
SICOAG C-21 (5 g/L)	95,64	92,86	82,19
FLOCUSOL-PA/18 (5 g/L)	93,35	98,21	55,73
FLOCUSOL-CM/1 (0,1 g/L)	92,48	26,67	52,90
SIFLOC C 40 L PLUS (0,1 g/L)	84,54	18,72	70,29
SIFLOC C-30 (1 g/L)	78,34	9,52	55,46

Sin embargo, los coagulantes utilizados mostraron diferencias en las eliminaciones de turbidez y COT. La eficiencia en la eliminación del COT fue menor que el rendimiento de eliminación de color, que cambió desde 52,90 a 82,19% con SICOAG C-21 y FLOCUSOL-CM/1, respectivamente. Estos datos de consumo de materia orgánica fueron acordes con los obtenidos por otros autores como Rodríguez et al. (2008) o Stephenson et al. (1996). Un gran rango de valores se obtuvieron variando las eficiencias de eliminación de turbidez desde un 9,52 a un 98,21%, los cuales fueron similares a los recogidos por Islam et al. (2011) usando una técnica de electrocoagulación. Yonar et al. (2006) obtuvieron porcentajes de eliminación de turbidez y DQO del 84% y 39% respectivamente, con el tratamiento de aguas urbanas residuales en un estudio similar usando una CF convencional con una dosis de sulfato de aluminio de 60 mg/L como coagulante a un pH de 7. Trinh y Kang (2011) mostraron valores similares de turbidez (91,4 y 86,3%) y DQO (31,2 y 34,3%) usando dos coagulantes en tratamientos de agua potable. No obstante, otros autores obtuvieron mayores eficiencias con respecto a la eliminación de materia orgánica como Martín et al. (2011) quienes obtuvieron valores de eliminación de turbidez del 72% y una eficiencia de DQO del 82% en tratamientos de aguas residuales derivadas de la

fabricación de salsas. Por lo tanto, la CF se considera como una tecnología eficiente para eliminar color y materia orgánica en aguas residuales coloreadas.

Las diferentes eliminaciones de turbidez obtenidas en los experimentos pueden facilitar el análisis del efecto de la turbidez en el comportamiento de POA, debido al hecho de que la eliminación de la turbidez jugará un papel crucial en la práctica, como es la penetración de luz UV a través de aguas residuales, que es importante para el éxito a largo plazo del proceso (Yonar et al., 2006).

Tabla 11 Eliminaciones (%) de color, turbidez y COT obtenidos en los Procesos de Oxidación Avanzada H_2O_2/UV , foto-Fenton y fotocátalisis heterogénea ($TiO_2/H_2O_2/UV$) usando como influente el agua residual tratada previamente con los cinco coagulantes-floculantes estudiados

Coagulantes/ Floculantes	POAs	Eliminación Color (%)	Eliminación Turbidez (%)	Eliminación COT (%)
SICOAG C-21 (5 g/L)	H_2O_2/UV	97,37	0,00	61,62
	Foto-Fenton	97,37	0,00	73,95
	Fotocátalisis con TiO_2	98,68	0,00	82,72
FLOCUSOL- PA/18 (5 g/L)	H_2O_2/UV	94,83	0,00	75,68
	Foto-Fenton	96,55	0,00	78,63
	Fotocátalisis con TiO_2	99,14	0,00	89,26
FLOCUSOL- CM/1 (0,1 g/L)	H_2O_2/UV	95,81	1,17	87,55
	Foto-Fenton	94,88	1,75	92,08
	Fotocátalisis con TiO_2	99,07	2,34	94,20
SIFLOC C 40 L PLUS (0,1 g/L)	H_2O_2/UV	95,69	1,32	66,18
	Foto-Fenton	94,31	1,32	76,10
	Fotocátalisis con TiO_2	98,24	1,97	83,39
SIFLOC C-30 (1 g/L)	H_2O_2/UV	96,68	5,59	80,00
	Foto-Fenton	95,82	5,59	87,03
	Fotocátalisis con TiO_2	99,28	6,99	93,58

La Tabla 11 muestra las eficiencias en las eliminaciones de color, turbidez y COT obtenidas tras los tres POA. Las eficiencias en eliminación de color fueron mayores del 94% mientras que la eliminación de turbidez fue menor del 7%. Sin embargo, se detectaron importantes diferencias en la eliminación de COT, que podría ser causada por el efecto de la turbidez del efluente, observándose un incremento en la eliminación de COT del 61,62% al 94,20%. Independientemente del coagulante, la fotocátalisis con TiO_2 fue el proceso más eficiente, mientras que el proceso H_2O_2/UV presentó el



porcentaje de eliminación más bajo. Se obtuvieron algunas diferencias al comparar distintos coagulantes para la eliminación de COT, en general, las mayores eficiencias en eliminación obtenidas con las aguas residuales pre-tratadas con el coagulante FLOCUSOL-CM/1 y los menores rendimientos se obtuvieron con el coagulante SICOAGF C-21.

Además, se obtuvieron algunas diferencias en la evolución de la eliminación de COT con el tiempo, las cuales fueron comprobadas mediante el estudio de un análisis cinético. La Figura 14 muestra los datos empíricos obtenidos y la representación del modelo de pseudo-primer orden.

La Tabla 12 muestra los parámetros cinéticos y las tasas de correlación (R^2) del modelo cinético de pseudo-primer orden. Todos los puntos indican una tasa de correlación mayor de 0,976; por lo que el modelo puede ser considerado representativo de la experimentada evolución, como observa en su estudio Calero et al. (2011). La constante de velocidad (k) (min^{-1}) permite una comparación de la velocidad de degradación de la materia orgánica, que es directamente proporcional a k , lo que significa que el proceso requerirá menos tiempo para degradar la materia orgánica cuando el valor de k es mayor. Los valores de k variaron desde $5,27 \cdot 10^{-5}$ a $4,42 \cdot 10^{-3}$ bajo los distintos tratamientos. Los valores medios de k fueron $3,52 \cdot 10^{-3}$, $1,03 \cdot 10^{-3}$, $1,63 \cdot 10^{-4}$, $7,73 \cdot 10^{-4}$ y $1,22 \cdot 10^{-4}$ con SICOAG C-21, FLOCUSOL-PA/18, FLOCUSOL-CM/1, SIFLOC C 40 L PLUS y SIFLOC C-3, respectivamente, relativo al tratamiento previo. Por lo tanto, el POA obtuvo mayor porcentaje de degradación tras la CF con SICOAG C-21. Los valores medios de k obtenidos fueron $6,27 \cdot 10^{-4}$, $1,25 \cdot 10^{-3}$ y $1,49 \cdot 10^{-3}$ con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, foto-Fenton y fotocatalisis con TiO_2 , respectivamente, independientemente de los distintos POAs usados. En consecuencia, el POA con mayor porcentaje de eliminación fue la fotocatalisis TiO_2 ; en relación con cada coagulante, los mayores valores de k fueron obtenidos con TiO_2 como catalizador y los menores con el proceso $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, mostrando valores medios para el proceso de foto-Fenton. Se observó que el valor de k incrementaba con la eliminación de la turbidez en el tratamiento previo de CF, relativo al proceso más rápido (fotocatalisis heterogénea con TiO_2), mostrando mayores valores con los coagulantes SICOAG C-21 y FLOCUSOL-PA/18, que eliminaron más del 90%

de turbidez. A pesar de esto, el valor de k fue de $1,98 \cdot 10^{-4}$ con SIFLOC C-30, que solo eliminó un 9,52% de la turbidez. Esta tendencia es similar en todos los procesos, como se muestra en la Tabla 12, como en el caso del efluente con una menor turbidez que mostró una tasa de degradación mayor, y el uso del coagulante SIFLOC C-30, el cual eliminó menos turbidez, requirió mayor tiempo para su consumo.

La eliminación de COT se vio influenciada por la turbidez del efluente del POA, lo cual se pudo observar en la Tabla 12, que relaciona la constante k con la eliminación de turbidez en la CF. Los valores de k aumentan con la velocidad de eliminación de la turbidez en el tratamiento previo, independientemente del proceso, con la tasa de eliminación de COT siendo mayor cuando el influente mostró una turbidez inferior. Por lo tanto, la eficiencia de eliminación de COT en el POA aumenta cuando la turbidez del influente disminuye. El uso de CF como tratamiento previo del influente del POA con alta turbidez puede mejorar la eficiencia de los POAs.

Tabla 12 Parámetros cinéticos del modelo pseudo-primero orden para cada Procesos de Oxidación Avanzada y coagulante

Modelo Pseudo-primero Orden				
Procesos	Coagulantes/Floculantes	k (min^{-1})	C_e (mg/L)	R^2
H₂O₂/UV	SICOAG C-21 (5 g/L)	1,90E-03	29,00	0,9759
	FLOCUSOL-PA/18 (5 g/L)	8,40E-04	86,98	0,9772
	FLOCUSOL-CM/1 (0,1 g/L)	1,40E-04	170,74	0,9757
	SIFLOC C 40 L PLUS (0,1 g/L)	2,04E-04	53,70	0,9969
	SIFLOC C-30 (1 g/L)	5,27E-05	90,30	0,9969
Foto-Fenton	SICOAG C-21 (5 g/L)	4,26E-03	26,84	0,9843
	FLOCUSOL-PA/18 (5 g/L)	1,09E-03	87,76	0,9881
	FLOCUSOL-CM/1 (0,1 g/L)	1,70E-04	173,49	0,9827
	SIFLOC C 40 L PLUS (0,1 g/L)	6,21E-04	42,56	0,9958
	SIFLOC C-30 (1 g/L)	1,15E-04	71,80	0,9974
Fotocatálisis con TiO₂	SICOAG C-21 (5 g/L)	4,42E-03	24,54	0,9816
	FLOCUSOL-PA/18 (5 g/L)	1,16E-03	90,61	0,9849
	FLOCUSOL-CM/1 (0,1 g/L)	1,77E-04	194,38	0,9825
	SIFLOC C 40 L PLUS (0,1 g/L)	1,49E-03	45,58	0,9980
	SIFLOC C-30 (1 g/L)	1,98E-04	66,05	0,9956

Procesos físico-químicos de Oxidaciones Avanzadas (H₂O₂/UV; Fe²⁺/H₂O₂/UV; TiO₂/H₂O₂/UV) y la mejora con sistema de Coagulación-Floculación previo, en el tratamiento de aguas residuales para la eliminación de colorantes.

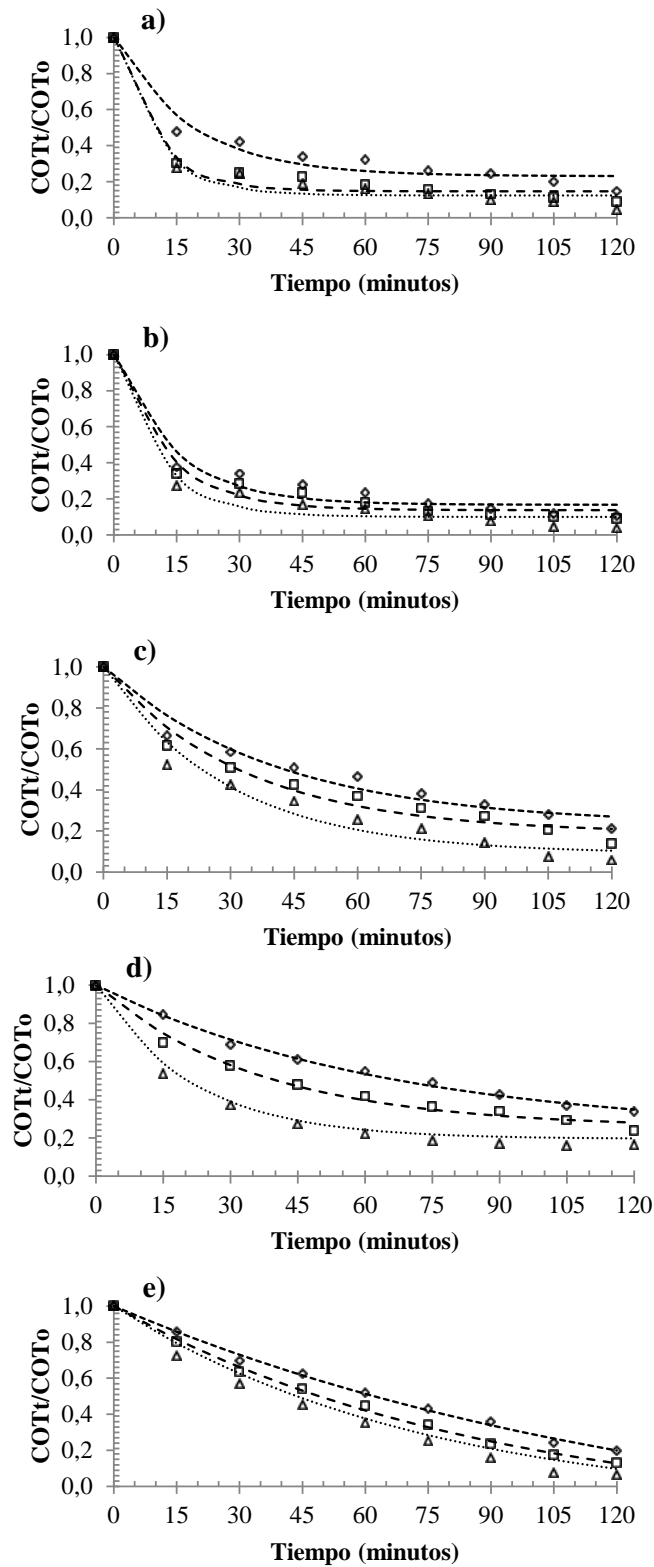


Figura 14 Relación de COT_t/COT_0 para: H_2O_2/UV (\diamond), foto-Fenton (\square) y fotocatalisis heterogénea ($TiO_2/H_2O_2/UV$) (Δ) con sus datos del modelo (-----), (- - - -) y (.....), respectivamente, para los diferentes coagulantes-floculantes: SICOAG C-21 (a), FLOCUSOL-CM/1 (b), FLOCUSOL-PA/18 (c), SIFLOC C 40 L PLUS (d) y SIFLOC C-30 (e)

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos de eliminación de materia orgánica en el capítulo 1 de la presente investigación, con el POA H_2O_2/UV con el mismo pH y la misma concentración de oxidante para el tratamiento de aguas residuales textiles, se puede observar la mejora que se consigue con el tratamiento previo de CF. Se obtuvieron las reducciones del tiempo de reacción necesarias para obtener la misma o mayor velocidad de eliminación, con 120 minutos de duración con el POA H_2O_2/UV . La tasa de eliminación de materia orgánica fue mayor después de 15 minutos del POA con C-21 SICOAG (92,86% de tasa de eliminación de turbidez). Sin embargo, el tiempo requerido para obtener una tasa más alta de eliminación de materia orgánica era al menos de 105 minutos con SIFLOC C-30 (9,52% de tasa de eliminación de turbidez). Por lo tanto, la reducción del tiempo de reacción disminuyó con la tasa de eliminación de turbidez del coagulante.

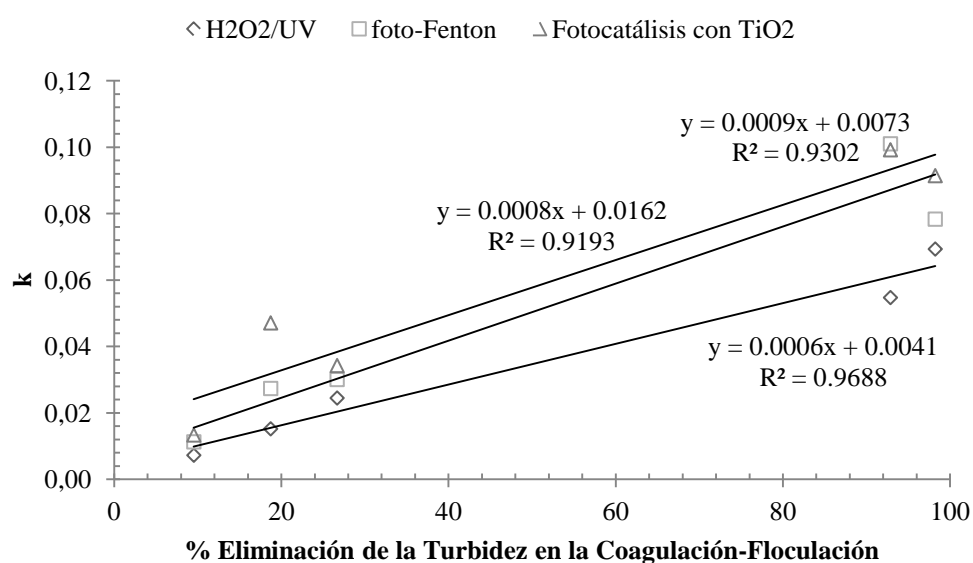


Figura 15 Efecto de la eliminación de turbidez en la Coagulación-Floculación para cada Proceso de Oxidación Avanzada (H_2O_2/UV , foto-Fenton y $TiO_2/H_2O_2/UV$)

Módenes et al. (2012) informaron en su investigación de una eliminación de DQO alrededor del 90% para el tratamiento de un efluente de curtiduría con el proceso foto-Fenton durante 120 minutos, usando un pH de 3, un rango de concentraciones de H_2O_2 de 15-30 g/L y un rango de concentraciones de Fe^{2+} de 0,375-0,50 g/L. El tiempo de reacción también se redujo con el uso de un tratamiento previo al POA cuando se compara con concentraciones más altas de H_2O_2 e Fe^{2+} ; además, solo se necesitaron 15



minutos para conseguir la misma tasa de eliminación con SICOAG C-21, mientras que el tiempo de reacción aumentó a 105 minutos con el coagulante con baja tasa eliminación de turbidez (SIFLOC C-30). Por lo tanto, el uso de un tratamiento previo como la CF permitió una reducción del tiempo de reacción.

8.4 Conclusiones del Capítulo 4

Las siguientes conclusiones se obtuvieron del estudio de un tratamiento combinado con coagulación-floculación y procesos de oxidación avanzada:

- ✓ La CF es una tecnología fiable para la eliminación de turbidez del agua residual textil, obteniéndose eficiencias en la eliminación de turbidez del 99% con FLOCUSOL-PA/18.
- ✓ Se obtuvo una tasa de eliminación de COT del 94,20% en la fotocatalisis con TiO_2 después del tratamiento previo de CF con FLOCUSOL-CM/1.
- ✓ La eliminación de color fue casi en su totalidad con los diferentes POAs estudiados.
- ✓ La constante más alta de velocidad (k) se obtuvo en el proceso foto-Fenton después del uso de SICOAG C-21 como coagulante, aunque el proceso más eficiente fue $TiO_2/H_2O_2/UV$.
- ✓ En relación a lo anterior, el uso de la CF como tratamiento previo del influente con alta turbidez mejora la eficiencia del POA, reduciendo el tiempo de reacción.
- ✓ La reducción del tiempo de reacción disminuyó con la tasa de eliminación de turbidez del coagulante. La misma tasa de eliminación se consiguió con SICOAG C-21 a los 15 minutos.
- ✓ En general, el uso de CF como tratamiento previo de un POA aumenta la eficiencia del POA como consecuencia de la disminución de la turbidez del influente.

9 DISCUSIÓN GENERAL

9.1 Efecto de las Variables Operacionales en el Comportamiento de los Procesos de Oxidación Avanzada

Las variables operacionales que se van a estudiar en este apartado son las distintas concentraciones de peróxido de hidrógeno y los diferentes procesos utilizados ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, foto-Fenton y $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) para analizar los datos de eliminación tanto de color como de materia orgánica obtenidos a lo largo de este estudio para las diferentes aguas testadas.

Otro aspecto fundamental a considerar en cualquier proceso físico-químico es el tiempo de contacto entre el agua a tratar y el reactivo químico, ya que va a definir el volumen mínimo de reactor para tratar un caudal establecido así como la energía necesaria para llevar a cabo el proceso. En ese sentido se define el tiempo de reacción como el tiempo medio de residencia del fluido dentro del volumen del reactor. En la presente tesis se ha estudiado la influencia del tiempo en la eliminación de color y materia orgánica, lo que permite analizar el comportamiento del sistema frente a diferentes tiempos de reacción determinados por el tiempo al que se ha tomado la muestra.

9.1.1 Efecto de la Concentración de H_2O_2 en los Procesos de Oxidación Avanzada en la Eliminación de Color

Previo al análisis del comportamiento en eliminación de materia orgánica en función de las variables operacionales, como son las distintas concentraciones de H_2O_2 , los diferentes procesos utilizados y el tiempo de reacción, se analizan los datos en eliminación de color obtenidos de forma global en todos los capítulos (Tabla 17). A la vista de los resultados obtenidos en cada uno de los capítulos, se observa que a mayor concentración de oxidante la eliminación de color que se obtiene es también superior, así mismo, queda patente que la fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) elimina más color que el proceso foto-Fenton y este a su vez más que el proceso $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Sin embargo, algunas diferencias son observadas si se comparan los datos entre agua sintética y agua real o agua real con y sin tratamiento previo.

Tabla 13 Eliminación total (%) de color, turbidez y COT del efluente bruto tras la Coagulación-Floculación y Proceso de Oxidación Avanzada

		Color	Turbidez	COT
		% Eliminación Bruta		
SICOAG C-21 (5 g/L)	H₂O₂/UV	99,94	92,86	97,10
	foto-Fenton	100,00	92,86	98,39
	TiO₂/H₂O₂/UV	100,00	92,86	99,29
FLOCUSOL-PA/18 (5 g/L)	H₂O₂/UV	99,66	98,21	95,12
	foto-Fenton	99,77	98,21	98,20
	TiO₂/H₂O₂/UV	99,94	98,21	98,20
FLOCUSOL-CM/1 (0,1 g/L)	H₂O₂/UV	99,69	10,58	79,51
	foto-Fenton	99,62	11,11	86,90
	TiO₂/H₂O₂/UV	99,93	11,64	94,43
SIFLOC C 40 L PLUS (0,1 g/L)	H₂O₂/UV	99,33	19,79	89,95
	foto-Fenton	99,12	19,79	93,25
	TiO₂/H₂O₂/UV	99,73	20,32	94,91
SIFLOC C-30 (1 g/L)	H₂O₂/UV	99,28	30,77	91,11
	foto-Fenton	99,09	30,77	94,23
	TiO₂/H₂O₂/UV	99,84	31,79	97,01

En el caso del proceso H₂O₂/UV, los datos obtenidos entre el agua sintética con Phthalo Blue y el agua sintética con tinte industrial presentan una gran diferencia. Los rendimientos de eliminación de color para la Ftalocianina son 1,47, 5,13, 17,23, 28,32 y 40,85% para 0,25, 0,5, 1, 2 y 5 g/L de oxidante respectivamente mientras que para el agua sintética con tinte industrial los rendimientos, para las mismas concentraciones de oxidante, fueron de 60,30, 85,20, 89,34, 95,98 y 99,89%, respectivamente (Tabla 17a). Como se puede observar en la Figura 16a, los rendimientos obtenidos para el agua sintética con tinte industrial presentan una amplia diferencia en los rendimientos con respecto el agua sintética con Phthalo Blue superior en todos los casos al 58 %. Se observa, además, como esta diferencia aumenta con la concentración de peróxido, alcanzando su máximo para 0,5 g/L de oxidante y disminuyendo a partir de dicho valor dentro del rango estudiado, esto se debe a que en el caso del tinte industrial el tramo asintótico se obtiene a menor tiempo de contacto que en el caso de la Ftalocianina la cual mantiene un comportamiento ascendente continuo en cuanto a rendimientos respecto a la concentración de oxidante. Por tanto, en el proceso H₂O₂/UV, los rendimientos en eliminación de color, en el caso del tinte industrial son muy altos incluso a concentraciones bajas, siendo muy inferiores con el pigmento debido a su compleja naturaleza no biodegradable y muy recalcitrante.

En la Figura 16b, al comparar los datos obtenidos con el agua sintética con tinte industrial con los obtenidos con agua real y con el mismo tinte industrial, en el cual se obtuvieron unos rendimientos de 54,10, 86,46, 97,00, 98,12 y 99,64% a los 120 minutos (Tabla 17a), en concentraciones ascendentes de peróxido, se puede observar que la eliminación es muy similar entre las dos aguas, aunque algo más alta a partir de 1 g/L para el agua real, apreciándose también que a partir de esta concentración en el agua real se estabiliza la eliminación por encima del 95%. Si se observa la diferencia de eliminación entre ambas aguas se puede apreciar que aumenta al mismo tiempo que aumenta la concentración de peróxido de hidrógeno, pero siempre por debajo de la diferencia observada entre las dos aguas sintéticas.

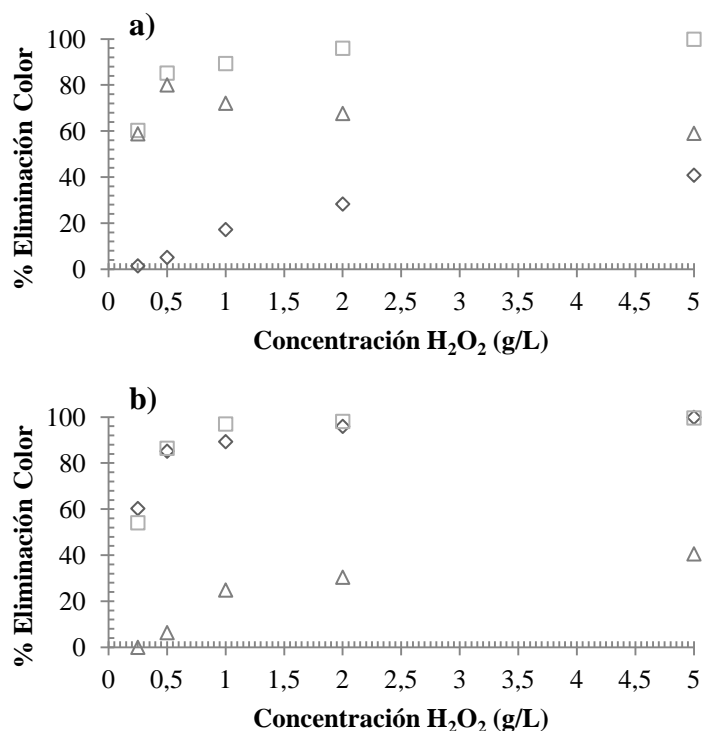


Figura 16 Diferencia en la eliminación de color (Δ) para el proceso H_2O_2/UV entre (a) las aguas sintéticas con Phthalo Blue (\diamond) y Tinte Industrial (\square); (b) el agua sintética (\diamond) y agua real (\square) con Tinte Industrial para las diferentes concentraciones de H_2O_2

Por último, dentro del POA H_2O_2/UV también se pueden comparar los datos de un agua real con y sin tratamiento previo al POA. Para la concentración de 5 g/L los rendimientos que se obtuvieron para los cinco experimentos con CF antes del POA son 98,68, 94,83, 95,81, 95,69 y 96,68% (Tabla 14) que si se comparan con el rendimiento obtenido a la misma concentración pero sin tratamiento previo (99,64%) se observa que



están un poco por debajo, pudiendo ser debido a que la eliminación con exceso de oxidante es de prácticamente la totalidad por lo que al tomar la medida, el resultado puede experimentar ligeras variaciones. En términos medios, la eliminación experimentada por el agua bruta es de un $99,60\% \pm 0,27\%$ (Tabla 13) por lo que a la vista de este resultado se puede concluir que la eliminación de color a 120 minutos, a la concentración de 5 g/L de oxidante, el comportamiento es el mismo, eliminando prácticamente la totalidad en cualquier caso, tal y como se observa en la Tabla 14.

Tabla 14 Diferencia en la eliminación de color para el proceso H_2O_2/UV entre el agua real con Tinte Industrial con y sin tratamiento previo al Proceso de Oxidación Avanzada para la concentración de 5 g/L de H_2O_2

Concentración de H_2O_2 (g/L)	% Eliminación Color				
	5				
H_2O_2/UV	99,64				
CF + H_2O_2/UV	98,68	94,83	95,81	95,69	96,68
Diferencia Eliminación	-0,96	-4,81	-3,83	-3,95	-2,96

En el caso del POA foto-Fenton los rendimientos obtenidos entre agua sintética y agua real con el tinte industrial para las concentraciones de 0,25, 0,5, 1, 2 y 5 g/L son 51,66, 73,16, 81,66, 89,97 y 98,99% respectivamente en el primer caso y 68,89, 75,24, 87,15, 90,99 y 93,34% en el segundo (Tabla 17b), para las diferentes concentraciones de peróxido testadas y ordenadas en orden creciente. En este caso, la eliminación de color es mayor que la obtenida para el agua real con tinte industrial para las concentraciones comprendidas entre 0,25 y 2 g/L; para 5 g/L es mayor en el caso del agua sintética llegando casi a la eliminación total. Si se observa la Figura 17, la diferencia en eliminación de color para este proceso entre las dos aguas es muy pequeña, situándose el mayor pico para la concentración de 0,25 g/L de oxidante con un 17% de diferencia. En este caso después del máximo no sigue ningún patrón, ya que a la concentración de 0,5 g/L desciende, después se produce un ascenso hasta un 5% permaneciendo relativamente estable y a partir de 2 g/L de oxidante desciende. Esto es debido a que la velocidad de la reacción en el caso del agua real con el proceso foto-Fenton a concentraciones bajas es más rápido que para el agua sintética produciéndose a tiempos inferiores la eliminación prácticamente total del color.

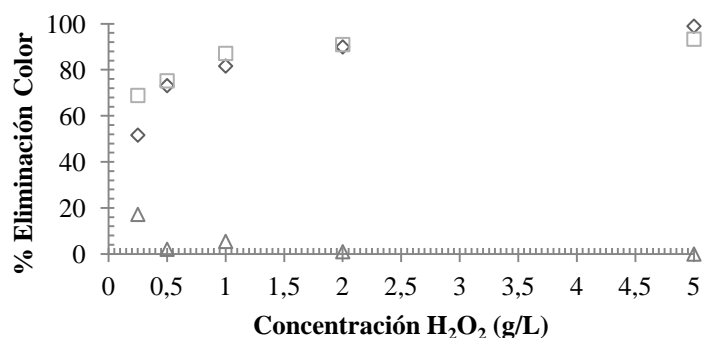


Figura 17 Diferencia en la eliminación de color (Δ) para el proceso foto-Fenton entre el agua sintética (\diamond) y agua real (\square) con Tinte Industrial para las diferentes concentraciones de H_2O_2

Dentro del POA foto-Fenton también se puede diferenciar entre procesos con y sin tratamiento previo de CF. En este caso los resultados son diferentes a los obtenidos con el POA H_2O_2/UV . Para el agua real sin tratamiento previo a los 5 g/L de oxidante el rendimiento alcanzado fue de 93,34% y para el agua real con tratamiento previo a la misma concentración y para los cinco experimentos realizados los rendimientos fueron 100, 96,55, 94,88, 94,31 y 95,85%, todos por encima del rendimiento obtenido sin tratamiento previo aunque en cualquier caso muy elevados mostrando la diferencia que se presenta en la Tabla 15. Además, estos datos en eliminación de color coinciden con los obtenidos en eliminación de turbidez con el proceso de CF; para las dos primeras muestras de agua contaminadas, se experimentó una eliminación de turbidez del 93 y 98% respectivamente, coincidiendo con el mayor porcentaje en eliminación de color con el POA. En términos medios, el rendimiento obtenido en eliminación de color con un tratamiento previo al POA desde el agua bruta, es del $99,52\% \pm 0,40\%$ (Tabla 13), es decir, un 6,18% más alto que sin el uso de CF antes del POA.

Tabla 15 Diferencia en la eliminación de color para el proceso Foto-Fenton entre el agua real con Tinte Industrial con y sin tratamiento previo al Proceso de Oxidación Avanzada para la concentración de 5 g/L de H_2O_2

Concentración de H_2O_2 (g/L)	% Eliminación Color				
	5				
Foto-Fenton	93,34				
CF + Foto-Fenton	100,00	96,55	94,88	94,31	95,82
Diferencia Eliminación	6,66	3,21	1,54	0,97	4,47

Del mismo modo, en la fotocatalisis con TiO_2 , se obtienen resultados altos en eliminación de color. Para las concentraciones comentadas anteriormente y el agua sintética con tinte industrial se obtuvieron los rendimientos 44,15, 73,87, 88,34, 96,60 y

99,56% respectivamente y para el agua real se obtuvieron los rendimientos 79,23, 88,91, 99,63, 99,90 y 99,89%, respectivamente (Tabla 17c). Se observa que, aun siendo en general los rendimientos muy altos para todas las concentraciones de oxidante, los resultados de eliminación de color más altos se obtuvieron para el agua real. La diferencia entre ambas aguas se puede observar en la Figura 18, en la que se produce una disminución en la diferencia de eliminación de color a partir del 0,25 g/L, siendo un comportamiento muy parecido al que ocurre con el POA foto-Fenton. El máximo, por lo tanto, se ve a la concentración de 0,25 g/L de oxidante, alcanzando hasta un 35%. Así mismo se observa que para el agua real a partir de 1 g/L la eliminación se estabiliza en torno al 99,50%.

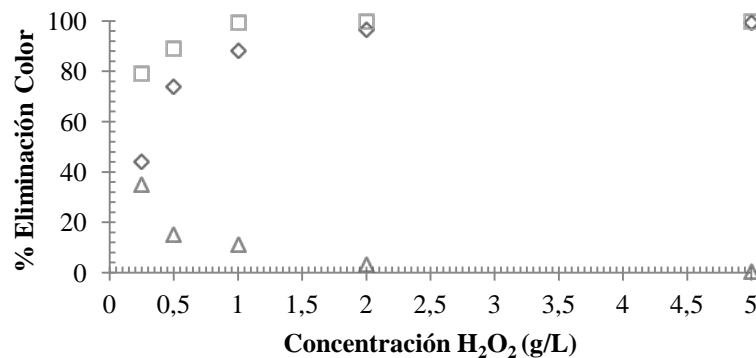


Figura 18 Diferencia en la eliminación de color (Δ) para la fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) entre el agua sintética (\diamond) y agua real (\square) con Tinte Industrial para las diferentes concentraciones de H_2O_2

En el caso de los datos obtenidos con el agua real con y sin CF antes de la fotocatalisis con TiO_2 son altos en todos los casos. En la Tabla 16 queda patente que la diferencia en eliminación es prácticamente nula para todos los casos, siendo los rendimientos en todos los experimentos realizados con 5 g/L de oxidante y con CF previa similares al obtenido solamente con el POA a la misma concentración. En término medio, para el agua bruta, la eliminación total es del $99,89\% \pm 0,11\%$, es decir, el mismo que el obtenido sin CF previa, de lo que se deduce que el proceso es tan eficiente que aunque no le añadamos un tratamiento previo al POA los rendimientos alcanzan la totalidad en eliminación de color.

Tabla 16 Diferencia en la eliminación de color para la fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) entre el agua real con Tinte Industrial con y sin tratamiento previo al Proceso de Oxidación Avanzada para la concentración de 5 g/L de H_2O_2



Concentración de H ₂ O ₂ (g/L)	% Eliminación Color				
	5				
Fotocatálisis Heterogénea (TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV)	99,89				
CF + Fotocatálisis Heterogénea (TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV)	100,00	99,14	99,07	98,24	99,28
Diferencia Eliminación	0,11	-0,75	-0,82	-1,66	-0,61

9.1.2 Efecto del Tiempo de Reacción en los Procesos de Oxidación Avanzada en la Eliminación de Color

Hay que tener en cuenta que el criterio de estabilidad considerado para el tiempo de reacción dependerá del tipo de agua y las condiciones estudiadas en cada caso; con rendimientos en eliminación, tanto de color como de materia orgánica, bajos el porcentaje variará muy poco, en torno al 1-2%; y con rendimientos altos el porcentaje podrá variar en torno al 5%.

En la Figura 19 se observan los valores de eliminación de color para el POA H₂O₂/UV a lo largo del tiempo para cada experimento realizado en la presente tesis para los diferentes tipos de aguas y diferentes concentraciones de oxidante usadas. Se puede observar de manera general que no todas las aguas tienen el mismo comportamiento para cada una de las concentraciones, es decir, la eliminación no es estable al mismo tiempo para cada una de las aguas estudiadas, dependiendo evidentemente de la concentración de oxidante empleada.

En el caso del agua sintética con Phtalo Blue para las concentraciones comprendidas entre 0,25-2 g/L de H₂O₂ (Figura 19a, b, c y d) se puede observar que el proceso se vuelve estable a partir del minuto 75, aunque con diferentes rendimientos, alrededor del 1%, 4%, 16% y 24% respectivamente; y para la concentración de 5 g/L (Figura 19e) de oxidante el proceso se vuelve estable a partir del minuto 45 con una concentración en torno al 38% (Tabla 17a). Es lógico pensar que, a mayor concentración de oxidante la muestra se vuelva estable a un tiempo de reacción menor, los rendimientos a los que se produzca esta estabilidad dependerán de lo eficiente que sea el proceso en eliminar ese color aumentando con la concentración de peróxido.

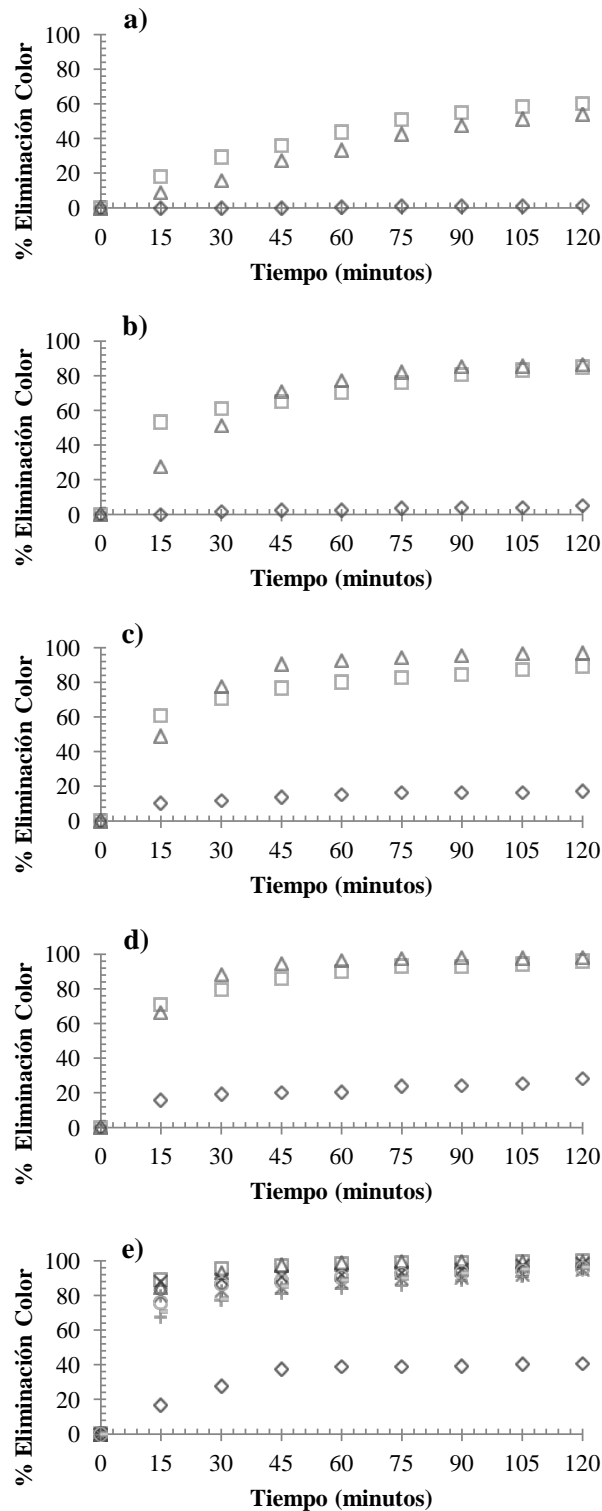


Figura 19 Porcentaje de eliminación de color para el Proceso de Oxidación Avanzada H₂O₂/UV a lo largo del tiempo: agua sintética con Phthalo Blue (◇), agua sintética con tinte industrial (□), agua real con tinte industrial (Δ), CF (SICOAG C-21)-H₂O₂/UV(1) (X), CF (FLOCUSOL-PA/18)-H₂O₂/UV (2) (*), CF (FLOCUSOL-CM/1)-H₂O₂/UV (3) (○), CF (SIFLOC C 40 L PLUS)-H₂O₂/UV (4) (+) y CF (SIFLOC C-30)-H₂O₂/UV (5) (-) para las cinco concentraciones de H₂O₂: 0,25 (a), 0,5 (b), 1 (c), 2 (d) y 5 (e) g/L.



Sin embargo, aun manteniendo un patrón similar, si se analiza la otra agua sintética utilizada se observa un comportamiento diferente. Para las concentraciones de 0,25 y 0,5 g/L (Figura 19a y b) de peróxido de hidrógeno la estabilidad ocurre al minuto 90 con unas eliminaciones en torno al 58% y 83% respectivamente (Tabla 17a). Este aumento del tiempo de reacción con respecto al agua sintética con Phthalo Blue no significa que sea un proceso menos eficiente que el anterior, pues de hecho permite obtener mayores rendimientos, sino todo lo contrario, es un proceso que elimina una gran concentración de color y por eso a concentraciones bajas de oxidante necesita más tiempo para alcanzar el mayor porcentaje posible; es más con Phthalo Blue, con 5 g/L de oxidante y a los 120 minutos de proceso no se llega a alcanzar el 83% que se consigue con 0,5 g/L de oxidante con el agua sintética con tinte industrial al minuto 90. Los datos obtenidos a las concentraciones de 1, 2 y 5 g/L de oxidante, indican que los rendimientos se vuelven estables a los 75, 60 y 45 minutos con unos valores próximos al 86%, 93% y 99% respectivamente (Tabla 17a), lo que indica que no es necesario incurrir en un tiempo superior en el proceso.

En el caso del agua real con tinte industrial el comportamiento es similar al obtenido con el agua sintética con el mismo tipo de tinte (Figura 19). Para cada concentración obtenemos un tiempo de reacción diferente; para la concentración más baja (Figura 19a) no se llega a alcanzar la estabilidad en ningún momento, por lo que se puede pensar que con más tiempo de reacción del establecido en los experimentos se podría haber conseguido una mayor eliminación de color. En el caso de 0,5 g/L de oxidante (Figura 19b) la estabilidad se alcanza a los 90 minutos de reacción con un rendimiento del 86% (Tabla 17a). Para las concentraciones entre 1 y 5 g/L (Figura 19c, d y e) se establece la estabilidad en torno al 96%, 97% y 99% respectivamente con un tiempo de reacción de 75, 60 y 45 minutos respectivamente (Tabla 17a), coincidiendo el tiempo de reacción con el obtenido para el agua sintética con el mismo tipo de tinte industrial aunque a unos rendimientos más altos.

En el caso del agua real con tratamiento de CF previo al POA los resultados son muy diferentes (Figura 19e). Nótese que la concentración siempre es de 5 g/L y además, los rendimientos obtenidos parten de un agua que ha sufrido ya un proceso de CF previa,



habiéndose eliminado un alto porcentaje de color en los cinco experimentos realizados con los cinco coagulantes-floculantes estudiados (SICOAG C-21, FLOCUSOL-PA/18, FLOCUSOL-CM/1, SIFLOC C 40 L PLUS Y SIFLOC C-30), por lo que los datos representados de cada uno de estos experimentos realizados no siguen ningún patrón (Tabla 17a). En uno solo de los procesos de CF/POA (experimento 3 con FLOCUSOL-CM/1) el tiempo de reacción necesario para alcanzar el 94% de estabilidad es de al menos 75 minutos; en dos de ellos (experimentos 1 y 5 con SICOAG C-21 y SIFLOC C-30, respectivamente) la estabilidad ocurre al minuto 105 alcanzando un 98% y 96% de rendimiento en eliminación (Tabla 17a); y los dos últimos (experimentos 2 y 4 con FLOCUSOL-PA/18 y SIFLOC C 40 L PLUS, respectivamente) el tiempo de reacción es de 2 horas alcanzando en ambos casos un 95% de eliminación y lo que nos lleva a pensar que quizás con un tiempo de reacción mayor se podría haber alcanzado la eliminación de color prácticamente total. Se puede considerar que estos resultados tienen este comportamiento porque el influente previamente ha sido sometido a un proceso de CF con unos reactivos químicos, los cuales eliminan a veces más o menos color y haciendo que el POA se comporte en cada caso de forma diferente; aunque el tiempo de reacción sea alto para los cinco casos la eliminación de color no se ve afectada, siendo los rendimientos en el POA superiores al 94%.

Muchos tintes se han estudiado en este proceso, como son los colorantes diazo sulfonados Reactive Green 19, C.I. Acid Blue 113, Acid Blue 74, Acid Black 24 y Vat Green 01 (Shu et al., 2005; Shrank et al., 2007; Shu y Chan, 2009; Aleboyeh et al., 2012; Zuurro et al, 2013). Shu (2005) investigó la decoloración del tinte Acid Blue 113 con 23,27 mM de H_2O_2 , obteniendo una eliminación de color del 93,5% en 20 minutos; en la presente investigación ese rendimiento se alcanza a bajas concentraciones de oxidante a los 60 minutos de tiempo de reacción. Con un tratamiento prolongado (por encima de 200 minutos), Aleboyeh (2012) consiguió el 100% de decoloración del tinte Acid Blue 74 con 35mM de H_2O_2 ; con un tiempo de reacción inferior al experimentado por este autor se observan rendimientos del mismo orden de magnitud con un agua real con tinte industrial a concentraciones de oxidante altas.

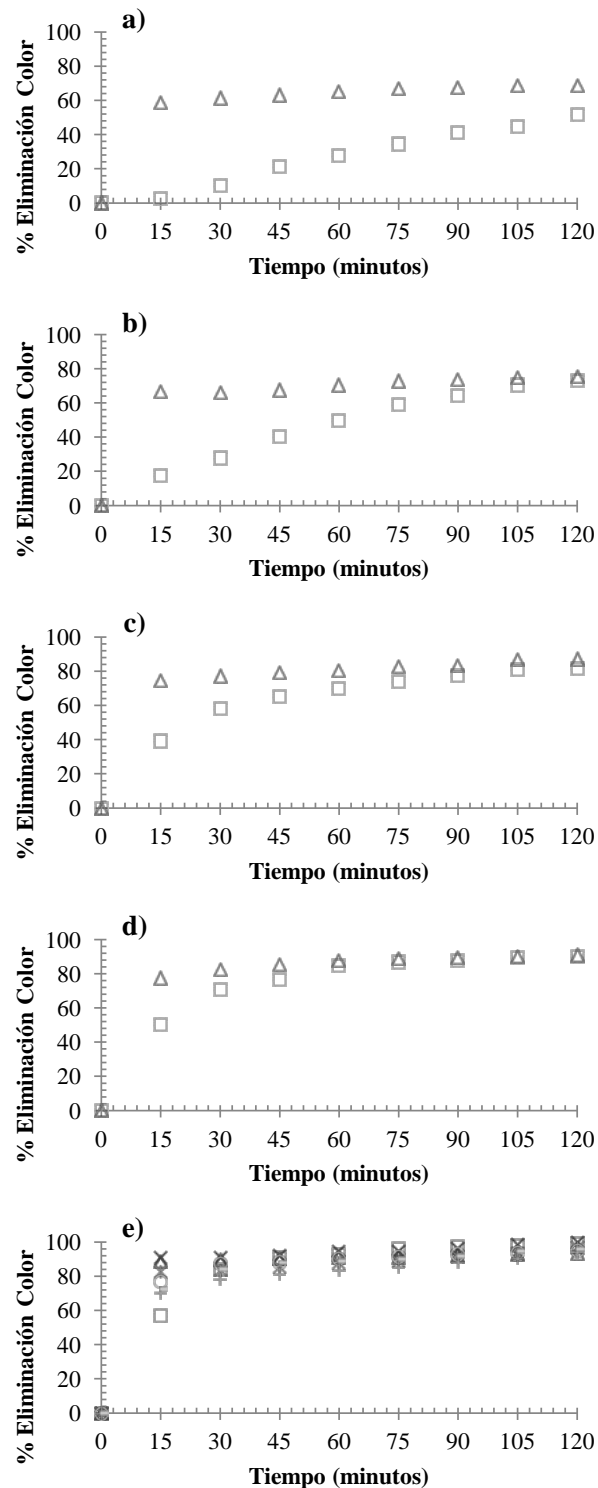


Figura 20 Porcentaje de eliminación de color para el Proceso de Oxidación Avanzada foto-Fenton a lo largo del tiempo: agua sintética con tinte industrial (□), agua real con tinte industrial (Δ), CF (SICOAG C-21)-foto-Fenton (1) (X), CF (FLOCUSOL-PA/18)-foto-Fenton (2) (*), CF (FLOCUSOL-CM/1)-foto-Fenton (3) (○), CF (SIFLOC C 40 L PLUS)-foto-Fenton (4) (+) y CF (SIFLOC C-30)-foto-Fenton (5) (-).

La Figura 20 muestra los valores de eliminación de color para cada concentración de peróxido de hidrógeno a lo largo del tiempo y también para los diferentes tipos de agua usados, pero en este caso para el POA foto-Fenton. Para este POA, se puede observar de forma general que para todas las concentraciones de H_2O_2 existe un mismo patrón para el agua real, en el que a un tiempo de reacción de 15 minutos se empieza a detectar un alto rendimiento en eliminación de color. Para el agua sintética se observó un patrón muy similar en todas las concentraciones de oxidante en el que los rendimientos van aumentando de forma progresiva hasta alcanzar la estabilidad.

Para el agua sintética con tinte industrial a la concentración de 0,25 g/L (Figura 20a) de oxidante no se llega a alcanzar la estabilidad en ningún momento del proceso, aunque se consigue un 52% de eliminación de color (Tabla 17b) debido a un defecto de H_2O_2 . Si aumentamos la concentración de peróxido de hidrógeno a 0,5 y 1 g/L (Figura 20b y c) la estabilidad se alcanza al minuto 105 y 90 del proceso respectivamente, aunque el rendimiento en ambos casos supera ya el 70% (Tabla 17b). Para las concentraciones más altas de H_2O_2 (2 y 5 g/L) (Figura 20d y e) el tiempo de reacción se reduce a 75 minutos en ambos casos y consiguiendo una eliminación de color del 87 y 96% respectivamente (Tabla 17b). De forma general, cuando se observan los datos obtenidos con el agua sintética, a lo largo del tiempo, representados en la Figura 20, se ve que la velocidad de reacción, la cual se estudiará en el siguiente apartado, aumenta al incrementar la concentración de H_2O_2 y alcanzando la estabilidad con un tiempo de reacción menor.

En el caso del agua real con el mismo tinte industrial, se observa que la velocidad de reacción del proceso es alta para todas las concentraciones de peróxido de hidrógeno testadas. A concentraciones bajas de oxidante, 0,25, 0,5 y 1 g/L, (Figura 20a, b y c) la estabilidad se alcanza cuando el proceso alcanza un tiempo de reacción de 60 minutos con unos rendimientos en torno al 67%, 73% y 85% respectivamente (Tabla 17b). Si los datos de 0,5 y 1 g/L se comparan con los obtenidos con el agua sintética con tinte industrial se observa que para alcanzar los mismos rendimientos de eliminación de color este tipo de agua necesita un tiempo de reacción mayor debido principalmente a la naturaleza del agua sintética, la cual hace que la velocidad en la eliminación de color

sea más lenta que en el caso del agua real con el mismo tinte; por lo que al utilizar un agua real el proceso mejora con una diferencia de 45 y 30 minutos de tiempo de reacción, respectivamente. A concentraciones altas (2 y 5 g/L) (Figura 20d y e) la estabilidad se alcanza transcurridos 45 minutos de proceso con unos rendimientos del 88% y 92% (Tabla 17b). Comparando estos datos con los obtenidos con el agua sintética, se puede decir que a 2 g/L de oxidante conseguimos una disminución del tiempo de reacción de 15 minutos menos para eliminar la misma cantidad de color con el agua real; cuando estamos en exceso de oxidante la eliminación es mayor en el agua sintética, aunque la estabilidad se alcanza antes cuando utilizamos agua real.

Por último, para el agua real con tratamiento de CF previo al POA (Figura 20e) los datos obtenidos son muy parecidos a los comentados anteriormente para el POA H_2O_2/UV . Para los experimentos 2 y 4 (FLOCUSOL-PA/18 y SIFLOC C 40 L PLUS, respectivamente) con CF previo al POA no se llega a la estabilidad del rendimiento o en ningún momento, aunque los porcentajes de eliminación alcanzados son de aproximadamente un 97 y 95% respectivamente (Tabla 17b), quizás, un tiempo de reacción mayor hubiese permitido alcanzar casi la totalidad de eliminación de color. En el caso de los experimentos 1 y 5 (SICOAG C-21 y SIFLOC C-30, respectivamente) la estabilidad se alcanza con un tiempo de reacción de 105 minutos en ambos casos y con unos rendimientos de casi el 99 y 95% respectivamente. Estos rendimientos son similares a los obtenidos con el proceso H_2O_2/UV con el mismo tiempo de reacción; hay que tener en cuenta que esta agua ha tenido un tratamiento previo que hace que cada POA se comporte de forma diferente, en este caso la adición de catalizador (Fe^{2+}) no hace, según los resultados obtenidos, que los rendimientos de eliminación de color sean mayores que para el POA H_2O_2/UV . En el experimento 3 (FLOCUSOL-CM/1) el tiempo de reacción se estabiliza los 60 minutos, aunque el rendimiento está en torno al 93%, siendo el más bajo de todos los experimentos realizados con tratamiento de CF previo al POA.

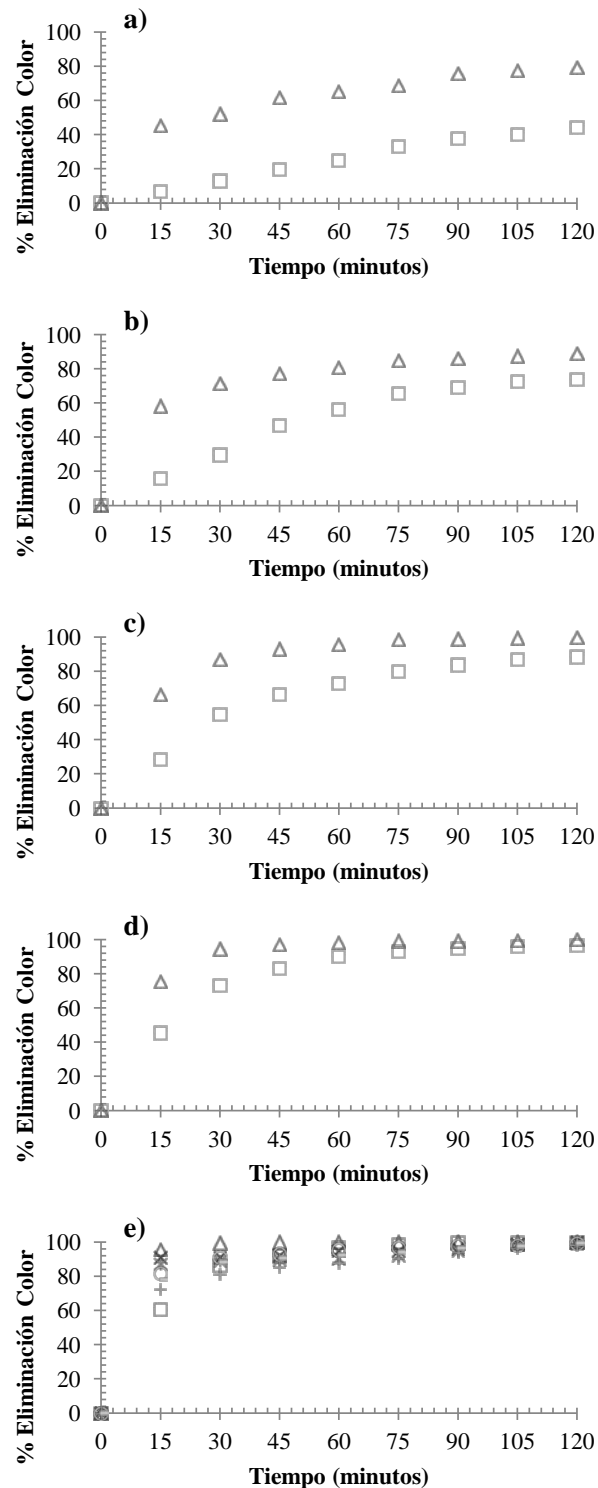


Figura 21 Porcentaje de eliminación de color para el Proceso de Oxidación Avanzada fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) a lo largo del tiempo: agua sintética con tinte industrial (\square), agua real con tinte industrial (Δ), CF (SICOAG C-21)-fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) (1) (X), CF (FLOCUSOL-PA/18)-fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) (2) (*), CF (FLOCUSOL-CM/1)-fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) (3) (\circ), CF (SIFLOC C 40 L PLUS)-fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) (4) (+) y CF (SIFLOC C-30)-fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) (5) (-).

Con el proceso foto-Fenton varias investigaciones han estudiado la decoloración del agua residual bajo diferentes condiciones. Ertugay y Acar (2013) consiguieron un 94% de decoloración de tinte azo Blue 71 con 3 mg/L de Fe^{2+} y 125 mg/L de H_2O_2 con 20 minutos de tiempo de reacción. Nuñez (2006) demostró que la dosis óptima de Fe^{2+} y H_2O_2 para la decoloración de agua residual sintética con Procion Red H-E7B y Cibacron FN-R era de 10 y 100 mg/L, respectivamente. En esta investigación, con concentraciones superiores a las estudiadas por otros autores el 95% en eliminación de color se obtuvo con un tiempo de reacción de 60 minutos y con el agua sintética con tinte industrial.

En último lugar, los datos de eliminación de color obtenidos con la fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) representados en la Figura 21, para cada concentración de peróxido de hidrógeno a lo largo del tiempo, muestran una tendencia similar a la obtenida con el proceso foto-Fenton pero con un comportamiento diferente. Aunque a mayor tiempo de reacción mayor rendimiento se obtiene y a mayor concentración de oxidante el rendimiento aumenta también, la velocidad de reacción en este proceso se reduce respecto al proceso foto-Fenton.

Para el agua sintética con tinte industrial si hay similitud en los resultados con respecto al otro proceso con catalizador. A la concentración de 0,25 g/L de oxidante (Figura 21a) el rendimiento es más bajo que el obtenido con el proceso foto-Fenton, con un 7,5% de diferencia (Tabla 17c), pero en lo que sí coinciden es que la estabilidad no se alcanza, por lo que el tiempo de reacción necesita ser mayor para llegar a alcanzarla en algún momento. Para las concentraciones de 0,5 y 1 g/L de H_2O_2 (Figura 21b y c), los rendimientos son algo más altos con este proceso (73% y 87%) y el tiempo de reacción necesario para conseguir la estabilidad del proceso es 105 minutos (Tabla 17c). En el caso de las concentraciones más altas (2 y 5 g/L) de oxidante (Figura 21d y e) el tiempo de reacción con el que se alcanza la estabilidad es a 75 y 60 minutos respectivamente, con unos valores medios en torno al 95 y 98% respectivamente (Tabla 17c). Con respecto al proceso foto-Fenton a una concentración de 5 g/L (Figura 21e), la fotocatalisis con TiO_2 disminuye en 15 minutos el tiempo de reacción del proceso y además con un aumento de la eliminación de color.



Como se ha indicado anteriormente, en la fotocatalisis con TiO_2 la velocidad de reacción es menor que para el proceso foto-Fenton, por lo que para cada concentración de oxidante usado la estabilidad se alcanza a tiempos de reacción diferentes y de forma progresiva, es decir, al aumentar la concentración de peróxido de hidrógeno disminuye el tiempo de reacción; además, los rendimientos son más altos en todos los casos con el proceso de fotocatalisis con TiO_2 . Por ello, para el agua real los rendimientos obtenidos cuando se consigue la estabilidad del proceso para las concentraciones de 0,25, 0,5, 1, 2 y 5 g/L de oxidante son aproximadamente de 77, 87, 98, 99 y 99% respectivamente (Tabla 17c). Los tiempos de reacción necesarios para conseguir esos porcentajes son 90, 75, 60, 45 y 30 minutos respectivamente; es decir al ir aumentando la concentración de H_2O_2 , el tiempo de reacción va disminuyendo. Si se observan estos datos se puede observar que el tiempo de reacción disminuye en 15 minutos pero la concentración no aumenta proporcionalmente, lo que lleva a pensar que esto ocurre porque hay un exceso de oxidante y a tiempos de reacción bajos (a los 30 minutos para las concentraciones de oxidante de 1, 2 y 5 g/L) ya alcanza una eliminación por encima del 95%.

Finalmente, los rendimientos obtenidos con los experimentos realizados con un proceso CF antes del POA (Figura 21e) no siguen un patrón ordenado que relacione el tiempo de reacción con la concentración de peróxido pero sí se obtienen mejores tiempos de reacción con respecto a los otros dos procesos ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ y foto Fenton). En los experimentos 1 y 3 (SICOAG C-21 y FLOCUSOL-CM/1, respectivamente) se obtiene un tiempo de reacción de 60 minutos con unos rendimientos en torno al 98% en ambos casos (Tabla 17c). Para los experimentos 2 y 4 (FLOCUSOL-PA/18 y SIFLOC C 40 L PLUS, respectivamente), los rendimientos en eliminación de color están también alrededor del 98% (Tabla 17c) como en los otros dos experimentos pero el tiempo de reacción para alcanzar ese rendimiento es más alto (105 minutos). Sin embargo, el experimento 5 (SIFLOC C-30) que tiene un tiempo de reacción de 90 minutos alcanza un rendimiento del 97% (Tabla 17c).

Con la fotocatalisis con TiO_2 , Prieto (2005) consiguió la máxima eliminación de color en 55 minutos de operación, usando un efluente textil sintético con una mezcla de seis tintes comerciales a un pH alcalino. En este caso, la totalidad se alcanza a



concentraciones altas para todos los tipos de agua estudiados, pero con un tiempo de reacción que oscila entre los 30 minutos con el agua real con tinte industrial, a los 75 minutos con agua sintética con tinte industrial. Con el mismo tiempo de reacción, Mahmoodi (2005) consiguió un 100% de eliminación del tinte Direct Red 80 a pH neutro con 300 mg/L de H_2O_2 .

Viendo todos los datos obtenidos y representados en las Figuras 19, 20 y 21, se puede decir que la concentración de H_2O_2 afecta del mismo modo a todos los experimentos independientemente del agua, es decir, a mayor concentración de oxidante se necesita menos tiempo de reacción para alcanzar un rendimiento en eliminación de color estable, como cabe esperar existen diferencias en cuanto al tiempo de reacción entre los distintos POA utilizados con y sin tratamiento previo de CF. Por lo que para el diseño del fotorreactor, en función del rendimiento que se quiera obtener de eliminación de color, habría que tener en cuenta: el POA utilizado (homogéneo o heterogéneo), concentración de reactivo, concentración de oxidante (en este caso el H_2O_2) y el tiempo de reacción.

9.1.3 Efecto de la Concentración de H_2O_2 en los Procesos de Oxidación Avanzada en la Eliminación de Materia Orgánica

En la Tabla 18 se muestran los rendimientos en eliminación de materia orgánica (DQO y COT) a los 120 minutos de los experimentos realizados en la presente tesis doctoral con el fin de comparar los resultados obtenidos de una forma global y analizar la influencia que presenta entre otros, la naturaleza del agua y el tipo de colorante empleado en la industria textil en la eliminación del sistema cada uno de los procesos. En ese sentido, este apartado se ha estructurado analizando los resultados de cada uno de los tres procesos estudiados bajo los diferentes influentes expuestos en los capítulos precedentes.

En la Tabla 18a, se observa que el POA H_2O_2/UV se ha realizado con todas las muestras de agua, debido principalmente a que este POA es el proceso que se utiliza para eliminar contaminantes persistentes presentes en el agua y en efluentes industriales, lo que permite compararlo con la práctica totalidad de los sistemas así como con la bibliografía existente.



Una fuerte influencia entre el tipo de colorante ha sido detectado a lo largo de la investigación, cuando se utiliza el agua sintética con pigmento Phthalo Blue los rendimientos a los 120 minutos del proceso son mayores cuando la concentración de oxidante está entre 0,25-2 g/L con respecto al agua sintética con tinte industrial; sin embargo, cuando la concentración de H_2O_2 es de 5 g/L el rendimiento es mayor en casi un 5% con el agua sintética con tinte industrial (Tabla 18a). Esto puede deberse al hecho de que las Ftalocianinas son moléculas orgánicas con una alta estabilidad térmica y química y también a las condiciones del medio ambiente (Fuqua et al., 1998), lo cual provocaría que aunque el medio esté en exceso de oxidante, el proceso no sea suficiente para eliminar un mayor porcentaje de materia orgánica.

Los rendimientos de materia orgánica eliminada para las concentraciones de oxidante 0,25, 0,5, 1, 2 y 5 g/L obtenidos bajo un mismo pH y con el POA H_2O_2/UV con Phthalo Blue son 24,02, 34,90, 46,81, 63,19 y 86,13% respectivamente, frente a los obtenidos con la mezcla de tintes de 4,02, 11,24, 15,58, 41,39 y 91,12% respectivamente (Tabla 18a). Esta diferencia puede ser debida a que la DQO mide toda la cantidad de materia orgánica e inorgánica susceptible de ser oxidada mediante un oxidante fuerte; sin embargo, el COT mide la cantidad de carbono unido a un compuesto orgánico, por ello, los rendimientos de eliminación de materia orgánica en el agua sintética con Phthalo Blue son mayores cuando las concentraciones oscilan entre 0,25 y 2 g/L; no obstante, se puede pensar que esta eliminación de materia orgánica aumenta en el agua sintética con tinte industrial cuando la concentración de oxidante es 5g/L porque se encuentra en exceso de oxidante, siendo por ello necesario menos tiempo de proceso para alcanzar el mismo rendimiento que con el otro agua sintética (Tabla 18a).

En los capítulos 3 y 4 se utilizó agua real, las dos con la misma mezcla de tintes industriales, pero en este caso la diferencia la presenta la CF que se usa como tratamiento previo al POA en el capítulo 4. Los resultados obtenidos con el POA H_2O_2/UV , en el capítulo 3, mejoran considerablemente cuando se comparan con los resultados que se obtuvieron con el agua sintética. Como previamente se ha comentado, esto puede ser debido a que el COT mide el carbono que hay unido a las moléculas orgánicas, y en el agua sintética había también moléculas inorgánicas por lo que todo el

carbono no está medido. La mejora en porcentaje entre los resultados obtenidos con el agua sintética con tinte industrial y con el agua real y para las concentraciones 0, 0,25, 0,5, 1, 2 y 5 g/L (la concentración a “cero” g/L se refiere a que no se le adicionó nada de oxidante) fue de 1,02, 5,42, 16,32, 49,83, 45,56 y 3,3%, respectivamente (Tabla 18a). El hecho de que la diferencia para las concentraciones de 2 y 5 g/L de oxidante disminuya, puede ser debido a que el proceso esté en exceso de oxidante, necesitando menos tiempo de proceso para eliminar un alto porcentaje de materia orgánica. Con lo cual, el POA H_2O_2/UV no se comporta igual cuando el agua es sintética que cuando el agua es real, lo que además podría verse agravado por las variaciones propias de un influente real sometido a fluctuaciones de carga en origen.

Cuando se comparan los resultados obtenidos con y sin tratamiento de CF previo al POA existen diferencias importantes en los datos. Con el tratamiento previo al POA H_2O_2/UV se obtiene un promedio en eliminación de COT de $78,55\% \pm 9,48\%$, debido principalmente a que con la CF se elimina un gran porcentaje de materia orgánica. Como se vio en el capítulo 4 estos valores tuvieron una media de $63,31\% \pm 12,58\%$ en eliminación (Tabla 10), haciendo más fácil eliminar la materia orgánica que aún queda en la muestra con el POA. Con el POA H_2O_2/UV junto con la CF previa se consigue eliminar hasta el 97% en uno de los experimentos, oscilando en los demás entre el 80% y el 95% (Tabla 13). Si se comparan estos resultados con los obtenidos en los experimentos sin tratamiento previo al POA y con las mismas variables se puede observar que se consigue una mejora del 3% usando una CF previa.

Cuando se usan los procesos con adición de catalizador como son foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea ($TiO_2/H_2O_2/UV$) (Tabla 18b y c), se observan mejoras en los rendimientos respecto al POA H_2O_2/UV .

Los experimentos realizados con el POA foto-Fenton (Tabla 18b), tienen un comportamiento muy similar al estudiado con el POA H_2O_2/UV . Los datos que se obtuvieron al estudiar este proceso con agua sintética y con agua real a las concentraciones anteriormente comentadas de 0, 0,25, 0,5, 1, 2 y 5 g/L fueron para el agua sintética de 2,35, 8,58, 18,00, 41,83, 65,81 y 91,07% respectivamente y para el agua real de 1,23, 28,73, 58,35, 69,93, 77,86 y 84,90% respectivamente (Tabla 18b). Se



puede observar que con el agua real se obtienen rendimientos en eliminación de materia orgánica más altos con una diferencia de 1,12, 20,15, 40,35, 28,10 y 12,05% para las concentraciones comprendidas entre 0 y 2 g/L, igual que ocurre en el POA H_2O_2/UV . Si nos detenemos aquí se ve que para las concentraciones de 1 y 2 g/L de oxidante existe una disminución en la diferencia de los rendimientos de eliminación que puede deberse a que al ser un proceso al que se le añade un catalizador, el cual acelera la velocidad de reacción, esté en exceso y no sea necesario tanto tiempo para eliminar la misma cantidad de materia orgánica. Otro aspecto importante es que con el agua sintética se obtiene un rendimiento un 6,17% más alto para la concentración de 5 g/L con respecto al agua real, esto puede ser motivado porque la concentración de materia orgánica presente en el agua sintética es mucho más alta que la presente en el agua real, habiendo más materia orgánica que eliminar aunque en ambos casos exista un exceso de oxidante.

Una vez analizada la diferencia para el proceso foto-Fenton con los datos entre agua real y agua sintética, hay que ver el comportamiento cuando se realiza un tratamiento previo antes del POA como se hizo en el caso del tratamiento H_2O_2/UV . En este caso cuando existe un tratamiento de CF previo al POA la eliminación media, en los cinco tratamientos previos al POA usados, alcanzada de materia orgánica en el efluente del POA es del $86,23\% \pm 6,09\%$ (Tabla 18b), esto puede deberse a que gracias a la CF se elimine gran concentración de turbidez, como se comentó en el capítulo 4, facilitando al Fe^{2+} y H_2O_2 a que aumenten la cantidad de radicales hidroxilo en la muestra incrementando la velocidad de reacción en el POA. Considerando la eliminación desde el agua bruta se observa que hay una eliminación de casi el 95% en cuatro de los casos, correspondientes a los coagulantes que presentaron una mayor eliminación de turbidez; siendo la media en eliminación de materia orgánica en los cinco experimentos del $94,19\% \pm 4,68\%$ (Tabla 13). Si comparamos este rendimiento usando un tratamiento de CF previo al POA con el rendimiento cuando no lo usamos a la misma concentración de oxidante, podemos observar que existe una mejora del 8,83% cuando añadimos la CF antes del POA. En este caso se aprecia de nuevo que el tratamiento previo es importante para que el POA funcione mejor y así se alcancen rendimientos tan altos en eliminación de materia orgánica.

En último lugar, está la fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) que es uno de los mejores procesos, ya que al añadirle el TiO_2 como catalizador junto con el H_2O_2 , la reacción es más rápida ayudando a llegar a una mineralización de casi el 100% en algunos casos (Riga et al., 2007; Zhang et al., 2013). Además, es un proceso que tiene muchas ventajas como se comentó en la introducción, como son decolorar fácilmente y reducir considerablemente la carga orgánica (Velegraki et al., 2006; Chen et al., 2009).

En la Tabla 18c se muestran los datos que se obtuvieron de los experimentos con el proceso con TiO_2 como catalizador. Siguiendo el esquema de los otros dos procesos, los primeros datos que hay que comparar son los de agua sintética frente a agua real. En este caso los rendimientos en eliminación de materia orgánica para las mismas concentraciones usadas anteriormente son para el agua sintética de 12,61, 20,68, 27,49, 42,92, 58,41 y 88,09% respectivamente y para el agua real 20,71, 46,81, 73,85, 75,13, 87,80 y 94,55% respectivamente. En este caso no sigue el mismo patrón que en los casos anteriores: para las concentraciones comprendidas desde 0 hasta 5 g/L la eliminación de materia orgánica es mayor en el caso del agua real, existiendo una diferencia de 8,10, 26,13, 46,36, 32,21, 29,39 y 6,46% respectivamente. Observando estos datos se deducen varias cosas, una de ellas es que con respecto a la diferencia en eliminación con el proceso foto-Fenton se puede ver que con el TiO_2 como catalizador existe más eliminación de materia orgánica; otro punto importante es que al igual que en los casos anteriores, a partir de 1 g/L existe una disminución en la diferencia en eliminación, pudiendo ser debido a que cuanto más estamos en exceso, menos tiempo es necesario para eliminar la misma concentración de materia orgánica; por último, también se observa que a 5 g/L, en el caso de la fotocatalisis con TiO_2 , se elimina más materia orgánica en el agua real, lo que hace pensar que puede ser porque a pesar de tener una concentración de contaminación más baja que en el caso del agua sintética, es un proceso eficaz, como muchos autores han demostrado (Velegraki et al., 2006; Alisanfi et al., 2007; Torres-Palma et al., 2010), en el que se produce una mineralización prácticamente completa.

Alinsafi et al. (2007), utilizó en su trabajo tanto aguas residuales textiles reales como sintéticas, los resultados en eliminación de DQO que obtuvo con el proceso de



fotocatálisis con TiO_2 para el agua sintética fue de un 32% y para las diferentes aguas reales fue de un $38,88\% \pm 11,32\%$. En este caso también obtuvieron mayor eliminación de materia orgánica con las aguas reales que con el agua sintética, como ocurre en el presente caso.

Por último, comparando los datos obtenidos de los experimentos con agua real con y sin tratamiento de CF previo al POA se observa que existe una alta eliminación de materia orgánica. El promedio de los rendimientos obtenidos en los cinco experimentos con tratamiento de CF previo al POA es de $92,53\% \pm 5,20\%$ y el rendimiento obtenido con la misma concentración de oxidante pero sin tratamiento previo al POA es de 94,55% (Tabla 18c), en este caso el porcentaje es muy similar pero es más alto para el proceso sin CF antes del POA, esto puede ser debido a que en el proceso de CF ya se elimina una alta concentración de materia orgánica, mejorando así la velocidad de reacción de la fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$). Aunque cuando se calcula la eliminación bruta media de los cinco experimentos de CF previos al POA se obtiene un $96,77\% \pm 2,09\%$ (Tabla 13), de lo que se deduce que en este caso también existe una mejora cuando se introduce un tratamiento de CF previo a los POAs.

Viendo los datos anteriores, y aunque ya se ha comentado en los capítulos de la presente tesis, se puede apreciar que la adición de catalizadores a los procesos de oxidación avanzada, con o sin tratamiento previo de CF, mejoran claramente los rendimientos en eliminación de materia orgánica independientemente de la naturaleza del agua, siendo en cualquier caso el proceso más eficaz la fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), de entre los POA estudiados.

9.1.4 Efecto del Tiempo de Reacción en los Procesos de Oxidación Avanzada en la Eliminación de Materia Orgánica

A continuación se van a tratar los datos obtenidos en la eliminación de materia orgánica influenciados por el tiempo de reacción para cada una de las aguas estudiadas con cada proceso de oxidación avanzada y para cada una de las concentraciones de H_2O_2 testadas en la presente tesis. El comportamiento del tiempo de reacción en la eliminación de materia orgánica es diferente al obtenido con la eliminación de color, aunque entre los



tres procesos se obtienen tendencias similares. De forma generalizada, al incrementar las concentraciones de peróxido de hidrógeno los rendimientos en eliminación de materia orgánica aumentan, pero el tiempo de reacción no disminuye como sucedía con el color sino que aumenta. Esto puede ser debido a que a concentraciones bajas de oxidante, éste se consume muy rápidamente impidiendo que pueda eliminarse más concentración de materia orgánica, es decir, la concentración de H_2O_2 se comporta como un limitante en el sistema; y a que al aumentar la concentración de oxidante se necesite más tiempo de reacción para eliminar toda la materia orgánica presente en la muestra ya que con el tiempo establecido no se consigue eliminar en su totalidad exceptuando en algunos casos que estos rendimientos están por encima del 95%, aunque la estabilidad no se llega a alcanzar en ningún tipo de agua, con ninguna concentración de oxidante ni con ningún proceso de oxidación estudiado.

Los datos obtenidos para el POA H_2O_2/UV se muestran en la Figura 22 para cada concentración de H_2O_2 a lo largo del tiempo. Con el agua sintética con Phthalo Blue para las diferentes concentraciones de oxidante se observa que a concentraciones bajas (0,25, 0,5 y 1 g/L) (Figura 22a, b y c) el tiempo de reacción se estabiliza a los 90 minutos con rendimientos en torno a 22,35, 33,85 y 46,81% respectivamente (Tabla 18a). Este comportamiento se puede deber al hecho de que el peróxido de hidrógeno se ha eliminado antes de terminar el período establecido para cada experimento (2 horas), haciendo que no se pueda eliminar más materia orgánica de la que ya se ha eliminado a los 90 minutos. Para las concentraciones más altas (2 y 5 g/L) (Figura 22d y e) el tiempo de reacción es de 105 y 120 minutos respectivamente, aunque los rendimientos alcanzan el 63 y 86% respectivamente (Tabla 18a). Como se ha comentado anteriormente, esto puede ser debido a que el tiempo del proceso no sea suficiente para producir la reacción entre peróxido y la materia orgánica y por tanto eliminar toda la presente en la muestra, sin embargo, rendimientos altos se han alcanzado en este tiempo, los cuales además aumentan progresivamente al incrementar la concentración de peróxido de hidrógeno.

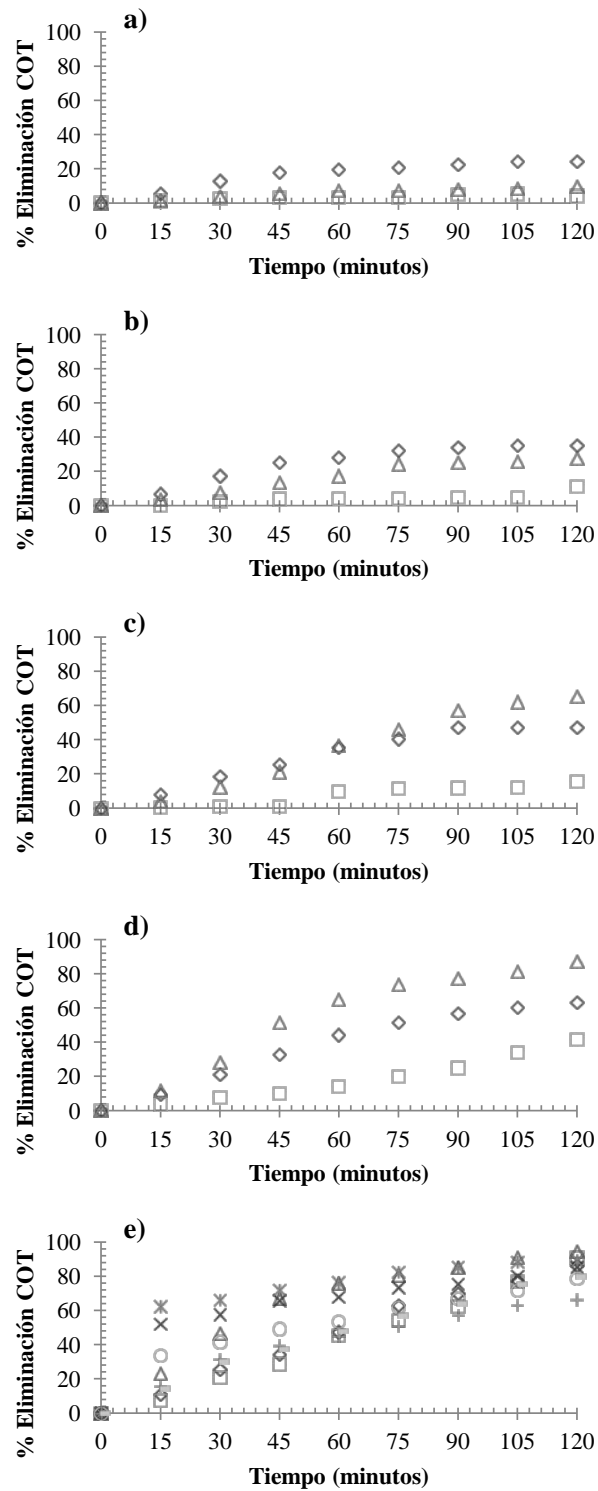


Figura 22 Porcentaje de eliminación de COT para el Proceso de Oxidación Avanzada H₂O₂/UV a lo largo del tiempo: agua sintética con Phthalo Blue (◇), agua sintética con tinte industrial (□), agua real con tinte industrial (△), CF (SICOAG C-21)-H₂O₂/UV(1) (X), CF (FLOCUSOL-PA/18)-H₂O₂/UV (2) (*), CF (FLOCUSOL-CM/1)-H₂O₂/UV (3) (○), CF (SIFLOC C 40 L PLUS)-H₂O₂/UV (4) (+) y CF (SIFLOC C-30)-H₂O₂/UV (5) (-) para las cinco concentraciones de H₂O₂: 0,25 (a), 0,5 (b), 1 (c), 2 (d) y 5 (e) g/L.

En el caso del agua sintética con tinte industrial cuando se usa 0,25 g/L (Figura 22a) de H_2O_2 el proceso se estabiliza a los 90 minutos de tiempo de reacción con un rendimiento del 5% en eliminación de materia orgánica; aunque el rendimiento es menor que el conseguido con el agua sintética con Phthalo Blue a la misma concentración, el comportamiento es similar siendo el oxidante el limitante del proceso, mantener durante más tiempo con esa concentración supone un incremento de los costes energéticos que en ningún caso supondrá una mejora de la calidad del efluente. Para las concentraciones de 0,5, 1, 2 y 5 g/L (Figura 22b, c, d y e) no se alcanza la estabilidad en ningún momento, es decir, en el período de 2 horas establecido para el POA no dejaron de aumentar los rendimientos en eliminación de materia orgánica, siendo en este caso el limitante el tiempo de proceso que no es suficiente para que se produzca el consumo del oxidante en este tipo de agua, aunque los rendimientos conseguidos aumentan al incrementar la concentración de peróxido de hidrógeno.

Para el agua real con tinte industrial se observó otro comportamiento pero con la misma tendencia que se ha comentado. Para las concentraciones de 0,25, 0,5 y 1 g/L (Figura 22a, b y c) la estabilidad se alcanza a un tiempo de reacción de 60, 75 y 105 minutos respectivamente, alcanzando rendimientos en torno al 8, 25 y 63% para cada uno de los casos (Tabla 18a), este comportamiento viene determinado por la limitación que introduce en el sistema el oxidante a bajas concentraciones. En este caso se estabiliza con unos rendimientos superiores a los obtenidos con el agua sintética con tinte industrial, esto podría deberse a la composición del agua sintética la cual tenía una concentración de materia orgánica superior haciendo necesario un mayor tiempo de reacción del proceso para poder eliminar el mismo porcentaje que con el agua real y tinte industrial. Para las concentraciones más altas (2 y 5 g/L) (Figura 22d y e) el tiempo de reacción es de 120 minutos con rendimientos del 87 y 95% respectivamente (Tabla 18a), debido probablemente a que el tiempo de reacción no es suficiente para eliminar toda la materia orgánica presente en la muestra.

En último lugar, los experimentos realizados con tratamiento previo al POA H_2O_2/UV para la concentración de 5 g/L de oxidante (Figura 22e) no mostraron ninguna mejoría en el tiempo de reacción siendo para cuatro de ellos de 120 minutos y para un único



experimento de 105 minutos. Los rendimientos conseguidos estuvieron entre el 66% para el más bajo (experimento 4 con SIFLOC C 40 L) hasta un 89% el más alto (experimento 2 con FLOCUSOL-PA/18) que es donde se consigue una mejoría de 15 minutos en el tiempo de reacción (Tabla 18a). Si se remite a los rendimientos obtenidos en el proceso de CF, con el coagulante usado en el experimento 2 (FLOCUSOL-PA/18) se observa que se elimina el 98% de turbidez (Tabla 10), por lo que la disminución en 15 minutos del tiempo de reacción y alcanzar el mayor rendimiento en eliminación puede estar relacionado con que la muestra no presentaba prácticamente turbidez ayudando al POA a conseguir esa mejora.

Si se observan los resultados obtenidos con el agua real con tinte industrial con el proceso foto-Fenton los rendimientos son más altos que para el POA H_2O_2/UV como ya se ha comentado en otras ocasiones; pero no presenta el mismo comportamiento, ya que únicamente para la concentración más baja (0,25 g/L) de oxidante (Figura 23a) el tiempo de reacción es de 60 minutos. Se deduce por tanto, que en este caso, los reactivos, tanto el oxidante como el catalizador (Fe^{2+}), se han consumido antes de transcurrir las dos horas del proceso por lo que no puede haber más eliminación de materia orgánica. Para el resto de concentraciones de oxidante 0,5, 1, 2 y 5 g/L (Figura 23b, c d y e) el tiempo de reacción es de 120 minutos, máximo tiempo estudiado, y el motivo de esto puede ser de nuevo debido a que este tiempo no es suficiente para eliminar toda la materia orgánica presente en la muestra. Además, si se observa detenidamente los datos para las concentraciones más altas de oxidante (2 y 5 g/L) los rendimientos son más bajos que en el caso del POA H_2O_2/UV pero, a tiempos de reacción bajos, los rendimientos son mayores para el proceso foto-Fenton, esto puede deberse a que al añadirle catalizador la velocidad de reacción sea más rápida.

Para el agua real con tinte industrial sometida a un tratamiento de CF previo al POA (Figura 23e) los rendimientos obtenidos son más altos que los obtenidos con el POA H_2O_2/UV . Para tres de los experimentos realizados con tratamiento previo (experimentos 3, 4 y 5 con FLOCUSOL-CM/1, SIFLOC C 40 L PLUS Y SIFLOC C-30, respectivamente) el tiempo de reacción es de 120 minutos, debido a que este tiempo no sea suficiente para eliminar la materia orgánica de la muestra, además en estos tres



casos en el proceso de CF la eliminación de turbidez no es muy alta (Tabla 10) por lo que también se puede ver afectado después el POA. Los experimentos 1 y 2 (SICOAG C-21 y FLOCUSOL-PA/18, respectivamente) tuvieron un tiempo de reacción de 105 y 90 minutos respectivamente (Tabla 18b), esta mejora del tiempo de reacción puede deberse a que en el proceso de CF con los coagulantes utilizados en cada uno de ellos se elimina un alto porcentaje de turbidez; en el caso del experimento 2 (FLOCUSOL-PA/18) que la mejora en el tiempo de reacción es de 30 minutos, la eliminación del turbidez fue casi en total (Tabla 10) y en el experimento 1 (SICOAG C-21) que la mejora es de 15 minutos en el tiempo de reacción, la eliminación de turbidez fue de casi el 93% (Tabla 10). Con esto se demuestra que usar la CF como tratamiento previo al POA mejora los rendimientos en eliminación de materia orgánica y permite llevar a cabo la misma eliminación de materia orgánica en un tiempo inferior.

En último lugar, la Figura 24 muestra los valores obtenidos con la fotocatalisis con TiO_2 bajo las diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno, una concentración constante de TiO_2 y las diferentes aguas utilizadas en la investigación. Al igual que en los procesos anteriores, obviamente al aumentar la concentración de oxidante aumentan los rendimientos en eliminación de materia orgánica, alcanzándose en términos generales en este proceso rendimientos por encima de los obtenidos con foto-Fenton y con el POA $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

Con agua sintética con tinte industrial, la tendencia obtenida es similar a la conseguida con el POA $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ pero con rendimientos más altos. Para la concentración de 0,25 g/L (Figura 24a) de oxidante el tiempo de reacción es de 90 minutos con un rendimiento del 18% (Tabla 18c), inducido porque la concentración de H_2O_2 no es suficiente y limita al proceso impidiendo que haya una mayor eliminación de materia orgánica. Para concentraciones superiores (0,5, 1, 2 y 5 g/L) de oxidante (Figura 24b, c, d y e) el tiempo de reacción es de 120 minutos; si se observan los rendimientos obtenidos a este tiempo se puede llegar a la conclusión que con más tiempo de reacción se podría alcanzar rendimientos mayores a los conseguidos con el tiempo establecido en los experimentos (Tabla 18c); sobre todo a concentraciones más altas (2 y 5 g/L) por estar en exceso de oxidante y catalizador el proceso.

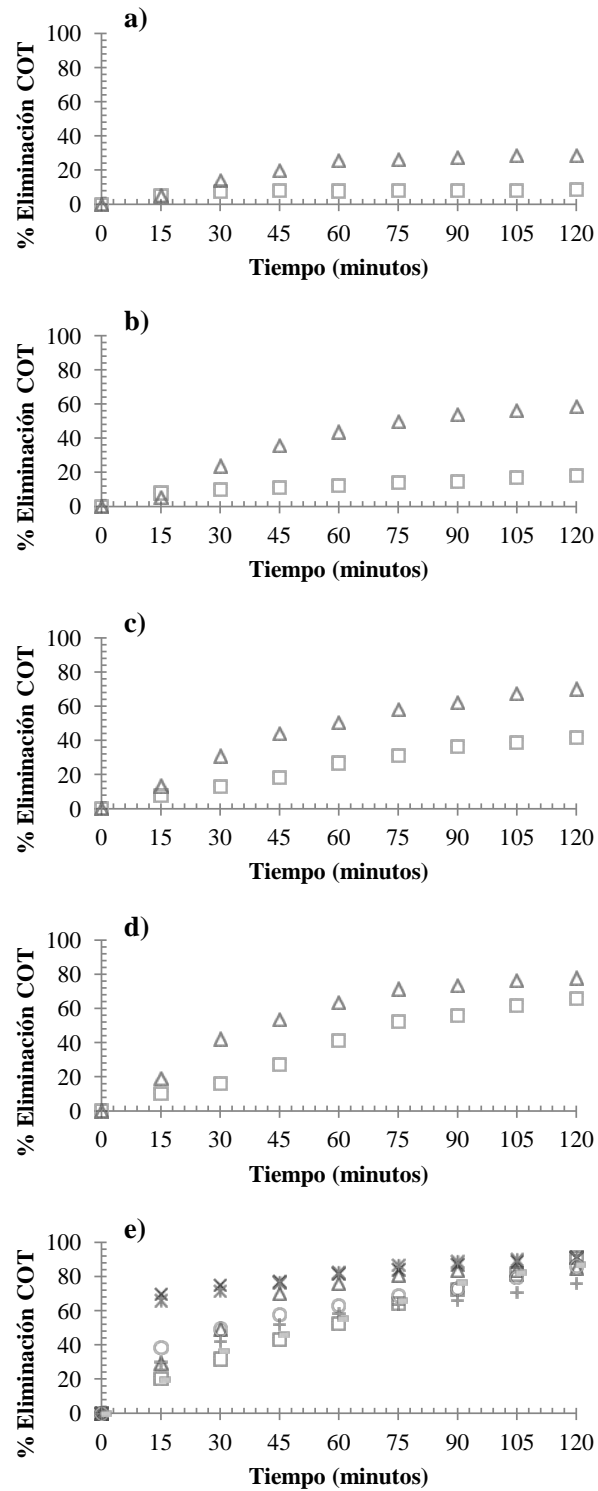


Figura 23 Porcentaje de eliminación de COT para el Proceso de Oxidación Avanzada foto-Fenton a lo largo del tiempo: agua sintética con tinte industrial (□), agua real con tinte industrial (Δ), CF (SICOAG C-21)-foto-Fenton (1) (X), CF (FLOCUSOL-PA/18)-foto-Fenton (2) (*), CF (FLOCUSOL-CM/1)-foto-Fenton (3) (○), CF (SIFLOC C 40 L PLUS)-foto-Fenton (4) (+) y CF (SIFLOC C-30)-foto-Fenton (5) (-).

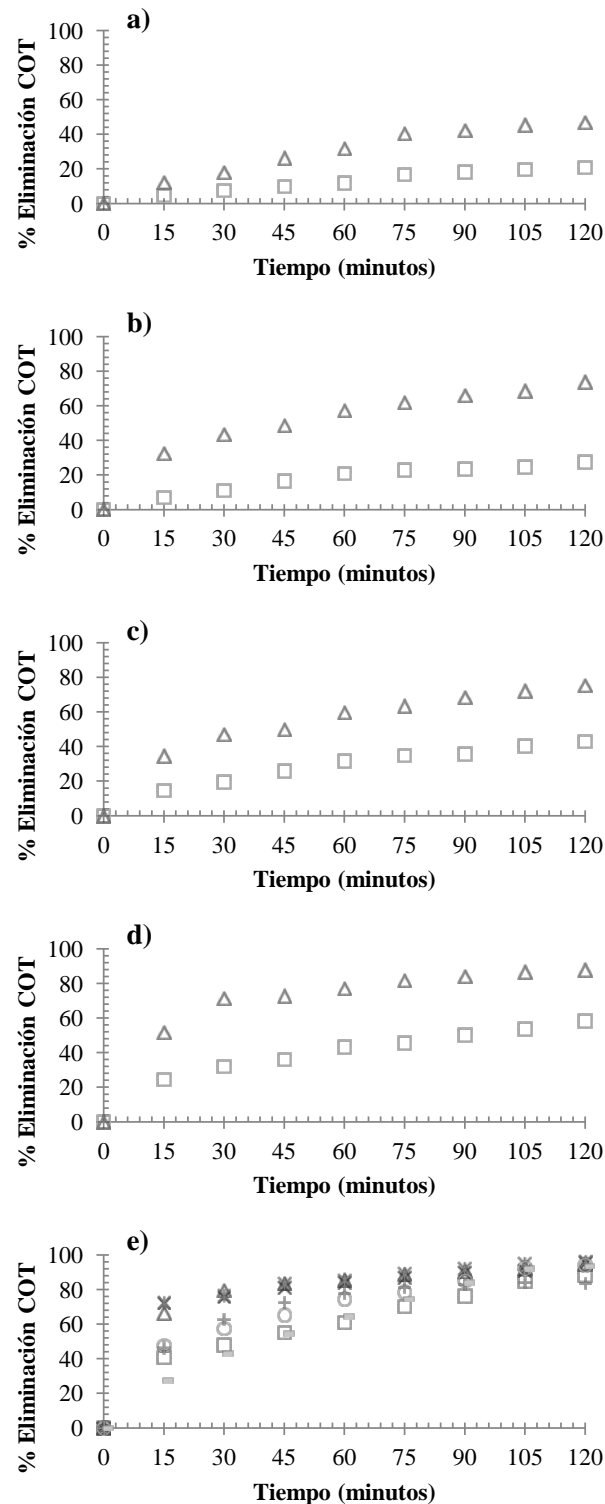


Figura 24 Porcentaje de eliminación de COT para el Proceso de Oxidación Avanzada fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) a lo largo del tiempo: agua sintética con tinte industrial (\square), agua real con tinte industrial (Δ), CF (SICOAG C-21)-fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) (1) (X), CF (FLOCUSOL-PA/18)-fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) (2) (*), CF (FLOCUSOL-CM/1)-fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) (3) (\circ), CF (SIFLOC C 40 L PLUS)-fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) (4) (+) y CF (SIFLOC C-30)-fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) (5) (-).



Si se observan los rendimientos obtenidos con el agua real y tinte industrial se puede comprobar que la fotocatalisis con TiO_2 es un proceso muy eficiente, ya que éstos son muy altos estando por encima del 75% desde la concentración de 0,5 g/L de oxidante (Figura 24b y Tabla 18c). Con concentraciones de 0,5, 1, 2 y 5 g/L de peróxido de hidrógeno (Figura 24b, c, d y e) el tiempo de reacción es de 120 minutos; con la concentración de 0,25 g/L de oxidante (Figura 24a) al igual que en todos los casos anteriores el tiempo de reacción disminuye, en este caso a 105 minutos, debido a que el H_2O_2 se consume antes y el proceso no es capaz de eliminar más materia orgánica; aunque en este caso alcanza un rendimiento del 45% (Tabla 18c), siendo seguramente provocado por la ayuda del catalizador. Para todas las concentraciones de oxidante se obtienen rendimientos superiores a los obtenidos para el agua sintética con el mismo proceso de oxidación avanzada.

Para finalizar, la Figura 24e muestra los rendimientos obtenidos cuando se introduce un tratamiento de CF previo al POA. De la misma forma, los rendimientos son más altos que los obtenidos en los procesos anteriores, estando por encima del 85% en todos los experimentos realizados (Tabla 18c); además, el comportamiento es similar a los casos anteriores ya que para el experimento 2 (FLOCUSOL-PA/18) se mejora en 15 minutos el tiempo de reacción con respecto a los demás experimentos realizados con CF, por lo que con estos datos se confirma que la eliminación de turbidez antes de realizar el proceso de oxidación avanzada mejora la eficacia del POA, evitando así interferencias que impiden trabajar al POA de manera eficiente.

Uno de los aspectos más importantes a tener en cuenta en este apartado de la discusión es cómo influye la concentración de peróxido de hidrógeno en la eliminación de COT.

En la Figura 25 se muestra la relación existente entre la concentración de H_2O_2 y la eliminación de COT. Esta relación se ha hecho con los datos obtenidos con el POA $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ entre el agua sintética y real con tinte industrial para todas las concentraciones de oxidante. Para las concentraciones entre 0,25 y 1 g/L de oxidante, independientemente de la naturaleza del agua el valor absoluto de COT que se elimina es relativamente proporcional. Analizando cada agua se observa que para el agua sintética los valores son proporcionales en todos los valores estudiados con una

pendiente cercana a 120 mg de COT / 1 g de H₂O₂. En el caso del agua real los valores entre 0,25 y 1 g/L sí son proporcionales, pero los valores obtenidos para las concentraciones de 2 y 5 g/L no lo son, por lo que se han tomado los puntos en los que la eliminación no se encuentra en la zona asintótica para analizar la influencia directa de la concentración de peróxido de hidrógeno en la eliminación de materia orgánica, obteniéndose entonces una pendiente de aproximadamente 118 mg de COT para 1 g de H₂O₂. Los valores de 2 y 5 g/L de oxidante para el agua real con tinte industrial se encuentran en la zona asintótica debido a que esta agua tiene una concentración de materia orgánica inferior a la sintética, por lo que al no haber disponibilidad de materia orgánica en el medio no hay un comportamiento lineal en la eliminación de ésta al aumentar la concentración de H₂O₂ y, por tanto, estos puntos han sido eliminados de la gráfica. Por lo que se puede concluir que según la pendiente obtenida y representada en la Figura 25 que para eliminar aproximadamente 120 mg de COT es necesario 1 g de peróxido de hidrógeno.

Teniendo en cuenta la pendiente obtenida se puede garantizar que añadir al proceso los catalizadores (Fe²⁺ y TiO₂) solo va a mejorarlo, pero lo puede hacer de dos formas diferentes: por un lado podría aumentar globalmente el rendimiento sin agotar el oxidante y el catalizador; o bien aumentado la velocidad en la que se produce la reacción lo que lleva a disminuir el volumen del reactor, el tiempo de reacción y en consecuencia la energía necesaria al reactor.

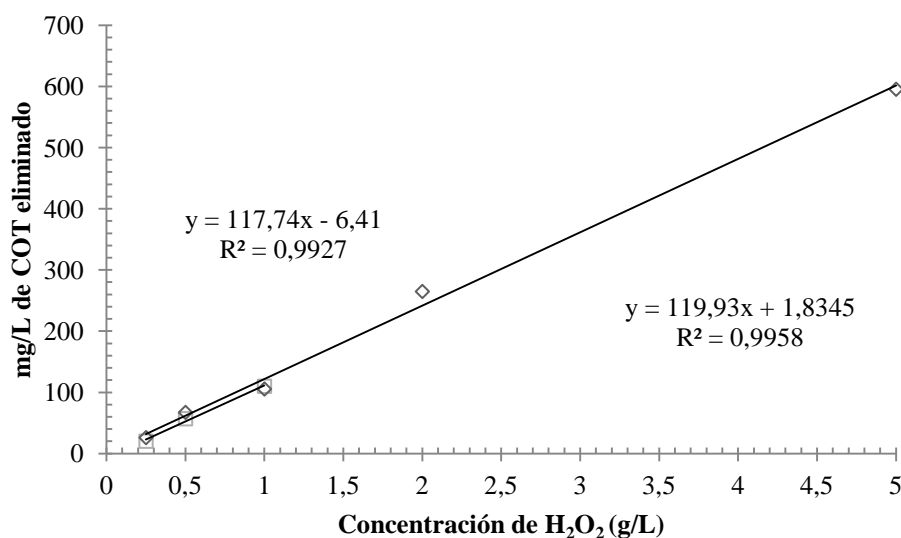


Figura 25 Influencia de la concentración de H₂O₂ en la eliminación de COT para el agua sintética (□), agua real (◇)



Tabla 17 Valores de eliminación de Color (%) de todos los experimentos presentados en la investigación para los procesos (a) H₂O₂/UV, (b) foto-Fenton y (c) fotocatalisis heterogénea (TiO₂/H₂O₂/UV)

a)		Capítulo 1															Capítulo 2					Capítulo 3					Capítulo 4									
Concentración de H ₂ O ₂		0,25			0,5			1			2			5			0	0,25	0,5	1	2	5	0	0,25	0,5	1	2	5	5							
pH		3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3	7	11	3																			
Tiempo	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	15	0,00	1,50	0,00	0,00	0,68	0,00	10,46	15,86	0,42	15,93	22,16	0,00	16,67	31,91	7,96	3,71	17,85	53,34	60,89	70,94	89,32	1,00	8,87	27,55	49,07	66,45	84,72	88,16	80,17	75,81	67,65	70,85			
	30	0,00	2,00	0,00	1,54	1,03	0,00	11,69	20,46	0,84	19,17	40,17	6,59	27,78	47,86	17,20	6,61	29,17	61,07	70,70	79,50	95,44	1,00	15,79	51,22	77,43	88,32	93,15	89,47	82,76	86,98	77,45	78,21			
	45	0,00	2,00	0,00	2,56	1,03	1,15	13,85	22,99	3,36	20,06	53,19	7,69	37,58	62,39	18,79	11,88	36,13	65,24	76,79	86,09	97,35	1,00	27,15	70,90	90,42	94,61	97,67	90,79	84,48	88,37	81,37	85,71			
	60	0,37	2,50	0,33	2,56	5,14	1,15	15,38	23,45	4,62	20,35	54,29	8,79	38,89	66,67	22,61	14,32	43,80	70,40	80,18	89,88	98,20	1,00	33,45	77,30	92,38	96,38	98,99	92,11	87,07	90,70	84,12	89,18			
	75	1,10	3,00	0,67	3,59	5,48	2,30	16,62	24,37	5,46	23,89	54,57	8,79	38,89	68,38	23,25	15,56	51,05	76,02	82,82	93,24	98,90	1,00	42,54	82,18	94,33	97,61	99,41	93,42	89,66	92,56	85,69	90,19			
	90	1,10	3,00	1,34	4,10	5,48	3,45	16,62	24,37	5,88	24,48	54,85	10,99	39,22	67,81	23,89	18,78	55,01	80,57	84,62	92,72	99,15	1,28	47,36	85,47	95,43	97,92	99,64	94,74	90,52	93,49	88,63	92,93			
	105	1,10	2,75	1,34	4,10	10,27	3,45	16,62	25,29	5,88	25,37	54,85	10,99	40,52	68,38	26,75	19,21	58,43	83,36	87,52	94,29	99,58	1,28	51,30	85,68	96,65	97,75	99,64	97,37	92,24	94,42	91,18	95,53			
	120	1,47	2,75	1,34	5,13	10,96	5,17	17,23	26,44	5,88	28,32	55,68	12,09	40,85	68,95	27,39	19,30	60,30	85,20	89,34	95,98	99,89	1,28	54,10	86,46	97,00	98,12	99,64	98,68	94,83	95,81	95,69	96,68			

b)		Capítulo 2					Capítulo 3					Capítulo 4																					
Concentración de H ₂ O ₂ (g/L)		0	0,25	0,5	1	2	5	0	0,25	0,5	1	2	5	5																			
pH		3																															
Tiempo	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	15	0,00	2,38	17,77	39,16	50,36	56,85	0,00	58,90	66,53	74,45	77,48	88,40	90,79	82,76	76,74	70,39	72,73															
	30	0,92	10,21	27,74	58,15	70,85	84,08	0,03	61,40	65,97	77,09	82,43	89,82	90,79	83,62	87,44	78,24	84,27															
	45	1,25	21,43	40,13	64,93	76,71	90,62	0,50	63,20	67,45	79,08	85,29	90,54	92,11	85,34	88,37	81,18	88,17															
	60	1,45	27,61	49,89	69,86	84,90	92,55	0,59	65,30	70,56	80,29	87,69	90,97	94,74	87,93	90,23	83,33	89,03															
	75	2,05	34,63	58,90	73,88	86,76	95,89	1,15	66,90	72,75	82,78	88,74	91,35	94,74	88,79	91,63	85,10	90,04															
	90	3,80	40,98	64,49	77,63	87,76	97,09	1,26	67,69	73,82	83,54	89,29	92,12	96,05	91,38	93,02	88,24	92,06															
	105	4,13	44,51	70,47	80,98	89,50	97,98	1,40	68,44	74,58	86,64	89,99	92,77	98,68	93,10	93,95	90,39	94,95															
	120	6,00	51,66	73,16	81,66	89,97	98,99	1,54	68,89	75,24	87,15	90,99	93,34	100,00	96,55	94,88	94,31	95,82															

c)		Capítulo 2					Capítulo 3					Capítulo 4																				
Concentración de H ₂ O ₂ (g/L)		0	0,25	0,5	1	2	5	0	0,25	0,5	1	2	5	5																		
pH		3																														
Tiempo	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	15	0,53	6,93	15,58	28,48	45,30	60,48	0,09	45,24	58,19	66,30	75,36	95,75	90,79	87,07	81,40	72,35	78,21														
	30	1,54	12,84	29,56	54,50	73,32	86,12	0,14	52,10	71,39	86,60	94,39	99,45	90,79	88,79	91,16	81,18	88,60														
	45	3,51	19,44	46,78	66,26	83,09	91,86	0,54	61,72	77,35	92,94	97,19	99,89	92,11	89,66	93,02	85,29	90,62														
	60	5,78	24,75	56,00	73,05	89,96	96,40	0,86	65,20	80,48	95,44	98,38	99,89	94,74	90,52	95,35	87,84	92,64														
	75	8,46	32,82	65,48	79,88	93,13	98,44	0,90	68,80	85,00	98,45	99,10	99,89	94,74	92,24	96,74	90,39	94,37														
	90	8,99	37,90	69,05	83,68	94,80	99,53	1,17	75,58	86,08	98,75	99,10	99,89	96,05	94,83	97,67	93,73	96,39														
	105	9,26	39,95	72,44	86,64	95,96	99,53	1,67	77,60	87,52	99,41	99,50	99,89	98,68	98,28	98,14	96,27	97,84														
	120	9,46	44,15	73,87	88,34	96,60	99,56	2,08	79,23	88,91	99,63	99,90	99,89	100,00	99,14	99,07	98,24	99,28														

* Donde:

Capítulo 1: Agua Sintética con Phthal Blue
 Capítulo 2: Agua sintética con mezcla de tintes industriales
 Capítulo 3: Agua real con mezcla de tintes industriales
 Capítulo 4: Agua real con mezcla de tintes industriales con CF antes del POA

Tabla 19 Valores de eliminación absolutos de Color de todos los experimentos presentados en la investigación para los procesos (a) H₂O₂/UV, (b) foto-Fenton y (c) fotocatalisis heterogénea (TiO₂/H₂O₂/UV)

a)		Capítulo 1											Capítulo 2					Capítulo 3					Capítulo 4										
Concentración de H ₂ O ₂ (g/L)		0,25			0,5			1			2			5			0	0,25	0,5	1	2	5	0	0,25	0,5	1	2	5	5				
pH		3																															
Tiempo	0	27,3	40,0	29,9	19,5	29,2	17,4	32,5	43,5	23,8	33,9	36,1	18,2	30,6	35,1	31,4	299,10	297,4	297,4	297,4	297,4	297,4	358,8	345,1	322,7	337,1	293,0	252,7	7,6	11,6	21,5	51,0	69,3
	15	27,3	39,4	29,9	19,5	29,0	17,4	29,1	36,6	23,7	28,5	28,1	18,2	25,5	23,9	28,9	297,50	276,8	276,8	276,8	276,8	276,8	355,2	314,5	233,8	171,7	98,3	38,6	0,9	2,3	5,2	16,5	20,2
	30	27,3	39,2	29,9	19,2	28,9	17,4	28,7	34,6	23,6	27,4	21,6	17,0	22,1	18,3	26,0	294,50	259,2	259,2	259,2	259,2	259,2	355,2	290,6	157,4	76,1	25,0	17,3	0,8	2,0	2,8	11,5	15,1
	45	27,3	39,2	29,9	19,0	28,9	17,2	28,0	33,5	23,0	27,1	16,9	16,8	19,1	13,2	25,5	288,60	239,6	239,6	239,6	239,6	239,6	355,2	251,4	93,9	32,3	15,8	5,9	0,7	1,8	2,5	9,5	9,9
	60	27,2	39,0	29,8	19,0	27,7	17,2	27,5	33,3	22,7	27,0	16,5	16,6	18,7	11,7	24,3	281,80	223,8	223,8	223,8	223,8	223,8	355,2	239,8	79,8	25,7	10,6	2,6	0,6	1,5	2,0	8,1	7,5
	75	27,0	38,8	29,7	18,8	27,6	17,0	27,1	32,9	22,5	25,8	16,4	16,6	18,7	11,1	24,1	273,80	199,8	199,8	199,8	199,8	199,8	355,2	198,3	57,5	19,1	7,0	1,5	0,5	1,2	1,6	7,3	6,8
	90	27,0	38,8	29,5	18,7	27,6	16,8	27,1	32,9	22,4	25,6	16,3	16,2	18,6	11,3	23,9	272,20	184,7	184,7	184,7	184,7	184,7	354,2	194,7	46,9	15,4	6,1	0,9	0,4	1,1	1,4	5,8	4,9
	105	27,0	38,9	29,5	18,7	26,2	16,8	27,1	32,5	22,4	25,3	16,3	16,2	18,2	11,1	23,0	271,40	178,6	178,6	178,6	178,6	178,6	354,2	159,5	46,2	11,3	6,6	0,9	0,2	0,9	1,2	4,5	3,1
	120	26,9	38,9	29,5	18,5	26,0	16,5	26,9	32,0	22,4	24,3	16,0	16,0	18,1	10,9	22,8	270,80	166,1	166,1	166,1	166,1	166,1	354,2	159,7	43,7	10,1	5,5	0,9	0,1	0,6	0,9	2,2	2,3

b)		Capítulo 2					Capítulo 3					Capítulo 4						
Concentración de H ₂ O ₂ (g/L)		0	0,25	0,5	1	2	5	0	0,25	0,5	1	2	5	5				
pH		3																
Tiempo	0	336,8	297,7	330,9	322,8	321,1	326,1	358,0	199,3	196,3	196,9	199,8	210,3	7,6	11,6	21,5	51,0	69,3
	15	336,8	290,6	272,1	196,4	159,4	140,7	358,0	78,8	65,7	50,3	45,0	24,4	0,7	2,0	5,0	15,1	18,9
	30	333,7	267,3	239,1	135,1	93,6	51,9	357,9	68,0	66,8	45,1	35,1	21,4	0,7	1,9	2,7	11,1	10,9
	45	332,6	233,9	198,1	113,2	74,8	30,6	356,2	65,2	63,9	41,2	29,4	19,9	0,6	1,7	2,5	9,6	8,2
	60	331,9	215,5	165,8	97,3	48,5	24,3	355,9	65,2	57,8	38,8	24,6	19,0	0,4	1,4	2,1	8,5	7,6
	75	329,9	194,6	136,0	84,3	42,5	13,4	353,9	64,7	53,5	33,9	22,5	18,2	0,4	1,3	1,8	7,6	6,9
	90	324,0	175,7	117,5	72,2	39,3	9,5	353,5	64,4	51,4	32,4	21,4	17,1	0,3	1,0	1,5	6,0	5,5
	105	322,9	165,2	97,7	61,4	33,7	6,6	353,0	62,9	49,9	26,3	20,0	15,2	0,1	0,8	1,3	4,9	3,5
	120	316,6	143,9	88,8	59,2	32,2	3,3	352,5	62,0	48,6	25,3	18,0	14,0	0,0	0,4	1,1	2,9	2,9

c)		Capítulo 2					Capítulo 3					Capítulo 4						
Concentración de H ₂ O ₂ (g/L)		0	0,25	0,5	1	2	5	0	0,25	0,5	1	2	5	5				
pH		3																
Tiempo	0	307,2	310,3	283,1	306,8	306,3	282,9	221,5	221,5	194,7	135,9	160,3	183,4	7,6	11,6	21,5	51,0	69,3
	15	295,8	254,9	132,1	120,0	89,0	30,2	221,3	121,3	81,4	45,8	39,5	7,8	0,7	1,5	4,0	14,1	15,1
	30	286,9	219,8	110,2	89,9	62,8	12,9	221,2	115,0	55,7	45,1	9,0	1,0	0,7	1,3	1,9	9,6	7,9
	45	270,7	198,2	98,4	71,2	42,6	7,5	220,3	84,8	44,1	9,6	4,5	0,2	0,6	1,2	1,5	7,5	6,5
	60	263,2	174,4	83,8	60,8	31,0	5,1	219,6	68,7	38,0	6,2	2,6	0,2	0,4	1,1	1,0	6,2	5,1
	75	259,4	151,9	67,9	52,7	20,7	3,1	219,5	69,1	29,2	2,1	2,0	0,2	0,4	0,9	0,7	4,9	3,9
	90	249,5	139,6	55,0	47,2	22,3	2,4	218,9	54,1	27,1	1,7	1,8	0,2	0,3	0,6	0,5	3,2	2,5
	105	248,2	129,0	47,1	38,3	17,5	1,2	217,8	45,1	24,3	0,8	1,8	0,2	0,1	0,2	0,4	1,9	1,5
	120	247,9	123,2	41,9	32,7	12,3	0,3	216,9	44,3	21,6	0,5	1,4	0,2	0,0	0,1	0,2	0,9	0,5

* Donde:

Capítulo 1 Agua Sintética con Phthalo Blue
Capítulo 2 Agua sintética con mezcla de tinte s industriales
Capítulo 3 Agua real con mezcla de tinte s industriales
Capítulo 4 Agua real con mezcla de tinte s industriales con CF antes del POA

Tabla 20 Valores de eliminación absolutos de materia orgánica de todos los experimentos presentados en la investigación para los procesos (a) H₂O₂/UV, (b) foto-Fenton y (c) fotocatalisis heterogénea (TiO₂/H₂O₂/UV)

a)		Capítulo 1															Capítulo 2					Capítulo 3					Capítulo 4						
Concentración de H ₂ O ₂ (g/L)		0,25			0,5			1			2			5			0	0,25	0,5	1	2	5	0	0,25	0,5	1	2	5	5				
pH		3																															
Tiempo	0	2079	1450	1800	2230	1400	1893	1637	1800	1881	1893	1601	1853	1742	2185	1782	654,32	645,77	597,23	676,37	639,68	653,31	229,24	213,21	206,19	167,99	160,04	142,21	30,93	88,42	170,9	46,27	41,09
	15	1963	1359	1742	2079	1299	1823	1510	1614	1800	1719	1430	1752	1551	1903	1601	653,38	638,92	597,18	675,45	615,93	606,18	229,10	210,05	199,06	161,35	141,51	109,26	14,86	33,36	113,5	39,14	35,25
	30	1812	1229	1707	1846	1098	1730	1335	1382	1661	1498	1178	1611	1299	1561	1460	650,74	627,61	582,86	668,73	592,07	516,94	228,47	204,82	190,81	147,44	115,04	75,73	13,15	29,97	99,94	31,82	28,74
	45	1707	1077	1649	1672	967	1661	1219	1196	1568	1277	997	1500	1148	1259	1259	649,01	623,46	574,49	669,52	574,61	465,07	228,42	201,49	178,60	132,58	77,25	47,10	10,57	24,8	86,82	28,13	25,7
	60	1672	1017	1626	1603	936	1614	1057	1045	1394	1057	846	1329	916	957	1057	648,32	626,09	573,89	611,04	548,69	357,72	227,51	198,02	170,60	107,00	55,91	34,49	9,96	20,86	79,36	25,48	21,37
	75	1649	1017	1568	1510	866	1498	975	999	1219	917	755	1057	644	755	725	647,91	624,28	572,81	598,40	512,13	299,27	224,50	197,65	156,34	90,79	41,90	27,78	8,19	15,51	65,54	22,7	17,65
	90	1614	997	1556	1475	856	1335	871	929	1150	825	675	957	524	594	554	646,27	613,38	570,17	597,22	480,64	245,91	224,25	195,84	154,21	72,45	36,87	21,27	7,56	12,88	56,41	19,84	14,7
	105	1579	997	1556	1452	846	1324	871	917	1115	755	554	896	393	443	413	646,27	611,80	568,37	594,85	423,23	151,04	223,80	195,77	153,02	63,82	30,13	13,07	6,15	10,32	48,08	17,21	10,05
	120	1579	997	1556	1452	836	1301	871	917	1103	697	534	755	242	232	292	645,26	619,81	530,09	570,98	374,89	58,03	223,74	193,09	149,37	58,11	20,89	7,93	4,57	9,5	36,28	15,65	8,22

b)		Capítulo 2					Capítulo 3					Capítulo 4						
Concentración de H ₂ O ₂ (g/L)		0	0,25	0,5	1	2	5	0	0,25	0,5	1	2	5	5				
pH		3																
Tiempo	0	714,13	689,69	810,51	675,72	675,91	674,07	206,94	188,36	198,21	201,18	177,54	199,24	27,99	89,13	166,5	44,02	41,08
	15	703,18	653,10	746,13	624,04	605,59	538,39	206,92	179,50	187,61	174,64	144,10	141,80	8,49	30,29	102,5	30,82	33,01
	30	699,34	638,25	730,92	588,94	565,95	460,67	206,92	162,31	151,13	139,07	103,03	101,35	7,01	25,46	84,48	25,48	26,14
	45	698,36	633,06	718,71	550,91	490,19	383,61	205,34	150,82	127,06	112,12	82,26	60,20	6,43	20,96	70,75	21,16	22,17
	60	697,88	635,78	709,32	495,43	396,64	321,40	205,20	140,09	111,89	99,71	64,75	48,07	5,16	15,92	61,64	18,42	18,37
	75	697,91	635,28	697,6	465,82	321,76	240,56	205,12	138,84	99,39	83,97	50,94	38,30	4,45	11,74	51,87	16,02	13,99
	90	697,52	634,33	694,08	430,96	297,70	188,12	205,13	136,88	91,13	75,76	47,27	33,26	3,63	9,92	45,28	14,93	9,62
	105	697,38	634,15	675,4	413,08	259,24	124,66	205,07	135,01	87,18	65,49	42,15	32,92	3,12	9,09	34,28	12,89	7,27
	120	697,32	630,52	664,61	393,04	231,12	60,21	204,40	134,24	82,55	60,50	39,30	30,08	2,53	8,05	23,19	10,52	5,33

c)		Capítulo 2					Capítulo 3					Capítulo 4						
Concentración de H ₂ O ₂ (g/L)		0	0,25	0,5	1	2	5	0	0,25	0,5	1	2	5	5				
pH		3																
Tiempo	0	703,77	765,56	739,67	673,48	675,91	746,15	195,32	160,99	221,83	245,94	188,76	198,46	24,60	88,42	169,9	47,74	42,97
	15	699,98	729,34	687,38	576,46	510,32	443,55	185,36	141,57	149,87	161,10	91,03	66,67	6,84	24,36	89,03	25,62	31,14
	30	688,77	707,25	657,62	542,38	460,12	388,47	178,51	132,35	125,66	130,47	53,99	40,68	5,99	20,97	72,52	17,81	24,42
	45	675,36	689,60	618,22	499,31	431,83	336,11	173,30	118,88	113,72	123,24	51,47	32,83	4,61	14,8	58,77	13,02	19,53
	60	658,44	675,79	584,46	460,29	383,52	290,61	168,09	109,63	94,48	99,45	43,13	28,93	3,99	12,86	43,47	10,61	15,27
	75	647,44	639,23	570,83	438,47	368,56	221,71	164,16	95,66	84,34	90,06	34,49	22,45	3,27	9,51	36,31	9,01	10,94
	90	635,50	625,81	566,13	434,44	336,91	176,43	163,94	93,09	75,68	77,78	30,59	18,79	2,47	6,88	24,85	8,07	6,845
	105	621,75	616,01	557,55	402,59	313,73	115,73	160,08	87,94	69,79	68,35	25,62	15,31	2,25	4,32	12,68	7,55	3,365
	120	615,02	607,25	536,33	384,43	281,12	88,85	154,86	85,63	58,00	61,16	23,03	10,82	1,12	3,5	9,86	7,93	2,76

* Donde:

Capítulo 1 Capítulo 2 Capítulo 3 Capítulo 4
 Agua Sintética con Phthalo Blue Agua sintética con mezcla de tinte s industriales Agua real con mezcla de tinte s industriales Agua real con mezcla de tinte s industriales con CF antes del POA

9.2 Modelado Cinético de la Eliminación de Materia Orgánica en los Procesos de Oxidación Avanzada

Utilizando los modelos descritos en la presente tesis, los cuales están descritos en la Tabla 4, para homogeneizar los datos obtenidos en eliminación de materia orgánica se han expresado de forma relativa obteniendo así los valores cinéticos que se muestran en la Tabla 21. La tasa relativa es una concentración adimensional (C_e) definida como el cociente entre la concentración de materia orgánica en un instante de tiempo t (C_t) entre la concentración inicial antes de iniciar el tratamiento (C_0). Esta tasa relativa permite estudiar el comportamiento independientemente de la concentración inicial.

Al igual que en capítulos predecesores, el mejor ajuste para todos los procesos de oxidación avanzada y tipologías de agua testada es el pseudo-primer orden el cual presenta un mayor coeficiente de correlación, dando de forma global una media de 0,965 (Tabla 21); por lo que se puede decir que para modelizar los rendimientos obtenidos en este tipo de procesos es el mejor ajuste de los probados ya que alcanza en la mayor parte de las muestras realizadas valores por encima del 0,999. Si se observa la Tabla 21a, se puede apreciar por ejemplo que, para el agua con Phthalo Blue con el proceso H_2O_2/UV los coeficientes de correlación más altos se obtuvieron con la concentración de 2 y 5 g/L de H_2O_2 con valores por encima del 0,99; además, si dentro de estas concentraciones se comparan entre los diferentes pH, el coeficiente de correlación más alto lo presenta a pH neutro. Los valores más bajos de correlación lo presentan los datos obtenidos con 0,25 g/L de peróxido de hidrógeno con un valor de 0,96. Con el agua sintética con tinte industrial, el coeficiente de correlación medio para este mismo proceso es algo más bajo, con un valor de 0,89; sin embargo para el agua real con y sin tratamiento previo al POA estos valores están en cualquier caso por encima de 0,93.

Con los procesos en los que se utiliza catalizador estos coeficientes mejoran prácticamente para todas las concentraciones de oxidante y para todos los tipos de agua utilizados. Por ejemplo, para el agua sintética con tinte industrial bajo las concentraciones más altas de oxidante (2 y 5 g/L) se obtienen los mejores coeficientes

de correlación con el proceso foto-Fenton, y con la fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) los mejores coeficientes de correlación se obtienen para el agua real con tinte industrial sin tratamiento previo al POA con una media de 0,99.

El orden 1, 2 y pseudo-segundo orden aun presentando valores en el coeficiente de correlación por encima de 0,9, en determinados casos muestran un ajuste deficiente por lo que estos modelos resultarán menos fiables de cara a la modelización de los rendimientos de materia orgánica de forma general, aunque hay que decir que los valores máximos obtenidos en los tres órdenes están cercanos al 0,999. Para el orden 2 y pseudo-segundo orden coinciden los valores más altos de coeficiente de correlación con la concentración de oxidante y con la fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) pero con distintas aguas; para el orden 2 es para el agua sintética con tinte industrial con un valor de 0,998 y para el pseudo-segundo orden con el experimento 4 (SIFLOC C 40 L PLUS) del agua que ha sufrido un tratamiento de CF previo al POA con un valor de 0,998 también. Sin embargo, para el orden 1 el mejor ajuste es con el POA $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ con agua real sin tratamiento previo para la concentración de 5 g/L de oxidante con un valor de 0,995.

En alusión al orden 0 y 3 hay que destacar que aunque en términos medios, el coeficiente de correlación está por debajo de 0,9, los valores máximos y mínimos de correlación se mueven en un rango con mejores ajustes en término generales, es decir, el pseudo-segundo orden tiene un coeficiente de correlación medio de 0,998 pero los valores máximos y mínimos oscilan mucho, siendo el valor mínimo próximo a 0; sin embargo, para el orden zero el valor mínimo de coeficiente de correlación es algo superior a 0,5. En este caso el valor máximo en el orden 0 se obtiene con el proceso $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ con la concentración más alta de oxidante para el agua sintética con tinte industrial con un valor de 0,995; y para el orden 3 se obtiene el mayor coeficiente de correlación en el experimento 1 (SICOAG C-21) con el proceso foto-Fenton con el agua previamente tratada con CF con un valor de 0,993.

Por último, el modelo que presenta un peor ajuste es el de Elovich, mostrando un amplio espectro de valores relativos al coeficiente de correlación que van desde 0,014 hasta valores de 0,995, por lo que se desaconseja su uso para la modelización cinética

para este tipo de procesos. Siendo, de entre las condiciones estudiadas, el mejor ajuste, al igual que en el orden 3, para el proceso foto-Fenton y el agua tratada previamente con una CF.

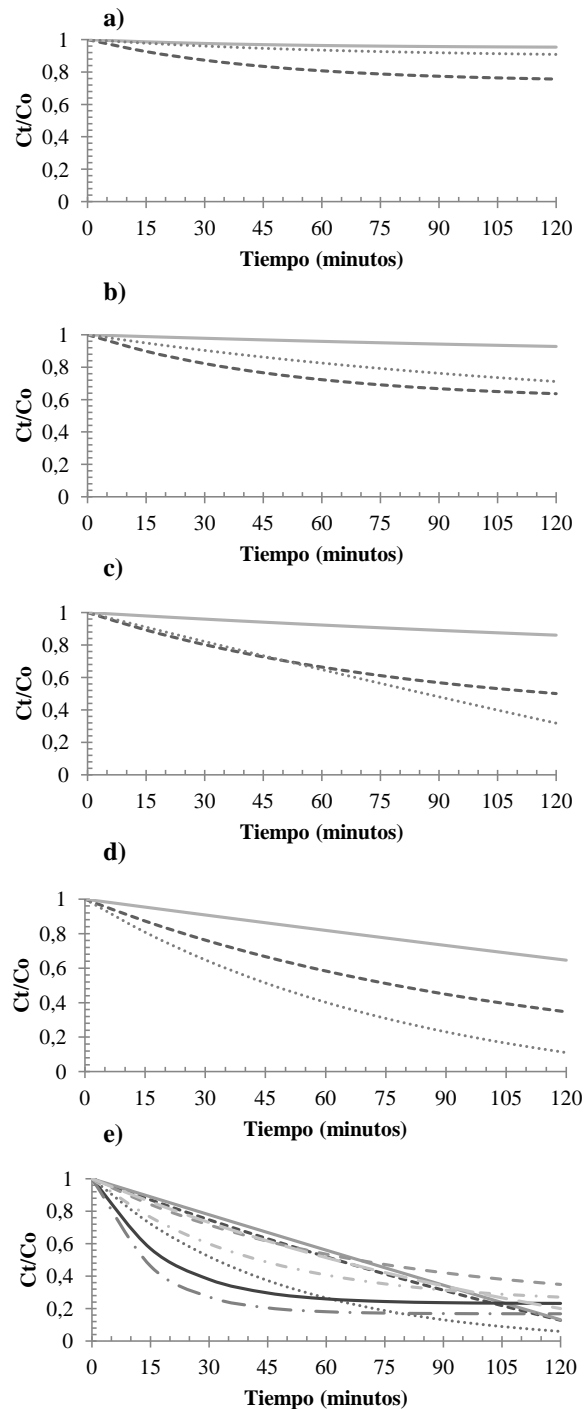


Figura 26 Relación de C_t/C_0 para el POA H_2O_2/UV para cada concentración de H_2O_2 : 0,25 (a), 0,5 (b), 1 (c), 2 (d) y 5 (e) g/L para cada tipo de agua utilizada: agua sintética con Phthalo Blue (-----), agua sintética con tinte industrial (—), agua real con tinte industrial (.....) y agua pre-tratada con CF antes del POA: experimento 1 (SICOAG C-21) (—), experimento 2 (FLOCUSOL-PA/18) (— · —), experimento 3 (FLOCUSOL-CM/1) (— · · —), experimento 4 (SIFLOC C 40 L PLUS) (— · — · —) y experimento 5 (SIFLOC C-30) (— · — · —).

Procesos físico-químicos de Oxidaciones Avanzadas (H_2O_2/UV ; $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$; $TiO_2/H_2O_2/UV$) y la mejora con sistema de Coagulación-Floculación previo, en el tratamiento de aguas residuales para la eliminación de colorantes.



Una vez visto el modelo que mejor se ajusta a los datos obtenidos en eliminación de materia orgánica a lo largo de la presente tesis y de igual forma el mejor coeficiente de correlación conseguido para el modelo cinético del pseudo-primer orden, se va a hacer mención a la velocidad de degradación de esta materia orgánica a lo largo del tiempo para cada POA hecho, para cada concentración de oxidante utilizada y para cada agua estudiada en la investigación para dicho pseudo-orden.

La Figura 26 representa la relación de C_t/C_0 degradado a lo largo del tiempo para el POA H_2O_2/UV . Para las concentraciones de 0,25 y 0,5 g/L de oxidante (Figura 26a y b) el agua sintética con Phthalo Blue presenta una mayor velocidad de reacción en el tiempo con respecto al agua sintética y real con tinte industrial. Sin embargo, para las concentraciones de 1 y 2 g/L de oxidante (Figura 26c y d) la mayor degradabilidad la presenta la curva del agua real con tinte industrial, que más adelante se verá que también se cumple con concentraciones mayores. Además, la degradabilidad del agua aumenta al incrementar la concentración de H_2O_2 pero no por igual, ya que el agua sintética con tinte industrial es la que menos degradabilidad presenta para las concentraciones de peróxido de hidrógeno comprendidas entre 0,25 y 2 g/L (Figura 26).

Para la concentración de 5 g/L (Figura 26e) se observa en cualquiera de los instantes del proceso que el agua real con tinte industrial presenta una disminución más pronunciada en la curva, con respecto a las dos aguas sintéticas utilizadas, consecuencia de un aumento en el valor de la constante k , por lo tanto, queda patente con el comportamiento cinético que con el agua real se consigue un aumento en la velocidad de reacción al aumentar el tiempo. Si se observan las curvas pertenecientes a las aguas sintéticas la velocidad de reacción a lo largo del tiempo en ambos casos es muy similar, lo que puede llevar a pensar que en las aguas sintéticas el peso no está en el tipo de tinte utilizado sino en la composición del agua. De hecho, cuando el agua tiene un tratamiento previo al POA, habiendo por tanto el agua experimentado un cambio importante en su composición, el comportamiento que presenta es similar que con el agua real con tinte industrial. En los casos en los que se utiliza los coagulantes capaces de aumentar el rendimiento en eliminación de turbidez es donde la curva presenta un tramo asintótico, véase los experimentos 1 y 2 (SICOAG C-21 y FLOCUSOL-PA/18,

respectivamente) con CF que es donde más turbidez se elimina y son las curvas donde existe mayor degradabilidad.

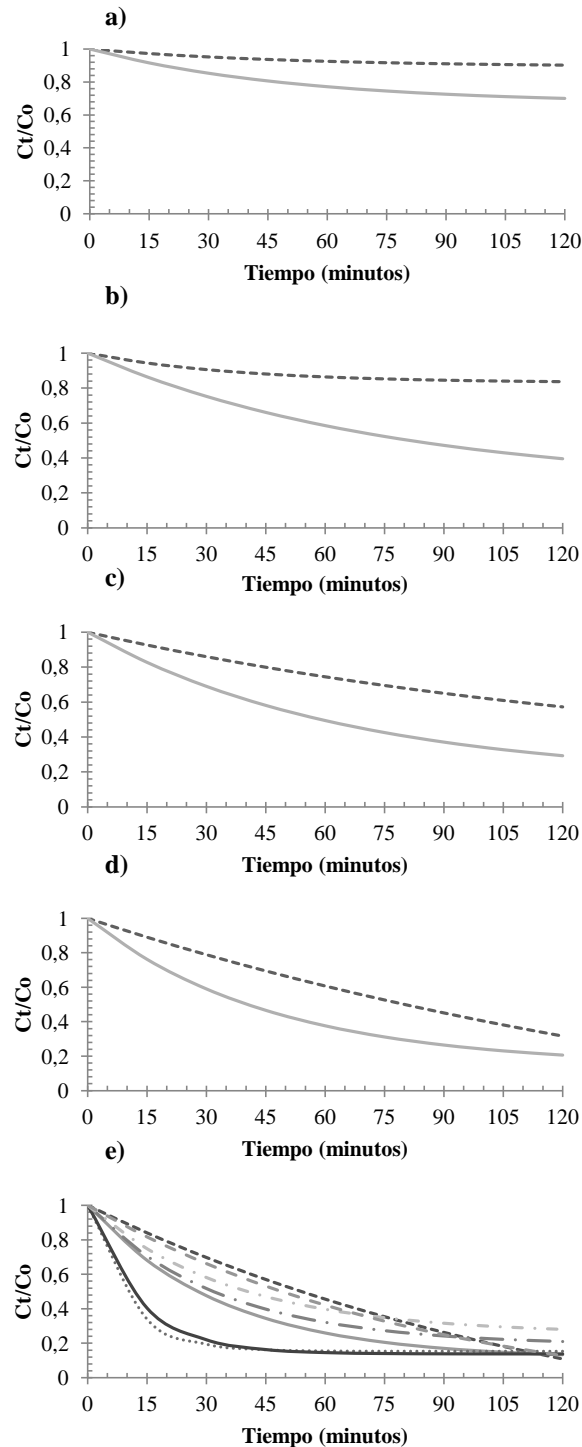


Figura 27 Relación de C_t/C_0 para el POA foto-Fenton para cada concentración de H_2O_2 : 0,25 (a), 0,5 (b), 1 (c), 2 (d) y 5 (e) g/L para cada tipo de agua utilizada: agua sintética con tinte industrial (-----), agua real con tinte industrial (—) y agua pretratada con CF antes del POA: experimento 1 (SICOAG C-21) (.....), experimento 2 (FLOCUSOL-PA/18) (— · —), experimento 3 (FLOCUSOL-CM/1) (— · · —), experimento 4 (SIFLOC C 40 L PLUS) (— · · · —) y experimento 5 (SIFLOC C-30) (— · · · · —).

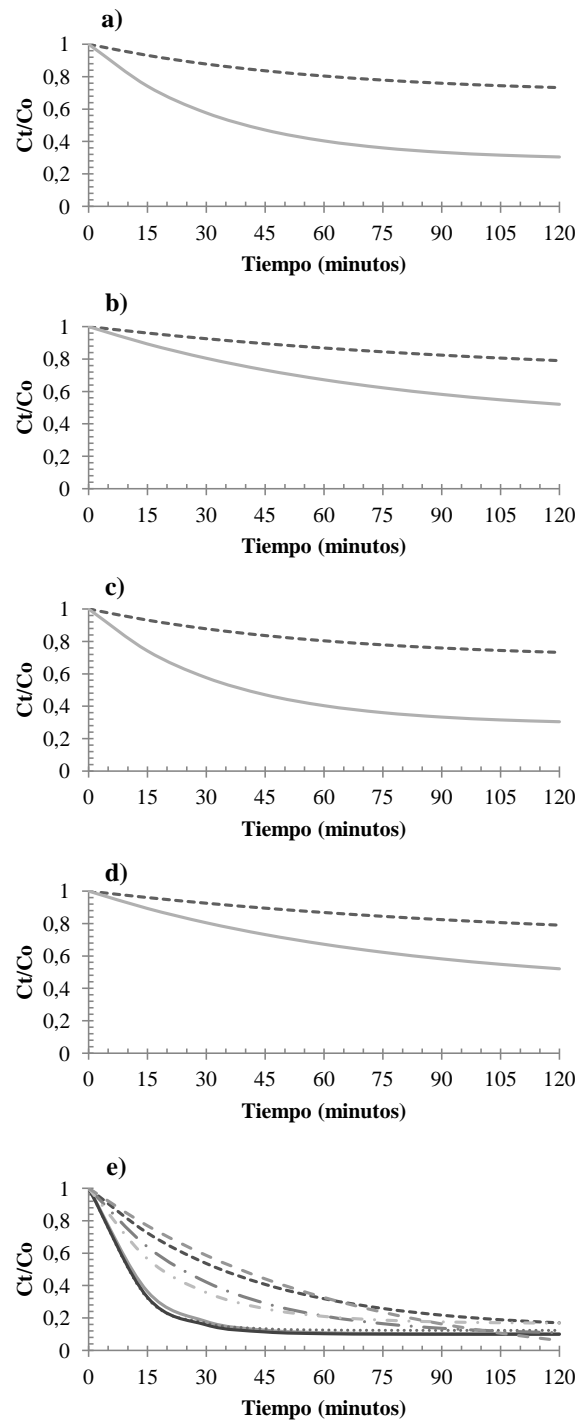


Figura 28 Relación de C_t/C_0 para la fotocatalisis heterogénea ($TiO_2/H_2O_2/UV$) para cada concentración de H_2O_2 : 0,25 (a), 0,5 (b), 1 (c), 2 (d) y 5 (e) g/L para cada tipo de agua utilizada: agua sintética con tinte industrial (-----), agua real con tinte industrial (—) y agua pretratada con CF antes del POA: experimento 1 (SICOAG C-21) (.....), experimento 2 (FLOCUSOL-PA/18) (—), experimento 3 (FLOCUSOL-CM/1) (— · —), experimento 4 (SIFLOC C 40 L PLUS) (· · · ·) y experimento 5 (SIFLOC C-30) (— · — · —).

Con el proceso foto-Fenton (Figura 27) bajo las mismas condiciones que en el apartado anterior, en líneas generales para todos los instantes y todas las muestras la velocidad de reacción aumenta con respecto al POA $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Para el agua sintética con tinte industrial tiene el mismo comportamiento que con el $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, es el agua con menos velocidad de reacción a pesar de aumentarle la concentración de peróxido de hidrógeno. Sin embargo, el agua real con el mismo tipo de tinte, al aumentar la concentración de oxidante se incrementan la velocidad de reacción de la muestra y, por tanto, la pronunciación de la curva llegando a ser asintótica.

Con 5 g/L de H_2O_2 (Figura 27e) los resultados obtenidos coinciden con los conseguidos con el POA $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ aunque con una degradabilidad mayor. Para los experimentos 1 y 2 (SICOAG C-21 y FLOCUSOL-PA/18, respectivamente) con CF y POA la curva es más pronunciada que con otros experimentos, motivo que lleva a pensar que eliminar la turbidez antes de realizarle el POA a la muestra es necesario para obtener unos rendimientos óptimos y una mayor velocidad de reacción a lo largo del tiempo. Con esta concentración, se puede observar que el agua sintética y real a los 120 minutos presentan ligeramente más velocidad de reacción que los experimentos 1 y 2 aunque su curva no es tan pronunciada, esto puede ser porque para los experimentos con CF al principio se elimina más cantidad de materia orgánica pero en valor absoluto nunca puede llegar a eliminar más que los experimentos sin CF debido a que estos contienen más concentración de materia orgánica, por lo que existe mayor cantidad que eliminar.

Por último, con la fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) (Figura 28) ocurre lo mismo que con el proceso foto-Fenton, es decir, al aumentar la concentración de oxidante aumenta la degradabilidad del agua con respecto al proceso $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ y de igual forma con respecto al proceso foto-Fenton. Con esto se confirma que la fotocatalisis con TiO_2 es el mejor proceso que usa catalizador, para eliminar la materia orgánica de una muestra contaminada, obteniendo rendimientos altos en eliminación y necesitando un tiempo de proceso menor que los otros dos testados en la presente tesis.

Con las concentraciones comprendidas entre 0,25 y 2 g/L de oxidante (Figura 28a, b, c y d), para el agua sintética con tinte industrial el comportamiento sigue la misma tendencia que para los otros dos procesos, aunque al aumentar la concentración de



oxidante se incrementa la velocidad de reacción del agua, lo hace con una diferencia muy pequeña. Sin embargo, el agua real con tinte industrial aumenta significativamente su curva al aumentar la concentración de H_2O_2 haciéndose asintótica en el tiempo para las concentraciones de 1 y 2 g/L de oxidante (Figura 28c y d). Con la concentración más alta (5 g/L) de oxidante (Figura 28e) las curvas pertenecientes al agua real con tinte industrial y la de los experimentos 1 y 2 (SICOAG C-21 y FLOCUSOL-PA/18, respectivamente) con CF antes del POA son muy similares, con una curva muy pronunciada producido por el aumento del valor de k , haciendo patente de nuevo que este modelo cinético hace que estas tres aguas tengan un aumento de la velocidad de reacción al aumentar el tiempo de reacción. Con la misma concentración y para las aguas de los experimentos 3 y 4 (FLOCUSOL-CM/1 y SIFLOC C 40 L PLUS, respectivamente) con tratamiento previo al POA las curvas son muy similares entre sí teniendo también una alta velocidad de reacción, aunque nunca se alcanza la obtenida por las tres aguas mencionadas en líneas superiores. Por último, el agua sintética con tinte industrial y el agua del experimento 5 (SIFLOC C-30) de CF con tratamiento previo al POA son muy similares mostrando una baja velocidad de reacción con respecto a las demás.

Una vez realizado el estudio de la velocidad de degradación de la materia orgánica a lo largo del tiempo para cada POA, concentración de oxidante y agua analizada mediante el modelo cinético de pseudo-primer orden, puede establecerse la utilidad del diseño utilizado para la aplicación práctica de esta tecnología en la industria textil, a partir de los requisitos de vertidos establecidos en la normativa que se vaya a aplicar. Es fundamental conocer los parámetros con los que se puede a verter el efluente pues la calidad requerida del agua, impondrá el coste del proceso; para calcular los costes de gasto energético y/o de reactivos que se vayan a utilizar en este tipo de procesos, sabiendo que un incremento en los costes energéticos o en los reactivos que se utilizan no necesariamente significa una mejora en la calidad del efluente (tramo asintótico de eliminación).

Según el RD 509/1996, por el que se establece las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas, los requisitos para los vertidos procedentes de las



instalaciones de tratamiento de aguas residuales son: SS 35 mg/L, DQO 125 mg/L O₂ y, por lo tanto, un COT de aproximadamente 42 mg/L (la relación que existe entre DQO/COT en las aguas testadas es $3\pm 0,5$). Además, se deberá tener en cuenta la ordenanza municipal de vertido dependiendo de dónde se vaya a verter el agua y la calidad del proceso según el uso que se le vaya a dar y del lugar de vertido. Conociendo el valor absoluto de eliminación de materia orgánica (Tabla 20) a los distintos intervalos de tiempo en los que se toma la muestra y observando las Figuras 29, 30, 31 y 32 en las que se muestra la relación de C_t/C_0 para las diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno para cada una de las aguas utilizadas en la investigación a lo largo del tiempo, se puede obtener el tiempo de reacción, la concentración de oxidante y el POA más recomendable de este estudio.

Si se observan los datos absolutos obtenidos en los experimentos realizados (Tabla 20a) y la Figura 29 para el POA H₂O₂/UV, para el agua sintética con Phthalo Blue (Figura 29a) se puede ver que la velocidad de eliminación es gradual según aumenta la concentración de oxidante, según se ha comentado en líneas superiores, pero en ningún caso alcanza los 125 mg/L O₂ que exige el RD 509/1996 para poder ser vertida al medio. A los 5 g/L de H₂O₂ se consigue a los 120 minutos un valor de 232 mg/L O₂, casi el doble que lo establecido. Con esto se puede deducir que para eliminar este pigmento hará falta un mayor tiempo de reacción, teniendo que aumentar el volumen del reactor, o más concentración de oxidante haciendo que los costes aumenten considerablemente. Con el agua sintética con mezcla de tintes industriales ocurre lo mismo (Tabla 20a), con 5 g/L y un tiempo de reacción de 120 minutos se alcanza un valor de 58,03 mg/L de COT, un valor por encima de lo establecido por la normativa. En este caso esto puede ser debido a la composición del agua que contiene una concentración de materia orgánica por encima de los valores típicos en estos vertidos y, por eso, es más difícil eliminarla con este POA. Si se observa la Figura 29b se puede ver que la velocidad de la reacción ocurre a partir de la concentración de 2 g/L de oxidante y al final del proceso, no es progresivo como en el caso del pigmento.

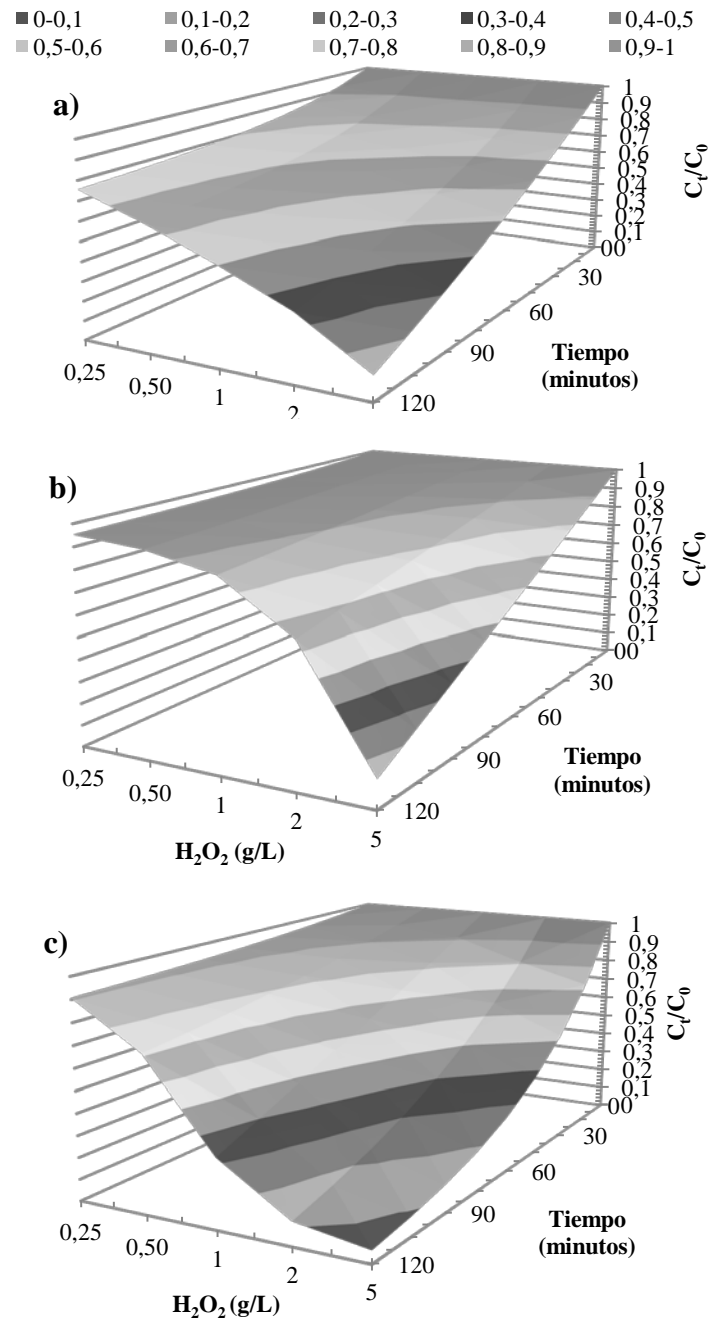


Figura 29 Relación de C_t/C_0 para el Proceso de Oxidación Avanzada H_2O_2/UV para cada concentración de H_2O_2 : 0,25, 0,5, 1, 2 y 5 g/L y para cada tipo de agua utilizada: agua sintética con Phthalo Blue (a), agua sintética con tinte industrial (b), agua real con tinte industrial (c).

Para el agua real con tinte industrial (Figura 29c) el comportamiento es diferente para el POA H_2O_2/UV , la eliminación de materia orgánica es aún más rápida que el caso anterior a un tiempo de reacción menor y a concentraciones de oxidante más bajas, alcanzando unos valores de COT muy bajos. Para las concentraciones de 2 y 5 g/L de oxidante (Tabla 20a) se consiguen unos valores de 20,89 y 7,93 mg/L de COT



respectivamente a los 120 minutos del proceso, estando el valor máximo de vertido a los 75 (41,90 mg/L de COT) y 45 (47,10 mg/L de COT) minutos respectivamente. Con estos datos se puede deducir que el volumen del reactor podría ser más pequeño y el coste procedente de la necesidad de luz UV que necesitaría el proceso disminuiría. Desde el punto de vista de la concentración de oxidante, para abaratar costes, es conveniente utilizar 2 g/L de oxidante ya que el valor de COT del efluente estaría dentro de la normativa. Con 1 g/L a los 120 minutos se alcanza un valor de 58,11 mg/L de COT, pudiéndose hacer una interpolación para disminuir la concentración de oxidante, el tiempo de reacción y el volumen del reactor para que los costes sean los menos posibles.

Para el POA foto-Fenton (Figura 30) con el agua sintética con mezcla de tintes industriales ocurre lo mismo que en el caso del POA H_2O_2/UV , solamente con 5 g/L de oxidante y transcurridos los 120 minutos de tiempo de reacción establecido en este estudio (Tabla 20b), se alcanza el valor de COT más bajo (60,21 mg/L), pero no lo suficiente ya que es más alto que lo establecido por la normativa. Este valor es similar al conseguido con el POA H_2O_2/UV por lo que este proceso puede verse afectado también por la composición del agua sintética analizada, el cual no es capaz de eliminar toda la materia orgánica presente en la muestra. Del mismo modo, para eliminar esta materia orgánica sería necesario un tiempo de reacción y un volumen de reactor mayor, o un aumento de la concentración de H_2O_2 , encareciendo los costes del proceso. Si observamos la Figura 30a se ve que las eliminaciones más altas se consiguen a las concentraciones de oxidante más altas, pero la velocidad de reacción es mayor en comparación con el proceso H_2O_2/UV para el mismo tipo de agua.

La Figura 30b muestra para el POA foto-Fenton el agua real con tinte industrial a lo largo del tiempo y para las diferentes concentraciones de H_2O_2 . En este caso se puede observar que para concentraciones de peróxido de hidrógeno bajas ya se consigue una eliminación de materia orgánica alta, siendo la velocidad del proceso más rápida que en el caso del POA H_2O_2/UV . Si se observan los valores absolutos de eliminación a lo largo del tiempo para cada concentración (Tabla 20b), se puede ver que para 2 y 5 g/L de oxidante se alcanzan unos valores de 39,30 y 30,08 mg/L de COT respectivamente,

estando por debajo de los establecido por la normativa; esto significa que el tiempo de reacción se puede reducir en ambos casos a 105 (42,15 mg/ de COT) y 75 minutos (38,30 mg/L de COT) respectivamente. Para disminuir aún más el coste se podría utilizar 2 g/L de peróxido de hidrógeno, reduciendo tiempo de reacción, volumen del reactor, concentración de oxidante, exposición a la luz UV, y, por tanto, los costes del proceso. Si se observa la Tabla 20 con los datos absolutos de materia orgánica se puede ver que los valores son más altos que para el proceso H_2O_2/UV , pero hay que entender siempre la influencia de la composición de agua de entrada.

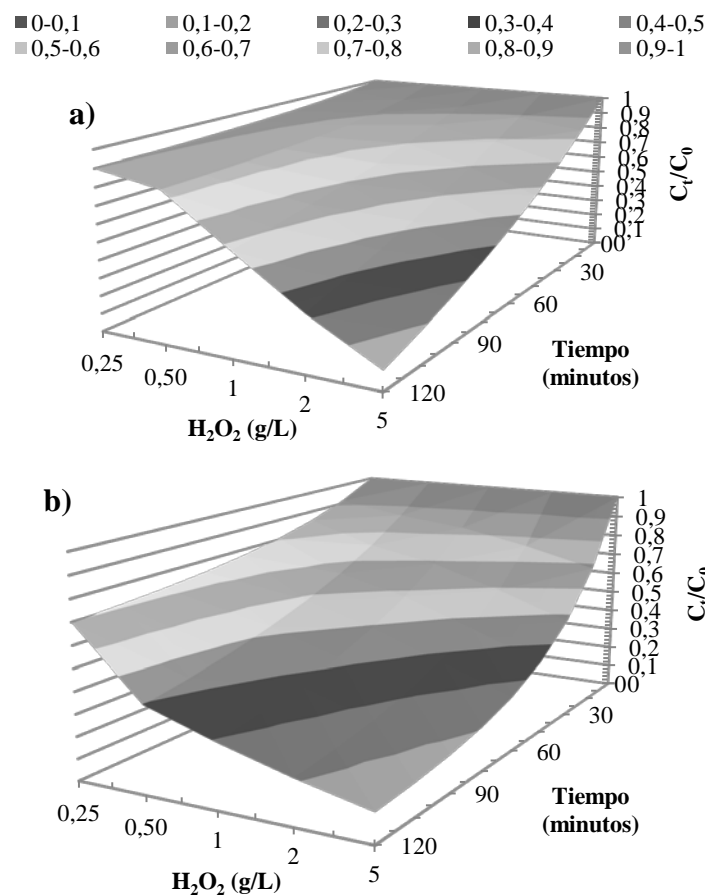


Figura 30 Relación de C_t/C_0 para el POA foto-Fenton para cada concentración de H_2O_2 : 0,25, 0,5, 1, 2 y 5 g/L y para cada tipo de agua utilizada: agua sintética con tinte industrial (a), agua real con tinte industrial (b)

Para finalizar, con la fotocatalisis con TiO_2 (Figura 31) se obtuvieron valores de COT que cumplían con la normativa de vertido, ya que como se ha comentado en varias ocasiones a lo largo de la presente investigación este POA es con el que se han conseguido mejores rendimientos en eliminación de materia orgánica. En el caso del agua sintética con mezcla de tintes industriales (Figura 31a) la velocidad de eliminación

de materia orgánica es más alta que la conseguida con el POA foto-Fenton, aunque el valor absoluto de eliminación de la materia orgánica (Tabla 20c) a los 5 g/L y a los 120 minutos de tiempo de reacción es algo más alto, siendo de 88,85 mg/L de COT. Esto puede deberse, al igual que para los dos POA anteriores, a la composición del agua sintética ya que es un agua cuya cantidad de materia orgánica no corresponde a los vertidos reales de este tipo de industria y su eliminación puede verse afectada al estar con exceso de oxidante (2 y 5 g/L). De este modo, los costes aumentarán ya que hay que aumentar el tiempo de reacción y el volumen de reactor, además de la necesidad de luz UV.

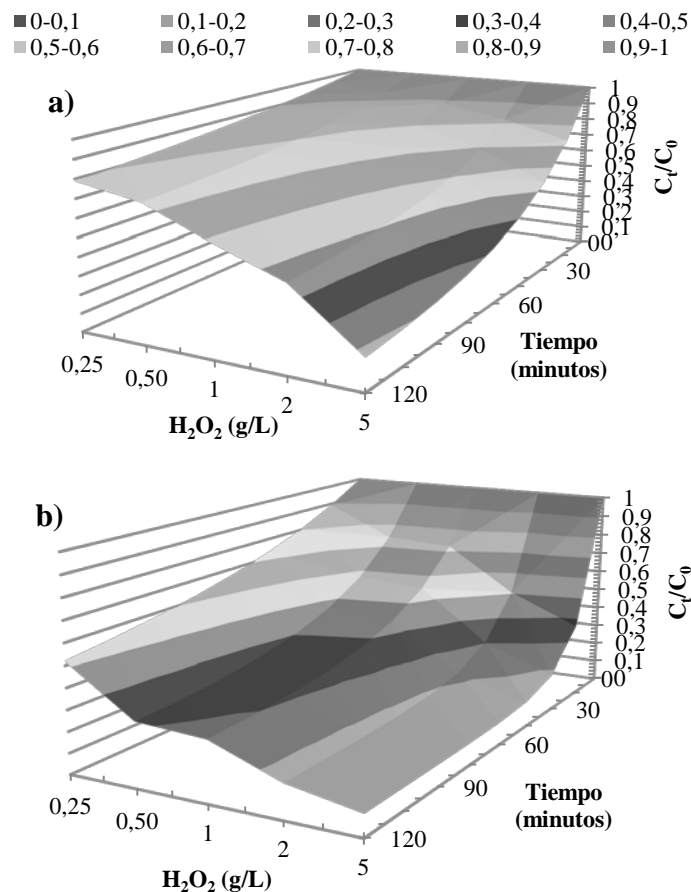


Figura 31 Relación de C_t/C_0 para la fotocatalisis heterogénea ($TiO_2/H_2O_2/UV$) para cada concentración de H_2O_2 : 0,25, 0,5, 1, 2 y 5 g/L para cada tipo de agua utilizada: agua sintética con tinte industrial (a), agua real con tinte industrial (b).

Con el agua real y con tinte industrial (Figura 31b) no ocurre lo anterior; en este caso la velocidad del proceso es mayor que en el caso de los POAs H_2O_2/UV y foto-Fenton, consiguiéndose a tiempos de reacción bajos y desde concentraciones bajas de oxidante



una eliminación de materia orgánica muy alta. A las concentraciones de 2 y 5 g/L a los 120 minutos de tiempo de reacción los valores absolutos de COT son de 23,03 y 10,82 mg/L respectivamente (Tabla 20c), por debajo de los valores conseguidos con el POA foto-Fenton. Esto quiere decir que el tiempo de reacción se puede disminuir a 75 minutos (34,49 mg/L de COT) y 30 minutos (32,83 mg/L de COT) respectivamente, y aun así cumplir con la normativa de vertido, implicando una reducción de los costes ya que el tiempo de reacción, el volumen de reactor y la necesidad de luz UV disminuyen.

Por último, la Figura 32 muestra la evolución en la eliminación de materia orgánica de los experimentos realizados con los cinco coagulantes-floculantes previos a los distintos POAs estudiados. Si se observa la Figura 32a se puede ver que para cada experimento realizado con una CF antes del POA H₂O₂/UV los valores de COT alcanzados están dentro del valor establecido en la normativa, a tiempos de reacción bajos, sobre todo en los experimentos donde los coagulantes usados eliminaban gran cantidad de turbidez (Tabla 10). Los valores de COT (Tabla 20a) alcanzados al final del POA H₂O₂/UV (120 minutos de tiempo de reacción) son para el experimento 1 (SICOAG C-21), experimento 2 (FLOCUSOL-PA/18), experimento 3 (FLOCUSOL-CM/1), experimento 4 (SIFLOC C 40 L PLUS) y experimento 5 (SIFLOC C-30) de 4,57, 9,51, 36,28, 15,68 y 8,22 mg/L de COT, respectivamente, todos ellos por debajo de lo descrito por la normativa. Hay que tener en cuenta que para el experimento 1 y 5 (SICOAG C-21 y SIFLOC C-30, respectivamente) el valor de COT en el efluente después de la CF es ya menor que los 42 mg/L de COT establecidos, por tanto, con la CF sería más que suficiente para eliminar la materia orgánica presente en el influente contaminado, disminuyendo los costes considerablemente. En el caso del experimento 2 y 4 (FLOCUSOL-PA/18 y SIFLOC C 40 L PLUS, respectivamente) a los 15 minutos de tiempo de reacción la concentración de COT alcanzada es de 33,36 y 39,14 mg/L, respectivamente por lo que se puede ver desde dos puntos de vista: o bien se reduce el volumen del reactor y el tiempo de reacción y se disminuye el coste en luz UV o se disminuye la concentración de oxidante y se aumenta el volumen del reactor y el tiempo de reacción un poco. Por último, el experimento 3 (FLOCUSOL-CM/1) necesita un tiempo de reacción de 105 para alcanzar 48,08 mg/L de COT, siendo el coagulante que menos materia orgánica eliminó durante el proceso, por consiguiente, los costes

aumentarán ya que necesitará un mayor tiempo de reacción y un aumento del volumen del reactor, además de la mayor concentración de oxidante (5 g/L).

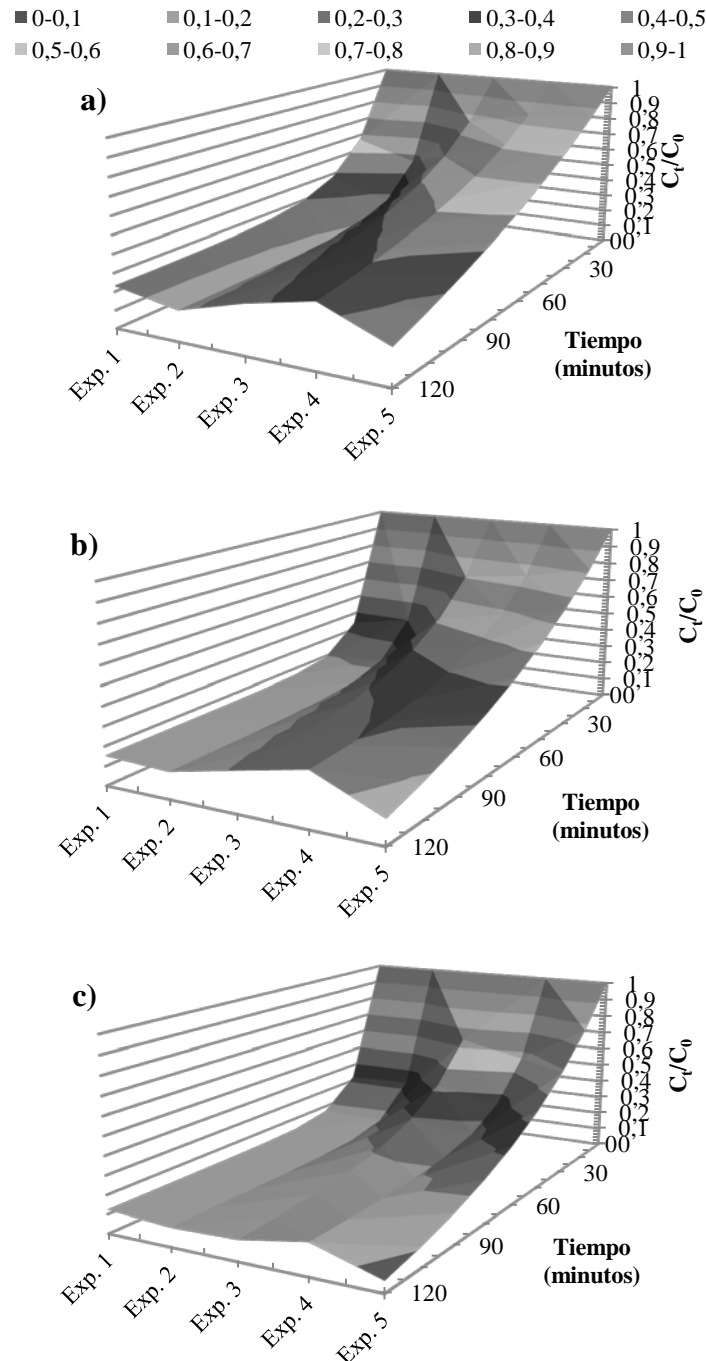


Figura 32 Relación de C_t/C_0 del agua con tratamiento de Coagulación-Floculación previo a los Procesos de Oxidación Avanzada: H_2O_2/UV (a), foto-Fenton (b) y $TiO_2/H_2O_2/UV$ (c) para los diferentes coagulantes-floculantes: exp. 1 (SICOAG C-21), exp. 2 (FLOCUSOL-PA/18), exp. 3 (FLOCUSOL-CM/1), exp. 4 (SIFLOC C 40 L PLUS) y exp. 5 (SIFLOC C-30).



En último lugar, la Figura 32b nos muestra la eliminación obtenida para cada uno de los experimentos hechos con una CF antes del POA foto-Fenton a lo largo del tiempo. Para todos los casos la concentración de oxidante que se le añade al POA es 5 g/L, consiguiéndose así eliminaciones de materia orgánica muy altas para los cinco experimentos con los cinco coagulantes diferentes (SICOAG C-21, FLOCUSOL-PA/18, FLOCUSOL-CM/1, SIFLOC C 40 L PLUS y SIFLOC C-30). Al igual que ocurre con el POA H₂O₂/UV, las eliminaciones más altas se consiguen con los coagulantes que eliminaron más turbidez en el proceso de CF previo (Tabla 10). En la Tabla 20b se observan los valores absolutos de COT obtenidos en el POA después de haber tenido una CF como tratamiento previo, los cuales son para el experimento 1 (SICOAG C-21), experimento 2 (FLOCUSOL-PA/18), experimento 3 (FLOCUSOL-CM/1), experimento 4 (SIFLOC C 40 L PLUS) y experimento 5 (SIFLOC C-30) de 2,53, 8,05, 23,19, 10,52 y 5,33 mg/L de COT a los 120 minutos, respectivamente, pudiéndose ver que todos ellos cumplen con la normativa de vertido. Cada uno de estos experimentos tienen el mismo comportamiento que el POA H₂O₂/UV, para los experimentos 1 y 5 (SICOAG C-21 y SIFLOC C-30, respectivamente) antes de iniciar el POA ya tienen un valor de COT de 27,99 y 41,08 mg/L respectivamente, por lo que no sería necesario un tratamiento de POA si lo único que queremos es cumplir con la normativa de vertido vigente. En este caso los costes serían menores porque no necesitaríamos ni luz UV ni reactivos. Para los experimentos 2 y 4 (FLOCUSOL-PA/18 y SIFLOC C 40 L PLUS, respectivamente), de igual modo que en el POA anterior estudiado, a los 15 minutos de tiempo de reacción los valores de COT son de 30,29 y 30,82 mg/L, valores por debajo de la normativa. En este caso se puede pensar de nuevo de dos formas para abaratar los costes: o bien el tiempo de reacción y el volumen se disminuye considerablemente o se reduce la concentración de oxidante aumentando el tiempo de reacción y el volumen de reactor un poco. Finalmente, el experimento 3 (FLOCUSOL-CM/1) necesitaría un tiempo de reacción de 105 minutos (34,28 mg/L de COT) para cumplir con los valores límite de vertido, por tanto, los costes se incrementan con respecto a los otros coagulantes ya que el volumen de reactor aumenta y la concentración de oxidante necesaria es la más alta.

Cuando se introduce una CF previa a la fotocátalisis con TiO_2 (Figura 32c), los valores absolutos del efluente (Tabla 20c) después del POA, son 1,12, 3,50, 9,86, 7,93 y 2,76 mg/L de COT para el experimento 1 (SICOAG C-21), experimento 2 (FLOCUSOL-PA/18), experimento 3 (FLOCUSOL-CM/1), experimento 4 (SIFLOC C 40 L PLUS) y experimento 5 (SIFLOC C-30), respectivamente. Si se quieren reducir los costes de ejecución, la tendencia es la misma que para los casos anteriores. En el caso de los experimentos 1 y 5 (SICOAG C-21 y SIFLOC C-30, respectivamente) el efluente que proviene de la CF ya cumple con la normativa por lo que no sería necesario introducirlo en un POA, estando estos valores de COT en 24,60 y 42,97 mg/L, respectivamente. Los experimentos 2 y 4 (FLOCUSOL-PA/18 y SIFLOC C 40 L PLUS, respectivamente) necesitan un tiempo de reacción de 15 minutos para estar dentro de los valores establecidos por el RD 509/1996 (24,36 y 25,62 mg/L de COT, respectivamente), por lo que los costes serían mínimos. Por último, el experimento 3 (FLOCUSOL-CM/1) necesitaría un tiempo de reacción de 75 minutos para conseguir un valor de COT de 36,71 mg/L; con respecto a los otros los costes serían más altos ya que la concentración de oxidante sería de 5 g/L, la necesidad de luz UV sería mayor, además de un tiempo de reacción y volumen de reactor más altos.



Tabla 21 Constantes cinéticas de los modelos estudiados para cada tipo de agua y para cada una de las concentraciones de oxidante testadas.

a)	Concentración de H ₂ O ₂	pH	Orden Zero		Primer Orden		Segundo Orden		Tercer Orden		Ecuación Elovich			Pseudo-primer Orden			Pseudo-segundo Orden				
			K (min ⁻¹)	R ²	K (min ⁻¹)	R ²	K (min ⁻¹)	R ²	K (min ⁻¹)	R ²	a	b	R ²	K (min ⁻¹)	Ce	R ²	K (min ⁻¹)	Ce	R ²		
Agua sintética	Phthalo Blue	H ₂ O ₂ /UV	0,25	3	-5,17	0,8613	-2,81E-03	0,8910	1,53E-06	0,9158	1,68E-09	0,9363	25,74	0,005	0,8997	2,21E-02	544,37	0,9905	1,69E-05	832,97	0,9817
				7	-4,92	0,7939	-4,04E-03	0,8434	3,34E-06	0,8816	5,61E-09	0,9097	23,49	0,005	0,8555	2,35E-02	510,27	0,9630	1,30E-05	872,10	0,9316
				11	-2,51	0,9120	-1,49E-03	0,9246	8,85E-07	0,9355	1,05E-09	0,9448	10,50	0,010	0,8327	1,42E-02	317,71	0,9792	1,55E-05	532,62	0,9738
			0,5	3	-8,14	0,8710	-4,41E-03	0,9155	2,43E-06	0,9468	2,71E-09	0,9667	36,63	0,003	0,8703	1,94E-02	900,12	0,9874	5,98E-06	1592,08	0,9704
				7	-5,94	0,8347	-5,32E-03	0,8927	4,86E-06	0,9322	9,07E-09	0,9558	27,77	0,004	0,8713	2,19E-02	628,74	0,9783	8,36E-06	1151,70	0,9500
				11	-5,31	0,9743	-3,27E-03	0,9741	2,04E-06	0,9673	2,57E-09	0,9550	17,91	0,004	0,6926	2,59E-03	2309,07	0,9747	1,37E-07	-5975,96	0,9717
			1	3	-7,75	0,9300	-6,20E-03	0,9693	5,12E-06	0,9817	8,72E-09	0,9730	30,22	0,003	0,8133	1,20E-02	1071,75	0,9845	1,72E-06	2512,49	0,9718
				7	-9,26	0,8738	-6,88E-03	0,9386	5,30E-06	0,9718	8,45E-09	0,9790	41,64	0,003	0,8688	1,90E-02	1030,84	0,9878	5,88E-06	1742,13	0,9740
				11	-7,42	0,9588	-4,93E-03	0,9734	3,35E-06	0,9704	4,66E-09	0,9535	25,52	0,003	0,7277	5,23E-03	1793,88	0,9737	3,16E-07	-4530,20	0,9411
		2	3	-11,43	0,9567	-8,86E-03	0,9910	7,36E-06	0,9769	1,31E-08	0,9250	42,72	0,002	0,5564	9,39E-03	1829,64	0,9916	4,28E-07	5742,99	0,9792	
			7	-10,30	0,9508	-9,76E-03	0,9934	1,01E-05	0,9825	2,27E-08	0,9273	40,66	0,002	0,5967	1,16E-02	1449,85	0,9954	1,47E-06	3170,12	0,9881	
			11	-9,34	0,9844	-6,97E-03	0,9731	5,49E-06	0,9342	9,14E-09	0,8738	30,64	0,002	0,4342	1,39E-03	7144,41	0,9846	9,15E-07	-2791,51	0,9689	
		5	3	-13,21	0,9905	-1,40E-02	0,9686	1,92E-05	0,8440	6,96E-08	0,6624	46,33	0,002	0,3237	3,45E-03	4489,19	0,9955	2,35E-08	24412,82	0,9929	
			7	-17,56	0,9799	-1,57E-02	0,9820	1,93E-05	0,8502	6,88E-08	0,6495	64,97	0,001	0,3647	7,15E-03	3372,10	0,9976	2,94E-07	8613,30	0,9943	
			11	-12,90	0,9897	-1,30E-02	0,9460	1,64E-05	0,8145	5,21E-08	0,6409	42,94	0,001	0,2784	9,45E-04	14268,03	0,9899	1,55E-07	-8532,84	0,9855	
	Tinte Industrial	H ₂ O ₂ /UV	0	-0,08	0,9402	-1,29E-04	0,9410	1,99E-07	0,9419	6,11E-10	0,9427	0,32	0,265	0,9773	4,22E-02	16,52	0,8441	1,17E-05	89,06	0,9523	
			0,25	-0,31	0,7799	-4,84E-04	0,7846	7,66E-07	0,7891	2,43E-09	0,7934	1,55	0,093	0,8142	2,13E-02	32,63	0,8830	3,23E-04	46,75	0,8802	
			0,5	-0,40	0,7769	-6,90E-04	0,7734	1,20E-06	0,7700	4,19E-09	0,7665	1,27	0,046	0,5051	4,26E-03	108,46	0,7540	1,80E-02	-0,61	0,0001	
			1	-0,84	0,8898	-1,33E-03	0,8887	2,11E-06	0,8862	6,69E-09	0,8826	2,56	0,019	0,5480	3,47E-03	277,64	0,8845	1,03E-03	-9,29	0,0924	
			2	-1,93	0,9654	-3,63E-03	0,9408	6,98E-06	0,9115	2,74E-08	0,8779	6,05	0,009	0,5874	7,88E-04	2513,14	0,9606	5,15E-06	-520,18	0,9927	
			5	-4,76	0,9948	-1,42E-02	0,9270	6,32E-05	0,7393	9,18E-07	0,5062	15,61	0,004	0,2666	4,32E-04	11239,29	0,9942	1,91E-06	-1373,97	0,9908	
		Foto-Fenton	0	-0,19	0,5446	-2,71E-04	0,5484	3,84E-07	0,5522	1,09E-09	0,5559	18,57	0,387	0,9670	6,92E-02	16,52	0,9989	7,52E-03	17,95	0,9939	
			0,25	-0,65	0,5283	-9,84E-04	0,5415	1,49E-06	0,5546	4,50E-09	0,5675	72,40	0,117	0,9503	7,38E-02	56,38	0,9916	2,17E-03	61,10	0,9827	
			0,5	-1,40	0,8684	-1,87E-03	0,8824	2,51E-06	0,8951	6,76E-09	0,9067	11,21	0,027	0,9745	2,69E-02	138,12	0,9509	1,46E-04	178,79	0,9674	
			1	-2,59	0,9811	-4,75E-03	0,9941	8,89E-06	0,9934	3,39E-08	0,9816	9,64	0,008	0,7820	6,57E-03	529,50	0,9955	3,40E-06	1002,99	0,9948	
			2	-4,08	0,9741	-8,98E-03	0,9838	2,14E-05	0,9458	1,10E-07	0,8731	14,44	0,005	0,4427	5,01E-03	1021,33	0,9857	2,12E-07	4579,61	0,9801	
		5	-5,45	0,9864	-1,62E-02	0,9732	7,02E-05	0,8380	9,50E-07	0,6435	21,71	0,004	0,4499	7,50E-03	1012,12	0,9964	4,86E-06	1339,17	0,9943		
		TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	0	-0,74	0,9909	-1,12E-03	0,9899	1,68E-06	0,9882	5,04E-09	0,9856	2,36	0,023	0,6552	4,64E-03	191,74	0,9818	1,08E-04	-55,68	0,8594	
			0,25	-1,48	0,9721	-2,13E-03	0,9802	3,07E-06	0,9855	8,90E-09	0,9884	5,87	0,016	0,8059	8,77E-03	246,61	0,9890	1,73E-05	367,86	0,9881	
			0,5	-1,96	0,9169	-3,02E-03	0,9413	4,69E-06	0,9600	1,47E-08	0,9738	8,99	0,014	0,8772	1,68E-02	228,90	0,9920	3,48E-05	342,44	0,9904	
1	-2,79		0,9177	-5,19E-03	0,9544	9,83E-06	0,9779	3,81E-08	0,9905	14,90	0,011	0,9125	1,91E-02	310,12	0,9895	4,03E-05	418,63	0,9919			
2	-3,84		0,8765	-7,93E-03	0,9335	1,72E-05	0,9685	7,84E-08	0,9852	28,09	0,009	0,9551	2,58E-02	384,41	0,9711	5,06E-05	497,98	0,9827			
5	-6,46		0,8831	-1,72E-02	0,9546	6,17E-05	0,9498	6,07E-07	0,8660	50,19	0,006	0,8822	2,53E-02	649,81	0,9543	2,97E-05	839,80	0,9685			

b)	Concentración de H ₂ O ₂	pH	Coagulante	Orden Zero		Primer Orden		Segundo Orden		Tercer Orden		Ecuación Elovich			Pseudo-primer Orden			Pseudo-segundo Orden			
				K (min ⁻¹)	R ²	K (min ⁻¹)	R ²	K (min ⁻¹)	R ²	K (min ⁻¹)	R ²	a	b	R ²	K (min ⁻¹)	Ce	R ²	K (min ⁻¹)	Ce	R ²	
Agua Real	H ₂ O ₂ /UV	3	-	0	-0,05	0,8997	-2,12E-04	0,8994	9,33E-07	0,8990	8,23E-09	0,8985	0,15	0,332	0,0140	2,94E-02	2,94	0,6602	5,16E-03	-1,53	0,3971
				0,25	-0,19	0,9179	-9,28E-04	0,9256	4,54E-06	0,9326	4,44E-08	0,9391	0,79	0,127	0,8715	1,51E-02	23,31	0,9858	1,22E-04	49,14	0,9736
				0,5	-0,54	0,9508	-3,00E-03	0,9651	1,68E-05	0,9727	1,89E-07	0,9743	1,92	0,038	0,7577	7,11E-03	103,87	0,9755	3,07E-08	4228,79	0,9522
				1	-0,97	0,9804	-8,56E-03	0,9663	8,19E-05	0,9075	1,70E-06	0,8168	3,11	0,018	0,3155	1,07E-03	952,47	0,9813	4,42E-05	-110,27	0,8923
				2	-1,35	0,9273	-1,66E-02	0,9803	2,64E-04	0,8736	1,11E-05	0,6930	5,14	0,016	0,3807	1,20E-02	187,06	0,9809	2,96E-06	741,97	0,9523
				5	-1,36	0,9041	-2,28E-02	0,9945	6,43E-04	0,8474	6,25E-05	0,6639	6,71	0,020	0,9951	2,11E-02	145,37	0,9945	6,59E-05	217,64	0,9890
	Foto-Fenton	3	-	0	-0,02	0,8309	-1,03E-04	0,8315	5,02E-07	0,8320	4,88E-09	0,8325	0,07	0,837	0,1876	3,63E-02	1,38	0,7216	9,56E-02	-0,10	0,0454
				0,25	-0,57	0,8520	-3,49E-03	0,8894	2,17E-05	0,9182	2,73E-07	0,9394	2,48	0,044	0,8549	1,95E-02	62,41	0,9763	5,49E-05	130,26	0,9441
				0,5	-1,14	0,9136	-8,20E-03	0,9672	6,20E-05	0,9770	9,90E-07	0,9500	4,38	0,019	0,6501	1,30E-02	151,57	0,9802	1,20E-07	-3053,35	0,9068
				1	-1,38	0,9250	-1,08E-02	0,9882	9,34E-05	0,9866	1,78E-06	0,9308	5,90	0,018	0,6491	1,53E-02	169,02	0,9955	2,60E-05	303,30	0,9890
				2	-1,43	0,8670	-1,44E-02	0,9792	1,69E-04	0,9787	4,65E-06	0,8935	7,11	0,019	0,6799	2,17E-02	152,23	0,9947	6,34E-05	228,38	0,9869
				5	-1,83	0,8197	-1,89E-02	0,9686	2,51E-04	0,9654	8,51E-06	0,8554	11,82	0,018	0,7899	2,95E-02	177,70	0,9934	1,18E-04	229,64	0,9844
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	3	-	0	-0,37	0,9459	-2,08E-03	0,9586	1,17E-05	0,9690	1,32E-07	0,9774	1,67	0,071	0,8759	1,44E-02	46,59	0,9905	1,68E-04	66,77	0,9919
				0,25	-0,74	0,9460	-5,93E-03	0,9794	4,90E-05	0,9913	8,35E-07	0,9864	3,14	0,034	0,8483	1,29E-02	98,10	0,9928	6,04E-05	149,30	0,9917
				0,5	-1,65	0,8437	-1,21E-02	0,9413	9,99E-05	0,9873	1,86E-06	0,9846	13,54	0,023	0,9728	2,99E-02	158,59	0,9802	1,48E-04	202,10	0,9909
				1	-1,89	0,8295	-1,29E-02	0,9348	9,99E-05	0,9848	1,77E-06	0,9811	16,96	0,021	0,9772	3,18E-02	179,36	0,9756	1,41E-04	227,33	0,9884
				2	-1,81	0,6773	-2,07E-02	0,8720	3,17E-04	0,9904	1,29E-05	0,9760	59,86	0,032	0,9905	5,93E-02	158,17	0,9871	4,11E-04	182,69	0,9954
				5	-2,08	0,6106	-2,73E-02	0,8515	6,05E-04	0,9978	4,35E-05	0,9747	369,80	0,040	0,9699	8,23E-02	177,90	0,9892	5,89E-04	198,25	0,9975
	Tinte Industrial con Tratamiento Previo de Coagulación-Floculación	H ₂ O ₂ /UV	3	a	-0,27	0,7154	-1,70E-02	0,8620	1,32E-03	0,9635	2,59E-04	0,9806	7,46	0,207	0,9910	5,47E-02	23,80	0,9534	1,90E-03	29,00	0,9759
				b	-0,86	0,6726	-2,15E-02	0,8490	7,55E-04	0,9740	7,32E-05	0,9754	52,74	0,079	0,9826	6,93E-02	73,61	0,9556	8,40E-04	86,98	0,9772
c				-1,30	0,8858	-1,28E-02	0,9548	1,48E-04	0,9752	4,00E-06	0,9452	9,38	0,027	0,9405	2,45E-02	131,66	0,9634	1,40E-04	170,74	0,9757	
d				-0,29	0,9414	-9,49E-03	0,9890	3,32E-04	0,9943	2,52E-05	0,9622	1,33	0,090	0,8189	1,52E-02	35,92	0,9958	2,04E-04	53,70	0,9969	
e				-0,30	0,9840	-1,24E-02	0,9890	6,17E-04	0,9230	7,41E-05	0,7999	1,15	0,077	0,5012	7,27E-03	56,52	0,9968	5,27E-05	90,30	0,9969	
Foto-Fenton		3	a	-0,28	0,5787	-2,33E-02	0,7865	2,79E-03	0,9641	9,51E-04	0,9931	138,18	0,345	0,9550	1,01E-01	23,71	0,9745	4,26E-03	26,84	0,9843	
			b	-0,90	0,6379	-2,40E-02	0,8418	9,46E-04	0,9843	1,07E-04	0,9811	105,56	0,086	0,9759	7,83E-02	76,87	0,9710	1,09E-03	87,76	0,9881	
			c	-1,41	0,8509	-1,60E-02	0,9513	2,30E-04	0,9801	8,61E-06	0,9245	12,07	0,027	0,9518	3,01E-02	135,16	0,9676	1,70E-04	173,49	0,9827	
			d	-0,33	0,8605	-1,27E-02	0,9587	5,46E-04	0,9956	5,39E-05	0,9738	2,36	0,104	0,9578	2,74E-02	32,91	0,9891	6,21E-04	42,56	0,9958	
			e	-0,34	0,9664	-1,59E-02	0,9909	9,90E-04	0,8985	1,65E-04	0,7378	1,41	0,073	0,5257	1,13E-02	48,27	0,9973	1,15E-04	71,80	0,9974	
TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV		3	a	-0,26	0,5917	-2,67E-02	0,8164	4,87E-03	0,9848	3,16E-03	0,9785	105,99	0,371	0,9357	9,92E-02	21,55	0,9713	4,42E-03	24,54	0,9816	
			b	-0,94	0,6164	-2,96E-02	0,8513	1,81E-03	0,9904	4,08E-04	0,9658	242,23	0,094	0,9638	9,14E-02	79,57	0,9715	1,16E-03	90,61	0,9849	
			c	-1,65	0,8443	-2,33E-02	0,9599	5,60E-04	0,9397	4,63E-05	0,8314	17,04	0,025	0,9399	3,39E-02	154,05	0,9656	1,77E-04	194,38	0,9825	
			d	-0,45	0,7070	-1,92E-02	0,8986	1,06E-03	0,9954	1,47E-04	0,9713	8,53	0,113	0,9915	4,92E-02	39,79	0,9973	1,49E-03	45,58	0,9980	
			e	-0,39	0,9595	-2,14E-02	0,9850	1,96E-03	0,9428	6,04E-04	0,6511	1,87	0,070	0,5744	1,55E-02	47,78	0,9949	1,98E-04	66,05	0,9956	

* Donde:

k Constante de velocidad (min ⁻¹)	Ce Capacidad de eliminación (mg/L)	a Tasa de concentración de materia orgánica inicial (mg/L min)	b Constante de eliminación (mg/L)
a SICOAG C-21	b FLOCUSOL-PA/18	c FLOCUSOL-CM/1	d SIFLOC C 40 L PLUS
			e SIFLOC C-30



10 CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos a lo largo de la investigación desarrollada y junto al barrido bibliográfico realizado para los Procesos de Oxidación Avanzada (H_2O_2/UV , foto-Fenton y fotocátalisis heterogénea con TiO_2) en el tratamiento de diferentes aguas residuales procedentes de la industrial textil, se presentan las conclusiones las cuales se han separado en conclusiones de investigación y de aplicación del proceso.

Se estudió la influencia de las diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno (0,25, 0,5, 1, 2 y 5 g/L) en la eliminación de materia orgánica y color en las aguas utilizadas bajo tres Procesos de Oxidación Avanzada durante un período de 120 minutos. Estas aguas tenían diferentes características y orígenes, se usaron dos aguas, sin mezcla de agua residual urbana, una de ellas con el pigmento Phthalo Blue que tiene alta estabilidad química y muy recalcitrante, y la otra con un tinte industrial comercial; por otro lado se utilizaron dos aguas residuales urbanas reales mezcladas con 500 mg/L de tinte industrial comercial, siendo una de las variables en esta fase de la investigación el tratamiento previo de Coagulación-Floculación.

10.1 Conclusiones de la Investigación

Con el análisis de los diferentes procesos de oxidación avanzada en las distintas aguas testadas con las diferentes concentraciones de oxidante se establecen las siguientes conclusiones:

- ✓ En cualquiera de los procesos estudiados, la eliminación de color y materia orgánica se incrementa al aumentar la concentración de H_2O_2 . En general, para todos los experimentos llevados a cabo en la investigación, se puede decir que la concentración de H_2O_2 afecta del mismo modo a todos los experimentos independientemente del agua, es decir, a mayor concentración de oxidante se necesita menos tiempo de reacción para alcanzar un rendimiento en eliminación de color y materia orgánica estable.
- ✓ El agua industrial con el pigmento Phthalo Blue, dada su compleja naturaleza poco biodegradable y recalcitrante, presenta unos menores rendimientos que los



alcanzados en aguas contaminadas con tinte industrial. Con las concentraciones de H_2O_2 estudiadas de 0,25 a 5 g/L, en el proceso $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, se obtuvieron unos rendimientos de materia orgánica medios de $22,94 \pm 8,9\%$ hasta un $86,38 \pm 2,9\%$, respectivamente, consiguiendo un mejor rendimiento de eliminación a pH 7, no mejorándose el proceso tras 60 minutos de reacción. Esta tendencia en eliminación de color es paralela a la de eliminación de materia orgánica.

- ✓ En el proceso $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ con respecto a la eliminación de materia orgánica, el uso de concentraciones bajas de oxidante ($<0,5$ g/L) es un limitante para el sistema ya que la cinética inicial del proceso hace que se consuma muy rápidamente ralentizando el rendimiento en eliminación de materia orgánica; estabilizándose estos rendimientos a un tiempo de reacción entorno a los 60-75 minutos debido a que el H_2O_2 se consume antes de que pasen las 2 horas del proceso. Sin embargo, para concentraciones altas (>1 g/L) de peróxido de hidrógeno la variable limitante es el tiempo de reacción.
- ✓ El uso de catalizador en el agua (Fe^{2+} o TiO_2) para los Procesos de Oxidación Avanzada, mejora la eliminación de materia orgánica, independientemente de la naturaleza del agua, siendo la reducción del tiempo de reacción del proceso de al menos 30 minutos con Fe^{2+} y 45 minutos con TiO_2 , sin reducir la tasa de eliminación de materia orgánica. Con respecto a la eliminación de color, se redujo el tiempo de reacción usando tanto Fe^{2+} como TiO_2 en 30 minutos, por lo que el volumen del reactor sería menor para tratar el mismo influente usando estos catalizadores en el proceso.
- ✓ En general, la fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) es el proceso que más color y materia orgánica elimina seguido por el foto-Fenton y por el proceso $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ independientemente de la naturaleza del agua a tratar. Debido a que este proceso tiene una cinética de reacción mayor, para cualquiera de las concentraciones de H_2O_2 estudiadas, obteniendo una eliminación de color superior al 99% y una eliminación de materia orgánica superior al 90% a los 120 minutos y con 5 g/L de oxidante.
- ✓ Para el proceso $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ con Coagulación Floculación, no se obtuvo ninguna mejora en la eliminación de color al introducir este tratamiento previo, a los 120 minutos de proceso y a la concentración de 5 g/L de oxidante, los rendimientos



- obtenidos con el agua real con y sin tratamiento previo, son los mismos; sin embargo, para la eliminación de materia orgánica se consigue un 3% de mejora introduciendo un tratamiento previo de Coagulación-Floculación en el Proceso de Oxidación Avanzada, debido a la reducción de la turbidez del medio.
- ✓ El uso de Coagulación-Floculación como tratamiento previo de los Procesos de Oxidación Avanzada que usan catalizador, mejora los rendimientos en eliminación de color un 6% y un 10% en eliminación de materia orgánica para el proceso foto-Fenton y para el proceso con TiO_2 solo se consigue una mejora del 2,2% en eliminación de materia orgánica sin conseguir mejoras de eliminación de color con respecto al proceso sin tratamiento previo.
 - ✓ El mejor rendimiento de eliminación de turbidez, de hasta el 99%, fue con el coagulante-floculante FLOCUSOL-PA/18, antes de realizar el Proceso de Oxidación Avanzada, evitando así interferencias de partículas coloidales que impiden la interacción en los sistemas de oxidación estudiados donde se utiliza luz UV.
 - ✓ De forma general se concluye que para eliminar 120 mg de COT se necesita 1 g de H_2O_2 , el uso de catalizador afecta a la velocidad con la que se produce la oxidación pudiendo reducirse el tiempo del proceso.
 - ✓ El bioensayo de Microtox con *Vibrio fischeri*, muestra que el tinte industrial aumenta la toxicidad del agua en un $10,41 \pm 4,18\%$, este exceso de toxicidad fue eliminado en los Procesos de Oxidación Avanzados ensayados, sin embargo, se observó que un exceso de H_2O_2 aumenta la toxicidad del efluente, por lo que no se recomienda operar en Procesos de Oxidación Avanzada con una concentración mayor a 1 g/L de oxidante, en las condiciones estudiadas, ya que un aumento del H_2O_2 afecta a la ecología del sistema acuático.
 - ✓ Los modelos cinéticos mostraron que la concentración de H_2O_2 es la variable más influyente en la tasa máxima de eliminación siendo el modelo que mejor se ajusta el de pseudo-primer orden independientemente de la naturaleza de las aguas estudiadas. La mejor constante de velocidad (k) para el agua industrial con Phthalo Blue, el agua industrial con tinte industrial, el agua real con tinte industrial y el agua con tratamiento de Coagulación-Floculación antes del



Proceso de Oxidación Avanzada fueron: 0,024, 0,074, 0,082 y 0,101 min⁻¹, respectivamente.

10.2 Conclusiones de Aplicación

A partir de los resultados y conclusiones obtenidas para los Procesos de Oxidación Avanzada con todas las variables operacionales, se establecen las siguientes conclusiones de aplicación para futuras investigaciones:

- ✓ Cuando se utiliza un pigmento con naturaleza recalcitrante como es Phthalo Blue, el tiempo de reacción necesario para eliminar la mayor concentración de materia orgánica es como mínimo 60 minutos de reacción, lo que hace que se disminuya la energía suministrada al proceso reduciendo así el coste energético.
- ✓ Para operar con los Procesos de Oxidación Avanzada se recomienda no usar una concentración por encima de 1 g/L de H₂O₂, debido a que la toxicidad del influente aumenta a partir de esta concentración, con lo cual para minimizar el efecto tóxico en la ecología del medio habría que ajustar con esta concentración los tiempos de reacción en función del agua residual tratada.
- ✓ Estudio de la aplicación en los Procesos de Oxidación Avanzada de catalizadores como son el Fe²⁺ y TiO₂ y su análisis económico del coste que supone adicionar al agua contaminada un catalizador frente al ahorro del volumen de reactor necesario.
- ✓ El uso de un tratamiento previo como es la Coagulación-Floculación antes de los Procesos de Oxidación Avanzada mejora los rendimientos en eliminación de materia orgánica, debido a la eliminación de turbidez antes de realizar el Proceso de Oxidación Avanzada, evitando así interferencias que impiden trabajar al proceso de manera eficiente, con lo cual para el tratamiento de influentes turbios procedentes de industria textil se recomienda el uso del proceso previo de Coagulación-Floculación.
- ✓ La reducción del tiempo de reacción como consecuencia del empleo de un tratamiento previo al Proceso de Oxidación Avanzada disminuye con la tasa de eliminación de turbidez del coagulante, implicando una disminución de la exposición a la luz UV y del volumen de reactor necesario y, por tanto, un ahorro directo en los costes en el proceso.



- ✓ El uso del modelo cinético de pseudo-primer orden serviría para diseñar el volumen del proceso aplicando el balance de materia correspondiente en función de la concentración de peróxido de hidrógeno utilizada, ya que es el modelo que mejor ha ajustado los datos empíricos y modelados para las distintas tipologías de procesos y de aguas utilizadas; esto sugiere que este modelo podría usarse para el diseño, dimensionamiento y posterior escalado de Procesos de Oxidación Avanzada.



12 Líneas Futuras de Investigación

- ✓ Estudio económico del aumento de gasto del tratamiento previo de Coagulación-Floculación frente al ahorro energético en los Procesos de Oxidación Avanzados.
- ✓ Análisis de la influencia del pH en los Procesos de Oxidación Avanzada con catalizador foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) y Fotocatálisis Heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$).
- ✓ Estudiar la toxicidad de las diferentes concentraciones de H_2O_2 en las muestras de agua real urbana contaminada con mezcla de tinte industrial utilizando un bioensayo Microtox con *Vibrio fischeri*.
- ✓ Estudio de los diferentes Procesos de Oxidación Avanzada en aguas procedentes de otras industrias.
- ✓ Estudio de la combinación de los Procesos de Oxidación Avanzada como pre- y post-tratamiento de procesos biológicos de tratamiento de aguas residuales.



13 BIBLIOGRAFÍA

Aguado Alonso, J. (2012). Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. Editorial Universidad Rey Juan Carlos.

Aguilar, M.I., Sáez, J., Lloréns, M., Soler, A., Ortuño, J.F. (2003). Microscopic observation of particle reduction in slaughterhouse wastewater by coagulation–flocculation using ferric sulphate as coagulant and different coagulant aids. *Water Research*. 37, 2233–2241.

Aguilar, M.I., Sáez, J., Lloréns, M., Soler, A., Ortuño, J.F. (2002). Tratamiento físico-químico de aguas residuales. Coagulación-Floculación. Universidad de Murcia.

Agustina, T.E., Ang, H.M., Vareek, V.K. (2005). A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 6, 264–273

Alaton, I.A., Alcioglu, I.A., Bahnemann, D.W. (2002). Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. *Water Research*. 36, 1143–1154.

Aleboyeh, A., Kasiri, M.B., Aleboyeh, H. (2012). Influence of dyeing auxiliaries on AB74 dye degradation by UV/H₂O₂ process. *Journal of Environmental Management*. 113, 426-431.

Aleboyeh, A., Moussa, Y., Aleboyeh, H. (2005). The effect of operational parameters on UV/H₂O₂ decolourisation of Acid Blue 74. *Dyes and Pigments*. 66, 129-134.

Alinsafi, A., Evenou, F., Abdulkarim, E.M., Pons, M.N., Zahraa, O., Benhammou, A., Yaacoubi, A., Nejmeddine, A. (2007). Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis. *Dyes and Pigments*. 74, 439-445.

Al-Kdasi, A., Idris, A., SAED, K., Teong Guan, C. (2004). Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes–A review. *Global Nest the International Journal*. 6(3), 222-230.



Alnaizy, R., Akgerman, A. (2000). Advanced oxidation of phenolic compounds. *Advances in Environmental Research Journal*. 4, 233–244.

Antoniadis, A., Takavakoglou, V., Zalidis, G., Darakas, E., Poullos, I. (2010). Municipal wastewater treatment by sequential combination of photocatalytic oxidation with constructed wetlands. *Catalysis Today*. 151, 114–118.

APHA, AWWA, WEF (2012). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20th ed. American Public Health Association: Washington, DC.

Arslan, I., Balcioglu, I.A., Bahnemann, D.W. (2000). Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse e.uents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes. *Dyes and Pigments*. 47, 207-218.

Arslan-Alaton, I., Tureli, G., Olmez-Hanci, T. (2009). Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 202, 142–153.

Bali, U., Çatalkayab, E., Sengül, F. (2004). Photodegradation of Reactive Black 5, Direct Red 28 and Direct Yellow 12 using UV, UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/Fe²⁺: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*. B114, 159–166.

Bandala, E.R., Peláez, M.A., García-López, A.J., Salgado, M.J., Moeller, G. (2008). Photocatalytic decolourisation of synthetic and real textile wastewater containing benzidine-based azo dyes. *Chemical Engineering and Processing*. 47, 169–176.

Barbusiński, K. (2005). Toxicity of Industrial Wastewater Treated by Fenton's Reagent. *Polish Journal of Environmental Studies*. 14(1), 11-16.

Bautista, P., Mohedano, A.F., Casas, J.A., Zazo, J.A., Rodriguez, J.J. (2008). Review: An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 83, 1323–1338.

Blanco, J., Torrades, F., De la Varga, M., García-Montaña, J. (2012). Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse. *Desalination*. 286, 394–399.

Blanco, J., Torrades, F., Morón, M., Brouta-Agnés, M., García-Montaña, J. (2014). Photo-Fenton and sequencing batch reactor coupled to photo-Fenton processes for textile wastewater reclamation: Feasibility of reuse in dyeing processes. *Chemical Engineering Journal*. 240, 469–475.

Boduroğlu, G., Kiliç, N.K., Dönmez, G. (2014). Bioremoval of Reactive Blue 220 by *Gonium* sp. biomass. *Environmental Technology*. 35(19), 2410-2415.

Calero, M., Blázquez, G., Martín-Lara, M.A. (2011). Kinetic modelling of the biosorption of lead (II) from aqueous solutions by solid waste resulting from the olive oil production. *Chemical and Engineering Data*. 56, 3053–3060

Cao, W., Mehrvar, M. (2011). Slaughterhouse wastewater treatment by combined anaerobic baffled reactor and UV/H₂O₂ processes. *Chemical Engineering Research and Design*. 89, 1136–1143.

Chan, Y.J., Chong, M.F., Lim Law, C., Hassel, D.G. (2009). A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. *Chemical Engineering Journal*. 155(1-2), 1-18.

Chen, C.Y., Wu, P.S., Chung, Y.C. (2009). Coupled biological and photo-Fenton pretreatment system for the removal of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) from water. *Bioresource Technology*. 100, 4531–4534.

Chin, M.L., Mohamed, A.R., Bhatia, S. (2004). Performance of photocatalytic reactors using immobilized TiO₂ film for the degradation of phenol and methylene blue dye present in water stream. *Chemosphere*. 57, 547-554.

Ching, H.W., Elimelech, M., Hering, J.G. (1994). Dynamics of coagulation of clay particles with aluminum sulfate. *Journal of Environmental Engineering*. 120(1), 169-189.



Choi, J., Jeong, J.-H., Chung, J. (2013). Degradation of acetone and isopropylalcohol in electronic wastewater using Fe- and Al-immobilized catalysts. *Chemical Engineering Journal*. 218, 260-266.

Correia, V.M., Stephenson, T., Judd, S.L. (1994). Characterisation of textile wastewaters-A review. *Environmental Technology*. 15(10), 917-929.

Crespi, M., (1994). Tecnología disponible para disminuir la contaminación de los efluentes textiles. *Revista Química Textil*. 177.

Crittenden, J.C., Hu, S., Hand, D.W., Green, S.A. (1999). A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactor. *Water Research*. 33(10), 2315-2328.

Dae-Hee, A., Won-Seok, C., Tai-II, Y. (1999). Dyestuff wastewater treatment using chemical oxidation, physical adsorption and fixed bed biofilm process. *Process Biochemistry*. 34, 429-439.

Del Moro, G., Mancini, A., Mascolo, G., Di Iaconi, C. (2013). Comparison of UV/H₂O₂ based AOP as an end treatment or integrated with biological degradation for treating landfill leachates. *Chemical Engineering Journal*. 218, 133-137.

Elmorsi, T.M., Riyad, Y.M., Mohamed, Z.H., Abd El Bary, H.M.H. (2010). Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H₂O₂/UV and photo-Fenton treatment. *Journal of Hazardous Materials*. 174, 352-358.

Elyasi, S., Taghipour, F. (2010). Simulation of UV photoreactor for degradation of chemical contaminants: model development and evaluation. *Environmental Science and Technology*. 44, 2056-2063.

Ertugay, N., Acar, F.N. (2013). Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study. *Arabian Journal of Chemistry*.

Fair, M.G., Geyer, J.C., Okum, D.A. (1971). Purificación de aguas y tratamiento y remoción de aguas residuales. Editorial Limusa-Wilwy, S.A., México. Capítulo 30, 375-391. Fatta-Kassinos, D., Vasquez, M.I., Kümmerer, K. (2011). Review: Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis

and advanced oxidation processes—Degradation, elucidation of by products and assessment of their biological potency. *Chemosphere*. 85, 693–709.

Fenton, H.J.H. (1984). Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions*. 65, 899-910.

Fernández-Alba, A.R., Letón García, P., Rosal García, R., Dorado Valiño, M., Villar Fernández, S., Sanz García, J.M. (2006). *Tratamientos Avanzados de Aguas Residuales Industriales (Informe de vigilancia tecnológica)*. Universidad de Alcalá del Círculo de Innovación en Tecnologías Medioambientales y Energía (CITME).

Forgacs, E., Cserhádi, T., Oros, G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International*. 30(7), 953-971.

Fu, L-y., Wen, X-h., Xu, L-j., Qian, Y. (2002). Removal of a copper-phthalocyanine dye from wastewater by acclimated sludge under anaerobic or aerobic conditions. *Process Biochemistry*. 37, 1151–1156.

Fuqua, P.D., Dunn, B., Zink, J.I. (1998). Optical Properties and Dimer Formation in Copper Phthalocyanine-Doped Sol-Gel Matrices. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 11(3), 241-250.

García, J.C., Oliveira, J.L., Silva, A.E.C., Oliveira, C.C., Nozaki, J., de Souza, N.E. (2007). Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalysis reactions involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ systems. *Journal of Hazardous Materials*. 147, 105–110.

García, J.C., Simionato, J.I., Carli da Silva, A.E., Nozaki, J., de Souza Solar, N.E. (2009). Photocatalytic degradation of real textile effluents by associated titanium dioxide and hydrogen peroxide. *Solar Energy*. 83, 316–322.

García-Ochoa, F., Gomez, E. (2009). Bioreactor scale-up and oxygen transfer rate in microbial processes: An overview. *Biotechnology Advances*. 27, 153–176.

Ghasemi, M., Wan Daud, W.R., Rahimnejad, M., Rezayi, M., Fatemi, A., Jafari, Y., Somalu, M.R., Manzour, A. (2013). Copper-phthalocyanine and nickel nanoparticles as

Procesos físico-químicos de Oxidaciones Avanzadas (H₂O₂/UV; Fe²⁺/H₂O₂/UV; TiO₂/H₂O₂/UV) y la mejora con sistema de Coagulación-Floculación previo, en el tratamiento de aguas residuales para la eliminación de colorantes.



novel cathode catalysts in microbial fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1-8.

Gil Rodríguez, M. (1998). Demanda bioquímica de oxígeno de efluentes con productos xenobióticos. *Ingeniería del Agua*. 5 (4), 47-54.

Glaze, W.H., Kwang, J.W., Chapin, D.H. (1987). Chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Science and Technology*. 9 (4), 335–352.

Gómez, M.A, Hontoria, E. (2003). Técnicas analíticas en el control de la ingeniería ambiental. Editorial Universidad de Granada.

Gottlieb, A., Shaw, C., Smith, A., Wheatley, A., Forsythe, S. (2006). The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourisation. *Journal of Biotechnology*. 101, 49-56.

Guida, M., Matteia, M., Della Rocca, C., Melluso, G., Meriç, S. (2007). Optimization of alum-coagulation/flocculation for COD and TSS removal from five municipal wastewater. *Desalination*. 211, 113–127.

Guo, M., Hua, H., Bolton, J.R., El-Din, M.G. (2009). Comparison of low- and medium-pressure ultraviolet lamps: Photoreactivation of *Escherichia coli* and total coliforms in secondary effluents of municipal wastewater treatment plants. *Water Research*. 43, 815–821.

Herrmann, J.-M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*. 53, 115–129.

Ho, Y.S., McKay, G. (1998). Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*. 70, 115-124.

Ho, Y.S., Ng, J.C.Y., Mckay, G. (2000). Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Separation and Purification Technology*. 29(2), 189–232.



Homem V., Santos L. (2011). Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices-A review. *Journal of Environmental Management*. 92, 2304-2347.

Hutchison, P.R., Healy, T.W. (1990). Coagulation and Flocculation-Desetabilizing practices? (With particular reference to metal ion coagulants). *Surface and Colloid Chemistry in Natural Waters and Water Treatment*. 119-134. Editorial Plenum Press. New York.

Islam, M., Orner Faruk, K.M., Billah, S. (2011). Assessment of environmental impacts for textile dyeing industries in Bangladesh. *International Conference on Green Technology and Environmental Conservation, GTEC-2011, Chennai, India*. 6167665, 173-181.

Jancúla, D., Maršalek, B. (2011). The toxicity of phthalocyanines to the aquatic plant *Lemna minor* (duckweed)—Testing of 31 compounds. *Chemosphere*. 88, 962–965.

Ju, L.-K., Chase, G.G. (1992). Improved scale-up strategies of bioreactors. *Bioprocess Engineering*. 8, 49-53.

Junker, B.H. (2004). Scale-Up Methodologies for *Escherichia coli* and Yeast Fermentation Processes. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 97(6), 347–364.

Kajitvichyanukul, P., Suntronvipart, N. (2006). Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method. *Journal of Hazardous Materials*. B138, 384–391.

Kalsoom, U., Ashraf, S.S., Meetani, M.A., Rauf, M.A., Bhatti, H.N. (2012). Degradation and kinetics of H_2O_2 assisted photochemical oxidation of Remazol Turquoise Blue. *Chemical Engineering Journal*. 200–202, 373–379.

Kang, S.-F., Liao, C.-H., Po, S.-T. (2000). Decolorization of textile wastewater by photo-Fenton oxidation technology. *Chemosphere*. 41, 1287-1294.

Karci, A., Arslan-Alaton, I., Olmez-Hanci, T., Bekbolet, M. (2012). Transformation of 2,4-dichlorophenol by $H_2O_2/UV-C$, Fenton and photo-Fenton processes: Oxidation



products and toxicity evolution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 230, 65–73.

Khalid, A., Batool, S., Siddique, M.T., Nazli, A.H., Bibi, R., Mahmood, S., Arshad, M. (2011). Decolorization of Remazol Black-B azo dye in soil by fungi. *Journal of Soil Science and Environmental Management*. 30(1), 1-6.

Kim, J.-K., Choi, K., Cho, I.-H., Son, H.-S., Zoh, K.-D. (2007). Application of a microbial toxicity assay for monitoring treatment effectiveness of pentachlorophenol in water using UV photolysis and TiO₂ photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*. 148, 281–286.

Kralik, P., Kusic, H., Koprivanac, N., Bozic, A.L. (2010). Degradation of chlorinated hydrocarbons by UV/H₂O₂: the application of experimental design and kinetic modelling approach. *Chemical Engineering Journal*. 158, 154–166.

Kumar Verma, A., Roshan Dash, R., Bhunia, P. (2012). A Review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*. 93, 154-168.

Kusic, H., Koprivanac, N., Horvat, S., Bakija, S., Bozi, A.L. (2009). Modelling dye degradation kinetic using dark- and photo-Fenton type processes. *Chemical Engineering Journal*. 155, 144–154.

Lan, B.Y., Nigmatullin, R., Puma, G.L. (2008). Ozonation kinetics of cork-processing water in a bubble column reactor. *Water research*. 42, 2473–2482.

Lapertot, M., Ebrahimi, S., Oller, I., Maldonado, M.I., Gernjak, W., Malato, S., Pulgarín, C. (2008). Evaluating Microtox as a tool for biodegradability assessment of partially treated solutions of pesticides using Fe³⁺ and TiO₂ solar photo-assisted processes. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 69, 546-555.

Lawler, D.F. (1997). Particle size distributions in treatment processes theory and practice. *Water Science and Technology*. 36(4), 15–23.

- Ledakowicz, S., Gonera, M. (1999). Optimisation of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater. *Water Research*. 33(11), 2511-2516.
- Lee, S.-M., Kim, Y.-G., Cho, I.-H. (2007). Treatment of Dyeing Wastewater by $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ Process: Experimental Design Approach for Evaluating Total Organic Carbon (TOC) Removal Efficiency. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*. 40(2), 423-436.
- Leiknes, T. (2009). The effect of coupling coagulation and flocculation with membrane filtration in water treatment: A review. *Journal of Environmental Sciences*. 21, 8-12.
- Lin, S.H., Chen, M.L. (1997). Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse. *Water Research*. 31(4), 868-876.
- Liu, K., Roddick, F.A., Fan, L. (2012). Impact of salinity and pH on the $\text{UVC}/\text{H}_2\text{O}_2$ treatment of reverse osmosis concentrate produced from municipal wastewater reclamation. *Water Research*. 46, 3229-3239.
- Lucas, M.S., Dias, A.A., Sampaio, A., Amaral, C., Peres, J.A. (2007). Degradation of a textile reactive azo dye by a combined chemical/biological process: Fenton's reagent-yeast. *Water Research*. 41, 1103-1109.
- Lucas, M.S., Mosteo, R., Maldonado, M.I., Malato, S., Peres, J.A. (2009a). Solar photochemical treatment of winery wastewater in a CPC reactor. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 57, 11242-11248.
- Lucas, M.S., Peres, J.A. (2006). Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*. 71, 236-244.
- Lucas, M.S., Peres, J.A., Lan, B.Y., Li Puma, G. (2009b). Ozonation kinetics of winery wastewater in a pilot-scale bubble column reactor. *Water Research*. 43, 1523-1532.
- Maezono, T., Tokumura, M., Sekine, M., Kawase, Y. (2011). Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process: Generation and consumption



of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II. *Chemosphere*. 82, 1422–1430

Mahmoodi, N.M., Arami, M., Limaee, N.Y., Tabrizi, N.S. (2005). Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as a photocatalyst. *Chemical Engineering Journal*. 112, 191–196.

Maldonado M.I., Passarinho, I., Oller, I., Gernjak, W., Fernández, P., Blanco, J., Malato, S. (2007). Photocatalytic degradation of EU priority substances: A comparison between TiO₂ and Fenton plus photo-Fenton in a solar pilot plant. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 185, 354–363.

Mantzavinos, D., Psillakis, E. (2004). Review: Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 79, 431–454.

Marañón, E., Castrillón, L., Fernández-Nava, Y., Fernández-Méndez, A., Fernández-Sánchez, A. (2008). Coagulation–flocculation as a pretreatment process at a landfill leachate nitrification–denitrification plant. *Journal of Hazardous Materials*. 156, 538–544.

Martín, M.A., González, I., Berrios, M., Siles, J.A., Martín, A. (2011). Optimization of coagulation–flocculation process for wastewater derived from sauce manufacturing using factorial design of experiments. *Biochemical Engineering Journal*. 172, 771–782.

Martín-Pascual, J. (2014). Tesis Docotoral: Estudio técnico de biorreactores de membrana con lecho móvil aplicados al tratamiento de aguas residuales urbanas. E.S.T.I. Caminos, Canales y Puertos. Universidad de Granada.

McMullan, G., Meehan, G., Conneely, A., Kirby, N., Robinson, T., Nigam, P., Banat, I.M., Marchant, R., Smyth, W.F. (2001). Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 56, 81–87.



- Medana, C., Calza, P., Carbone, F., Pelizzetti, E., Hidaka, H., Baiocchi, C. (2008). Characterization of atenolol transformation products on light-activated TiO₂ surface by high-performance liquid chromatography/high-resolution mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 22, 301–313.
- Méndez-Paz, D., Omil, F., Lema, J.M. (2005). Anaerobic treatment of azo dye Acid Orange 7 under fed-batch and continuous conditions. *Water Research*. 39, 771-778.
- Meriç, S., Selçuk, H., Belgiorno, V. (2005). Acute toxicity removal in textile finishing wastewater by Fenton's oxidation, ozone and coagulation–flocculation processes. *Water Research*. 39, 1147–1153.
- Módenes, A.N., Espinoza-Quiñones, F.R., Borba, F.H., Manenti, D.R. (2012). Performance evaluation of an integrated photo-Fenton–Electrocoagulation process applied to pollutant removal from tannery effluent in batch system. *Chemical Engineering Journal*. 197, 1–9.
- Modirshahla, N., Behnajady, M.A., Ghanbary, F. (2007). Decolorization and mineralization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes and Pigments*. 73, 305-310.
- Moreira, R., Sauer, T.P., Casaril, L., Humeres, L. (2005). Mass transfer and photocatalytic degradation of El'ater dye using TiO₂/UV. *Journal of Applied Electrochemistry*. 35, 821–829.
- Narkis, N., Rebhun, M. (1983). Inhibition of Flocculation processes in systems containing organic matter. *Journal of the Water Pollution Control Federation*. 55(7), 947-955.
- Nemerow, N.L., Dasgupta, A. (1991). *Industrial and hazardous waste treatment*, Editorial Van Nostrand Reinhold. New York. Cap. 11, 141-148.
- Núñez, L., García-Hortal, J.A., Torrades, F. (2006). Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes and Pigments*. 75, 647-652.



Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J.A. (2011). Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A Review. *Science of the Total Environment*. 409, 4141–4166.

Ortega Méndez, J.A., Herrera Melián, J.A., Araña, J., Doña Rodríguez, J.M., González Díaz, O., Pérez Peña, J. (2015). Detoxification of water contaminated with phenol, formaldehyde and phenol-formaldehyde mixtures using a combination of biological treatments and advanced oxidation techniques. *Applied Catalysis B: Environmental*. 163, 63-73.

Papoutsakis, S., Miralles-Cuevas, S., Gondrexon, N., Baup, S., Malato, S., Pulgarin, C. (2015). Coupling between high-frequency ultrasound and solar photo-Fenton at pilot scale for the treatment of organic contaminants: An initial approach. *Ultrasonics Sonochemistry*. 22, 527-534

Parkinson, A., Barry, M.J., Roddick, F.A., Hobday, M.D. (2001). Preliminary toxicity assessment of water after treatment with UV-irradiation and UVC/H₂O₂. *Water Research*. 35(15), 3656–3664.

Pekakis, P.A., Xekoukoulotakis, N.P., Mantzavinos, D. (2006). Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO₂ photocatalysis. *Water Research*. 40, 1276–1286.

Pignatello, J.J., Liu D., Huston P. (1999). Evidence for additional oxidant in the photoassisted fenton reaction. *Environmental Science and Technology*. 33, 1832.

Pignatello, J.J., Oliveros, E., MacKay, A. (2006). Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 36(1), 1-84.

Pitkänen, T., Paakkari, P., Miettinen, I.T., Heinonen-Tanski, H., Paulin, L., Hänninen, M.-L. (2007). Comparison of media for enumeration of coliform bacteria and *Escherichia coli* in non-disinfected water. *Journal of Microbiological Methods*. 68, 522–529.

Poyatos, J.M., Muñio, M.M., Almecija, M.C., Torres, J.C., Hontoria, E., Osorio, F. (2010). Advanced oxidation processes for wastewater treatment: State of the art. *Water Air and Soil Pollution*. 205, 187–204.

Prado, J., Esplugas, S. (1999). Comparison of different AOPs involving Ozone to eliminate atrazine. *Ozone: Science & Engineering*. 21 (1), 39-52.

Prato-Garcia, D., Buitrón, G. (2013). Improvement of the robustness of solar photo-Fenton processes using chemometric techniques for the decolorization of azo dye mixtures. *Journal of Environmental Management*. 131, 66-73.

Prieto, O., Feroso, J., Nuñez, Y., del Valle, J.L., Irusta, R. (2005). Decolouration of textile dyes in wastewaters by photocatalysis with TiO₂. *Solar Energy*. 79, 376–383.

Pulgarin, C., Invernizzi, M., Parra, S., Sarria, V., Polania, R., Péringer, P. (1999). Strategy for the coupling of photochemical and biological flow reactors useful in mineralization of biorecalcitrant industrial pollutants. *Catalysis Today*. 54, 341–352.

Rahman, M.F., Jasim, S.Y., Yanful, E.K., Ndongue, S., Borikar, D. (2010). Advanced Oxidation Treatment of Drinking Water: Part II: Turbidity, Particles and Organics Removal from Lake Huron Water. *Ozone: Science & Engineering*. 32, 295–304.

Rajeshwar, K., Osugi, M.E., Chanmanee, W., Chenthamarakshan, C.R., Zaroni, M.V.B., Kajitvichyanukul, P., Krishnan-Ayer, R. (2008). Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry*. 9, 171-192.

Riga, A., Soutsas, K., Ntampeglitisa, K., Karayannisa, V., Papapolymerou, G. (2007). Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion H-exl dyes. Comparison of H₂O₂/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO₂/UV and TiO₂/UV/H₂O₂ processes. *Desalination*. 211, 72–86.

Rincón, A.G., Pulgarin, C. (2005). Use of coaxial photocatalytic reactor (CAPHORE) in the TiO₂ photo-assisted treatment of mixed *E. coli* and *Bacillus* sp. and bacterial community present in wastewater. *Catalysis Today*. 101, 331-344.



Rismayani, S., Fukushima, M., Ichikawa, H., Tatsumi, K. (2004). Decolourisation of orange II by catalytic oxidation using iron (III) phthalocyanine-tetrasulphonic acid. *Journal of Hazardous Materials*. B114, 175–181.

Rizzo, L. (2011). Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. *Water Research*. 45, 4311-4340.

Rodrigues, A.C., Boroski, M., Sueme Shimada, N., Garcia, J.C., Nozakim, J., Hioka, N. (2008). Treatment of paper pulp and paper mill wastewater by coagulation–flocculation followed by heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 194, 1–10.

Rodrigues, C.S.D., Madeira, L.M., Boaventura, R.A.R. (2013). Treatment of textile dye wastewaters using ferrous sulphate in a chemical coagulation/flocculation process. *Environmental Technology*. 34(6), 719–729.

Rodriguez, M., Sarria, V., Esplugas, S., Pulgarin, C. (2002). Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 151, 129–135.

Rodriguez, S., Santos, A., Romero, A. (2011). Effectiveness of AOP's on abatement of emerging pollutants and their oxidation intermediates: Nicotine removal with Fenton's Reagent. *Desalination*. 280, 108–113.

Rossini, M., Garcia Garrido, J., Galluzz, M. (1999). Optimization of the coagulation-flocculation treatment: influence of rapid mix parameters. *Water Research*. 33(8), 1817-1826.

Rubio, D., Nebot, E., Casanueva, J.F., Pulgarin, C. (2013). Comparative effect of simulated solar light, UV, UV/H₂O₂ and photo-Fenton treatment (UV-Vis/H₂O₂/Fe²⁺,³⁺) in the *Escherichia coli* inactivation in artificial seawater. *Water Research*. 47, 6367-6379.



- Saien, J., Soleymani, A.R. (2012). Feasibility of using a slurry falling film photoreactor for individual and hybridized AOPs. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 18, 1683–1688.
- Sakkas, V.A., Calza, P., Medana, C., Villioti, A.E., Baiocchi, C., Pelizzetti, E., Albanis, T. (2009). Semiconductor mediated photocatalytic transformation study of the pharmaceutical agent salbutamol using TiO_2 suspensions. *Proceedings of the 11th International Conference on Environmental Science and Technology A*. 1232-1238.
- Santos, A., Ystos, P., Rodríguez, S., Romero, A. (2010). Mineralisation lumping kinetic model for abatement of organic pollutants using Fenton's reagent. *Catalysis Today*. 151, 89–93.
- Saritha, P., Aparna, C., Himabindu, V., Anjaneyulu, Y. (2007). Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2 nitrophenol. *Journal of Hazardous Materials*. 49(3), 609–614.
- Sarria, V., Parra, S., Adler, N., Péringer, P., Benitez, N., Pulgarin, C. (2002). Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. *Catalysis Today*. 76, 301–315.
- Savin, I.-I., Butnaru, R. (2008). Wastewater characteristics in textile finishing mills. *Environmental Engineering and Management Journal*. 7(6), 859-864.
- Schrank, S.G., Ribeiro dos Santos, J.N., Santos Souza, D., Santos Souza, E.E. (2007). Decolourisation effects of Vat Green 01 textile dye and textile wastewater using $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 186, 125–129.
- Scott J.P., Ollis D.F. (1995). Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: Review and recommendations. *Environmental Progress* 14, 88-103.
- Selcuk, H. (2005). Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes. *Dyes and Pigments*. 64, 217-222.



Semerjian, L., Ayoub, G.M. (2003). High-pH–magnesium coagulation–flocculation in wastewater treatment. *Advances in Environmental Research*. 7, 389–403.

Sena, S., Demirer, G.N. (2003). Anaerobic treatment of real textile wastewater with a fluidized bedreactor. *Water Research*. 37, 1868–1878.

Shu, H.-Y., Chang, M.-C. (2005). Decolorization and mineralization of a phthalocyanine dye C.I. Direct Blue 199 using UV/H₂O₂ process. *Journal of Hazardous Materials*. B125, 96–101.

Shu, H.Y., Chang, M.C., Fan, H.J. (2005). Effects of gap size and UV dosage on decolorization of C.I. Acid Blue 113 wastewater in the UV/H₂O₂ process. *Journal of Hazardous Materials*. B118, 205–211.

Sillanpää, M.E.T., Kurniawan, T.A., Lo, W.-h. (2011). Review: Degradation of chelating agents in aqueous solution using advanced oxidation process (AOP). *Chemosphere*. 83, 1443–1460.

Silva, M.C., Duarte Corrêa, A., Sousa Pessoa Amorim, M.T., Parpotc, P., Arriel Torres, J., Batista Chagas, P.M. (2012). Decolourisation of the phthalocyanine dye reactive blue 21 by turnip peroxidase and assessment of its oxidation products. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. 77, 9–14.

Sivakumar, S., Selvaraj, A., Ramasamy, A.K., Balasubramanian, V. (2013). Enhanced Photocatalytic Degradation of Reactive Dyes over FeTiO₃/TiO₂ Heterojunction in the Presence of H₂O₂. *Water Air and Soil Pollution*. 224,1529.

Sörensen, J., Larsson, S.G. (1992). Particle separation in wastewater treatment. *Chemical of Water and Wastewater Treatment II. Proceedings of the Fifth Gothenburg Symposium, Nice, France*. 181–190.

Stephenson, R.J., Duff, S.J.B. (1996). Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent-I Removal of carbon, colour and turbidity. *Water Research*. 30(4), 781-792.



- Sun, Y., Pignatello, J.J. (1993). Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. *Environmental Science & Technology*. 27, 304-310.
- Tang, C., Chen, V. (2004). The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO_2/UV in an annular photoreactor. *Water Research*. 38, 2775-2781.
- Tantak, N.P., Chaudhari, S. (2006). Degradation of azo dyes by sequential Fenton's oxidation and aerobic biological treatment. *Journal of hazardous Materials*. B136, 698-705
- Taylor, R.W., Hassan, K., Mehadi, A.A, Shuford, J.W. (1995). Kinetics of zinc sorption by soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 20(11-12), 1764-1771.
- Tekin, H., Bilkay, O., Ataberk, S.S., Balta, T.H., Haluk Ceribasi, I., Dilek Sanin, F., Dilek, F.B., Yetis, U. (2006). Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 136(2), 258-265.
- Tezcanli-Guyer, G., Ince, N.H. (2003). Degradation and toxicity reduction of textile dyestuff by ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*. 10, 235–240.
- Torres-Palma, R.A., Nieto, J.I., Combet, E., Pétrier, C., Pulgarin, C. (2010). An innovative ultrasound, Fe^{2+} and TiO_2 photoassisted process for bisphenol a mineralization. *Water Research*. 44, 2245–2252.
- Trinh, T.K., Kang, L.S. (2011). Response surface methodological approach to optimize the coagulation–flocculation process in drinking water treatment. *Chemical Engineering Research and Design*. 89, 1126–1135.
- Üstün, G.E., Solmaz, S.K.A., Çiner, F., Başkaya, H.S. (2011). Tertiary treatment of a secondary effluent by the coupling of coagulation–flocculation–disinfection for irrigation reuse. *Desalination*. 277, 207–212.
- Vajnhandl, S., Le Marechal, A.M. (2007). Case study of the sonochemical decolouration of textileazo dye Reactive Black 5. *Journal of Hazardous Materials*. 141, 329–335.



- Van Benschoten, J.E., Edzwald, J.K. (1990). Chemical aspects of Coagulation using aluminium salts-I. Hydrolytic reactions of alum and polyaluminum chloride. *Water Research*. 24(12), 1519-1526.
- Vedrenne, M., Vasquez-Medrano, R., Prato-Garcia, D., Frontana-Uribe, B.A., Ibanez, J.G. (2012). Characterization and detoxification of a mature landfill leachate using a combined coagulation–flocculation/photo-Fenton treatment. *Journal of Hazardous Materials*. 205–206, 208– 215.
- Velegraki, T., Poullos, I., Charalabaki, M., Kalogerakis, N., Samaras, P., Mantzavinos, D. (2006). Photocatalytic and sonolytic oxidation of acid orange 7 in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*. 62, 159–168.
- Wang, C., Yediler, A., Lienert, D., Wang, Z., Kettrup, A. (2002). Toxicity evaluation of reactive dyestuffs, auxiliaries and selected effluents in textile finishing industry to luminescent bacteria *Vibrio fischeri*. *Chemosphere*. 46, 339-344.
- Weisburger, J.H. (2002). Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health. *Mutation Research*. (506–507), 9–20.
- Wenzel, A., Gahr, A., Niessner, R. (1999). TOC-removal and degradation of pollutants in leachate using a thin-film photoreactor. *Water Research*. 33(4), 937-946.
- World Water Assessment Programme (WWAP), *Water for People, Water for Life– UN Report on the Development of Water Resources in the World*, UNESCO, France, 2003.
- Yonar, T., Kestioglu, K., Azbar, N. (2006). Treatability studies on domestic wastewater using UV/H₂O₂ process. *Applied Catalysis B: Environmental*. 67, 223–228.
- Yu, R.-F., Lin, C.-H., Chen, H.-W., Cheng, W.-P., Kao, M.-C. (2013). Possible control approaches of the Electro-Fenton process for textile wastewater treatment using on-line monitoring of DO and ORP. *Chemical Engineering Journal*. 218, 341–349.
- Zayas Pérez, T., Geissler, G., Hernandez, F. (2007). Chemical oxygen demand reduction in coffee wastewater through chemical flocculation and advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Sciences*. 19, 300–305.



Zhang, Q., Li, C., Li, T. (2013). Rapid photocatalytic decolorization of methylene blue using high photon flux UV/TiO₂/H₂O₂ process. *Chemical Engineering Journal*. 217, 407–413.

Zuorro, A., Fidaleo, M., Lavecchia, R. (2013). Response surface methodology (RSM) analysis of photodegradation of sulfonated diazo dye Reactive Green 19 by UV/H₂O₂ process. *Journal of Environmental Management*. 127, 28-35.



ugr

Universidad
de Granada

14 APORTACIONES CIENTÍFICAS

14.1 Artículos de Investigación

14.1.1 Artículos de Investigación Derivados de la Presente Tesis

- ✓ C. López-López, J. Martín-Pascual, M.V. Martínez-Toledo, J. Gonzalez-López, E. Hontoria, J.M. Poyatos. (2013). Effect of the operative variables on the treatment of wastewater polluted with phthalo blue by H_2O_2/UV process. *Water, Air and Soil Pollution*. 224 (9), 1-9.
- ✓ C. López-López, J. Purswani, J. Martín-Pascual, M.V. Martínez-Toledo, M.M. Muñio, J.M. Poyatos. (2014). Toxic effect of H_2O_2 in H_2O_2/UV , photo-Fenton and Heterogeneous Photocatalysis ($TiO_2/H_2O_2/UV$) systems to treat textile wastewater. *Desalination and Water Treatment*. Article in Press.
- ✓ C. López-López, J. Martín-Pascual, M.V. Martínez-Toledo, M.M. Muñio, E. Hontoria, J.M.Poyatos. (2015). Kinetic modelling of the TOC removal by H_2O_2/UV , photo-Fenton and Heterogeneous Photocatalysis processes of the treatment of wastewater polluted. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 91, 57-66.
- ✓ C. López.López, J. Martín Pascual, J.C. Leyva-Díaz, M.V. Martínez-Toledo, M.M. Muñio, J.M. Poyatos. (2015). Combined treatment of textile wastewater by coagulation-flocculation and advanced oxidation processes. *Desalination and Wastewater Treatment*.

14.1.2 Publicación y Colaboraciones en otras Líneas de Investigación

- ✓ C. López-López, J. Martín-Pacual, A. González-Martínez, K. Calderón-Alvarado, E. Hontoria, J.M. Poyatos. (2012). Influence of filling ratio and carrier type in a moving bed biofilm reactor with pretreatment of electrocoagulation in wastewater treatment. *Journal of Environmental Science and Health. Part A: Toxic Hazardous Substances and Environmental Engineering*. 47 (12), 1759-1767.
- ✓ C. Cortés-Lorenzo, M. Rodríguez Díaz, C. López-López, M.B. Rodelas, J. González-López. (2012). Effect of salinity of enzymatic activities is a

Procesos físico-químicos de Oxidaciones Avanzadas (H_2O_2/UV ; $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$; $TiO_2/H_2O_2/UV$) y la mejora con sistema de Coagulación-Floculación previo, en el tratamiento de aguas residuales para la eliminación de colorantes.

- submerged fixed bed biofilm reactor for municipal sewage treatment. *Bioresource Technology*. 121, 312-319.
- ✓ J. Martín-Pascual, C. López-López, J. González-López, E. Hontoria, J.M. Poyatos. (2012). Comparative kinetic study of carrier type in a moving bed System applied to organic matter removal in urban wastewater treatment. *Water, Air and Soil Pollution*. 223 (4), 1699-1712.
 - ✓ J. Martín-Pascual, P. Reboleiro-Rivas, C. López-López, J. González-López, E. Hontoria, J.M. Poyatos. (2014). Influence of hydraulic retention time on heterotrophic biomass in a wastewater moving bed membrane bioreactor treatment plant. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 11 (5), 1446-1458.
 - ✓ J. Martín-Pascual, P. Reboleiro-Rivas, C. López-López, J.C. Leyva-Díaz, M. Jover, M. Muñio, J. González-López, y J.M. Poyatos. (2015). Effect of the filling ratio, MLSS, hydraulic retention time and temperature on the behavior of the hybrid biomass in a hybrid moving bed membrane bioreactor plant to treat urban wastewater. *Journal of Environmental Engineering*. 141(7), 04015007.
 - ✓ J. Martín-Pascual, J.C. Leyva-Díaz, C. López-López, M.M. Muñio, E. Hontoria & J.M. Poyatos. (2015). Effects of temperature on the permeability and critical flux of the membrane in a moving bed membrane bioreactor. *Desalination and Water Treatment*. 53 (13), 3439-3448.
 - ✓ J.C. Leyva-Díaz, C. López-López, J. Martín-Pascual, M.M. Muñio, J.M. Poyatos. (2015). Kinetic study of the combined processes of a membrane bioreactor and a hybrid moving bed biofilm reactor-membrane bioreactor with advanced oxidation processes as a post-treatment stage for wastewater treatment. *Chemical Engineering and Processing*. 91, 57-66.

14.2 Contribuciones a Congresos

- ✓ C. López-López, J. Martín-Pascual, F. Osorio-Robles, A. González-Martínez, E. Hontoria, J.M. Poyatos. (2011). Analysis of the influence of the concentration and type of carrier in moving bed biofilm reactor (MBBR) with pre-electro-coagulation treatment of urban wastewater. 12th Mediterranean Congress of Chemical Engineering.



- ✓ J. Martín-Pascual, C. López-López, F.A. Rodríguez, J. Gonzalez-López, E. Hontoria, J.M. Poyatos. (2011). Hybrid system treatment between moving bed biofilm reactor and membrane bioreactor to remove organic matter of urban wastewater. 12th Mediterranean Congress of Chemical Engineering.

