



Universidad de Cantabria

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de
Telecomunicaciones

Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica

**Nuevas tecnologías en la regeneración de
aguas basadas en la eliminación
electroquímica de contaminantes**

**(Electrochemical treatment based water
reclamation technologies)**

Memoria de Tesis Doctoral presentada para optar al título de
Doctora por la Universidad de Cantabria en el Programa de
Doctorado en Ingeniería Química y de Procesos

Programa de Doctorado en Ingeniería Química y de Procesos (P.O.P en
Ingeniería Química y de Procesos, BOE núm. 165, de 9 de julio de 2008.
RUCT: 4000530) con Mención hacia la Excelencia (BOE núm. 253, de 20 de
Octubre de 2011. Referencia: MEE2011-0031)

Directoras de Tesis:

Prof. Dra. Inmaculada Ortiz Uribe

Prof. Dra. Ane Miren Urutiaga Mendía

Gema Pérez García
Santander, Octubre, 2012

Agradecimientos



Llegado este punto creo que es un buen momento para detenerme un instante y agradecer a todas las personas que han formado parte de este viaje que llega ahora a su destino.

En primer lugar me gustaría dar las gracias a mis tutoras Inmaculada Ortiz y Ane Urtiaga, por darme la oportunidad de introducirme en el mundo de la investigación y estar ahí en todo momento dando forma a este trabajo. Gracias por todo el tiempo que me habéis dedicado y por todo lo que he aprendido a vuestro lado.

Gracias al personal del Departamento, Pili, Inma, Elena, Félix, Rafa, Beatriz y Oscar, por estar siempre dispuestos a facilitar el trabajo diario. Sr. Gómez prepárate para ser el primero a quién medir la tensión.

A mis compañeros de laboratorio por estar siempre dispuestos a echarme una mano. Gracias a Esther y Rosa por ser mi pequeña familia del 530. Elia, Antía, qué os voy a decir, sin vosotras esto no sería lo mismo. Cris, Noe, Montse, Izarra, Keko, David, Karima, Raquel, Axel, Virginia, Jorge, Marcos, Javi, Juan, Vanesa, Rubén, gracias por los momentos vividos durante estos años en este nuestro departamento. Hay “grandes momentos y desvaríos” que no podré olvidar nunca.

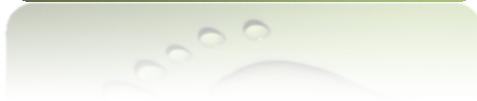
Gracias a mis amigos por los inmejorables ratos pasados con vosotros. Bea, Elia, Cris, María, Victoria, Emilio, Dimas, Oscar, Javi, Elena, Carlos, Rebeca, Jagoba, Perojo, espero que sigamos celebrando muchos 27 J y muchas Comidas Tradicionales en San Felices. Chemicals, nos esperan muchas actas de reunión y muchos comentarios en Niñuca’s general interest. Ana y Marta, aunque no nos vemos todo lo que debiéramos es muy fácil contar con vosotras. Gracias a todos por estar siempre ahí.

Por último me gustaría dar las gracias a las personas más importantes de mi vida, mi familia. A mis padres, Facundo y Rosi, los mejores padres que se pueden tener, gracias porque cada día me demostráis que vivís por y para vuestros

hijos. A mi hermano Javi, por ponerme los pies en la Tierra cada vez que me hace falta, ya iremos gestionando lo de la "tutela". A Jose Daniel, Jaime, Tere y Dani por estar siempre pendientes de mi.

A todos MUCHAS GRACIAS!!

Índice



Resumen	1
1. Introducción	9
1.1 Reutilización de aguas regeneradas como fuente de suministro para mitigar los problemas de escasez.	11
1.2 Necesidad de desarrollo de procesos avanzados de tratamiento en la obtención de agua regenerada. Procesos de Oxidación Avanzada (POAs).	22
1.3 Tratamiento Electroquímico.	27
1.4 Referencias	38
2. Objetivos	43
2.1 Objetivos Generales	45
2.2 Objetivos Específicos	45
2.2.1 Eliminación de compuestos de nitrógeno en aguas contaminadas.	45
2.2.2 Tratamiento terciario de un efluente de una EDAR mediante un proceso integrado de UF/OI/Electro-oxidación.....	46
2.2.3 Desinfección de efluentes secundarios	47
3. Materiales y Métodos	49
3.1 Sistemas de electro-oxidación a escala de laboratorio.	53
3.2 Desarrollo de un experimento	57
3.3 Métodos Analíticos	57
4. Resultados	85
4.1 Eliminación electroquímica de compuestos de nitrógeno en aguas contaminadas.	88
4.1.1 Estudio cinético de la eliminación de nitrato y nitrito.....	90

4.1.2 Estudio cinético de la eliminación de amonio	104
4.2 Tratamiento Terciario de un efluente de una EDAR mediante un proceso integrado de UF/OI/Electro-oxidación.	129
4.2.1 Tratamientos físicos para la eliminación de microcontaminantes.	133
4.2.2 Tratamientos químicos. Tratamiento del concentrado de la OI....	154
4.3 Desinfección de efluentes secundarios.....	179
4.3.2 Influencia de la concentración inicial de cloruro	190
4.4 Referencias	195
5. Conclusiones	209
<hr/>	
5.1 Eliminación de compuestos de nitrógeno en aguas contaminadas ..	212
5.2 Tratamiento terciario de un efluente de una EDAR mediante un proceso integrado de UF/OI/Electro-oxidación	215
5.3 Desinfección de efluentes secundarios.....	216
Anexos	219
<hr/>	
Difusión de resultados	221

Resumen



Esta tesis doctoral, orientada a la investigación y desarrollo de procesos de oxidación avanzada en el campo del tratamiento de aguas, ha sido realizada en el grupo de investigación Procesos Avanzados de Separación (PAS) en el Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica de la Universidad de Cantabria (UC), en el marco de los proyectos: *Viabilidad técnico económica de la reutilización industrial de aguas depuradas. Aplicación a Cantabria del programa Consolider-Ingenio sobre reutilización de aguas residuales (PGT37/2006)*; *Optimización de procesos innovadores en reutilización de aguas depuradas para uso industrial (062/SGTB/2007/3.1.)*; *Transferencia de resultados de investigación al tratamiento de lixiviados de vertedero de R.S.U. mediante oxidación avanzada (PET2005-0169)* y *Tratamiento y reutilización de aguas residuales para un gestión sostenible (CSD2006-00044)*.

Ante el inminente problema de escasez de agua, surge la necesidad de buscar nuevas fuentes de suministro. La reutilización de aguas depuradas se presenta como una alternativa de gran potencial e interés en diversos sectores. Por norma general, los tratamientos convencionales llevados a cabo en una EDAR no son suficientes para la obtención de agua regenerada, lo que implica la necesidad de desarrollar nuevos procesos que permitan mejorar la calidad de los efluentes de las EDARs cumpliendo con los requisitos establecidos en la legislación relativa a la reutilización de agua regenerada. Los procesos de oxidación avanzada (POAs) aparecen como una opción de tratamiento que permite mejorar la calidad de los efluentes. Entre los posibles POAs aplicables para la obtención de agua regenerada, en esta tesis se ha seleccionado el tratamiento electroquímico.

El objetivo principal de esta tesis consiste en avanzar el conocimiento de los fundamentos y aplicaciones al tratamiento de aguas de la tecnología de oxidación electroquímica con electrodos de diamante dopado con boro (DDB) debido a las excepcionales características que presentan.

De entre las múltiples aplicaciones que puede tener esta tecnología, en esta tesis se han seleccionado 3:

- Eliminación de compuestos de nitrógeno en aguas contaminadas.
- Tratamiento de concentrados de osmosis inversa. Eliminación de contaminantes mayoritarios (materia orgánica y nitrógeno amoniacal) y contaminantes minoritarios (micro-contaminantes).
- Desinfección de efluentes secundarios de EDARs.

El estudio de eliminación de compuestos de nitrógeno se ha dividido en dos grandes apartados: i) estudio cinético de la eliminación de nitrato y nitrito e, ii) estudio cinético de la eliminación de amonio. En el primer apartado se ha investigado el comportamiento cinético de disoluciones acuosas que contienen NaNO_3 ó NaNO_2 utilizando NaCl como electrolito en un rango de concentraciones entre 0 y 1000 mg/L, operando a una densidad de corriente, J de 400 A/m². Durante el tiempo de operación se analizó experimentalmente el cambio en la concentración de nitrito, nitrato, amonio, cloraminas e iones clorados. Se observa que en ausencia de cloruro las reacciones de oxidación tienen lugar de forma más rápida que las de reducción, produciéndose un aumento de la velocidad de oxidación al ir aumentando la concentración de electrolito. Donde se ha observado mayor influencia de la concentración de NaCl es en la velocidad de oxidación de nitrito y de amoniacal. En el caso del nitrato, en primer lugar la concentración de NaCl ejerce una influencia negativa, posteriormente explicada a través de la presencia simultánea de iones nitrito en el medio de reacción, que son capaces de oxidarse a nitrato de forma prácticamente instantánea, produciendo un aumento en la concentración de nitrato. Por otra parte, se ha propuesto un mecanismo de reacción, realizando un ajuste a ecuaciones de pseudo-primer orden y obteniendo los valores de las constantes cinéticas implicadas.

En el estudio cinético de eliminación de amonio se ha investigado la formación de los sub-productos de oxidación durante la eliminación electroquímica de amonio de aguas residuales que contienen cloruro. Inicialmente se estudió la influencia de la concentración inicial de cloruro en disoluciones sintéticas con distintas concentraciones de amonio para posteriormente llevar a cabo los ensayos con lixiviados de vertedero. Se analizaron dos niveles de concentración inicial de cloruro: i) 0-2000 mg/L e ii) 5000-20000 mg/L. La eliminación de amonio, tiene lugar principalmente a través del mecanismo de oxidación indirecta dando lugar a la formación de nitrógeno gas y nitrato como principales productos de oxidación, detectándose un aumento en la velocidad de oxidación del amonio, y en la formación de nitrógeno gas a medida que aumenta la concentración inicial de cloruro. Sin embargo, durante el proceso también tiene lugar la oxidación del cloruro dando lugar a la formación de cloro libre, responsable de la oxidación del amonio, pero también a la formación de otros productos no deseados como por ejemplo cloraminas, clorato y perclorato. Las cloraminas aparecen durante el tratamiento, pero alcanzan un máximo para a continuación comenzar a desaparecer, siendo totalmente eliminadas para las concentraciones más altas de cloruro aplicadas. Respecto a la formación de clorato y perclorato se observan dos comportamientos distintos para los dos niveles de concentración inicial de cloruro aplicados. Para bajas concentraciones iniciales de cloruro, el clorato presenta un comportamiento propio de un producto intermedio dando lugar a la formación de perclorato, sin embargo para altas concentraciones iniciales de cloruro la formación de clorato se ve ralentizada, lo que provoca que no se detecte perclorato durante el tiempo experimental.

La siguiente aplicación de la tecnología de electro-oxidación estudiada en esta tesis se centra en el tratamiento de concentrados de osmosis inversa. En este caso concreto se tratan concentrados procedentes del tratamiento terciario de un efluente secundario de una EDAR. Se realiza un estudio de influencia de la densidad de corriente aplicada, J (20-200 A/m²) analizándose los cambios

producidos en la concentración de DQO, amonio, así como de distintos iones implicados en el proceso durante el tiempo de oxidación. Además se evalúa la presencia de microcontaminantes (productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, estimulantes, etc.) tanto en el influente y efluente de la EDAR como en las distintas etapas del tratamiento terciario, observándose la necesidad de un tratamiento terciario para la eliminación de este tipo de compuestos, ya que los tratamientos convencionales llevados a cabo en las EDARs no resultan suficientes para eliminarlos, convirtiendo las EDARs en puntos de acumulación de este tipo de compuestos. Por esta razón, en este trabajo se ha seleccionado un grupo de 12 contaminantes emergentes, los encontrados en mayor concentración, con el objetivo de evaluar su eliminación durante las distintas etapas de un tratamiento terciario planteado para la obtención de un agua regenerada a partir del efluente secundario de una EDAR, observándose unos elevados porcentajes de eliminación de este tipo compuestos durante la etapa de OI. De los 12 compuestos analizados en las etapas del tratamiento terciario, se han seleccionado 10 con el objetivo de estudiar la viabilidad de aplicación de la tecnología de electro-oxidación con electrodos de DDB para su eliminación en la corriente de concentrado generada durante la etapa de OI, observándose que en el rango entre 20-100 A/m², la densidad de corriente aplicada no ejerce influencia en la eliminación de los mismos, seguramente debido a la resistencia ejercida por la transferencia de materia de los contaminantes hasta la superficie anódica dadas las bajas concentraciones en la que se encuentran en el medio. Las velocidades de eliminación obtenidas para estos compuestos se ajustan a expresiones cinéticas de primer orden, calculándose las constantes cinéticas para la oxidación de cada uno de ellos. Finalmente se ha analizado la formación de THMs, concluyéndose que tras la selección de las condiciones de operación apropiadas las concentraciones de THMs alcanzadas son inferiores a los límites establecidos para agua potable tanto por la legislación europea como por la americana.

Por último se ha realizado el estudio de aplicación de la tecnología de electro-oxidación a la desinfección del efluente secundario de una EDAR, utilizando como parámetro indicador de desinfección la concentración de *E.coli*. Este estudio se llevó a cabo in-situ en una EDAR, y se trabajó con el efluente secundario de la misma, por lo que la concentración inicial de *E.coli* varió de unos experimentos a otros en el rango entre $1.3 \cdot 10^4 - 5.2 \cdot 10^5$ ufc/100 mL. En este caso, se estudió la influencia de dos variables de operación en la velocidad de inactivación de *E.coli*: i) densidad de corriente aplicada, J e ii) concentración inicial de cloruro. La densidad de corriente aplicada varía entre 40 y 120 mA/cm², presentando una cinética de primer orden y una dependencia lineal entre la constante cinética aparente y la densidad de corriente aplicada. La concentración inicial de cloruro, a una J fijada de 80 mA/cm², varía entre 60 y 1050 mg/L mostrando igualmente que un aumento en el contenido inicial de cloruro favorece la cinética de inactivación de *E.coli*, siendo este último parámetro especialmente importante en las zonas costeras, como ocurre en el caso de estudio tratado en esta tesis. Igual que durante el tratamiento de concentrados de osmosis inversa, en este caso se analiza la formación de THMs, observándose de nuevo que se mantienen por debajo de los límites establecidos por la legislación de agua potable, lo que permite establecer que la formación de productos de desinfección, no es una desventaja en la aplicación de la tecnología de electro-oxidación en los campos estudiados.

En definitiva se puede decir que este trabajo contribuye al conocimiento de la aplicación de la tecnología de electro-oxidación sobre ánodos de diamante dopado con boro como una tecnología ambiental para hacer frente a la eliminación de un amplio rango de contaminantes registrando las condiciones más favorables para minimizar la producción de productos no deseados.

1. Introducción



1.1 Reutilización de aguas regeneradas como fuente de suministro para mitigar los problemas de escasez.

La protección y conservación de los recursos naturales constituye hoy día una de las principales preocupaciones sociales. Entre los diferentes recursos naturales, el agua, indispensable para la vida humana y el medio ambiente, juega un papel fundamental. Factores como el alto crecimiento económico y el aumento de la población mundial, así como un uso inadecuado del mismo han sido esenciales en la reducción del agua disponible, haciendo que en muchos países los recursos disponibles de agua dulce están ya comprometidos y en algunos casos sobre-comprometidos. Por ello para evitar una crisis en torno a la disponibilidad de agua se ha de tomar conciencia de la situación y hacer un uso más eficiente de los recursos, realizando una gestión eficaz de la oferta y la demanda, contaminando menos y reduciendo los impactos ambientales de la creciente población [1].

Considerando lo vital que es el agua para las actividades económicas, los riesgos de escasez de agua tienen mucha importancia estratégica en los negocios. En la mayoría de los países el agua es una propiedad nacional y es el estado el encargado de garantizar las fuentes de agua. En tiempos de sequía, los gobiernos designan el uso doméstico como el prioritario, seguido generalmente por la agricultura, relacionado con su importancia para garantizar el suministro de comida, siendo la industria la última prioridad, lo que aumenta el riesgo de negocio para compañías que operan en áreas con escasez de agua. Ante tal situación, preparar e implementar programas de reutilización de agua es una estrategia de desarrollo económico.

A nivel mundial las fuentes naturales de agua dulce se estiman en 35 millones de Km³ (2,5 % del total del agua) repartidos de la siguiente forma [2]:

- 1 % en lagos, pantanos y ríos.
- 30 % es agua subterránea.
- 69 % está en forma de hielo en los glaciares y zonas polares.

En la actualidad se estima que alrededor de 700 millones de personas (casi el 11 % de la población mundial) vive con menos de 1.000 m³/año, y con el ritmo de crecimiento actual se estima que ese porcentaje aumente hasta un 38 % para el año 2025 y que se extienda a la mitad de la población para el año 2050 [1]. Esta situación constituye un gran reto para investigadores y profesionales, quienes deben dirigir sus esfuerzos hacia la búsqueda de soluciones que mitiguen la escasez de agua. En este contexto, la reutilización de aguas depuradas aparece como una potencial fuente de agua de gran interés para muchos sectores sobre todo en países donde existen importantes carencias de este recurso natural.

Son muchos los beneficios asociados a la reutilización planificada de aguas regeneradas, entre los que se pueden destacar los siguientes [3]:

- Permite la transformación de algo que potencialmente puede dañar el medioambiente, en algo que contribuye a su mejora.
- Aunque no se contemple su uso como agua potable, su utilización en otros usos contribuye a aumentar el porcentaje de agua natural disponible para usos potables.
- Supone una disminución en los costes de tratamiento y de vertido del agua depurada. Es una solución económicamente atractiva cuando hay costes asociados al vertido del agua residual (canon de vertido).
- Supone una reducción del aporte de contaminantes a los cursos naturales de agua.
- Es una solución local a problemas de escasez de agua, especialmente cuando hay factores que complican la extracción de recursos hídricos de otras zonas.
- Está disponible allí donde se concentra la población y su cantidad crece de forma proporcional a la cantidad de agua residual que genera la población.

- Garantiza una mayor fiabilidad y regularidad del caudal de agua disponible, ya que la fuente de agua residual está siempre disponible, independientemente de las condiciones climáticas, debido a que por consideraciones sanitarias y sociopolíticas se tiende a asegurar el suministro urbano con prioridad sobre cualquier otro.

En definitiva, la reutilización del agua regenerada ofrece una garantía de suministro superior a la de las fuentes convencionales, asegurando la disponibilidad de caudal especialmente durante la temporada estival.

En cuanto a las opciones existentes para la utilización del agua regenerada, la agricultura aparece como la opción más importante en términos de volumen, sencillamente por ser la actividad que presenta mayor demanda de agua tanto en España como a nivel mundial, como puede verse en la Figura 1.1, donde se presenta el consumo anual de agua por sectores en ambos casos [4]. Además se espera un aumento del uso del agua regenerada en este sector, ya que la reutilización de aguas en la agricultura solamente representa un 1% del volumen total del agua demandado. De hecho, el riego aparece como la primera opción de reutilización conocida, siendo también la primera en ser considerada por las guías de la Organización Mundial de la Salud (OMS) (reutilización de aguas para el riego en la agricultura) publicadas en 1989 [5], aunque no ejercieron tanta influencia en la sociedad como las publicadas para agua potable.

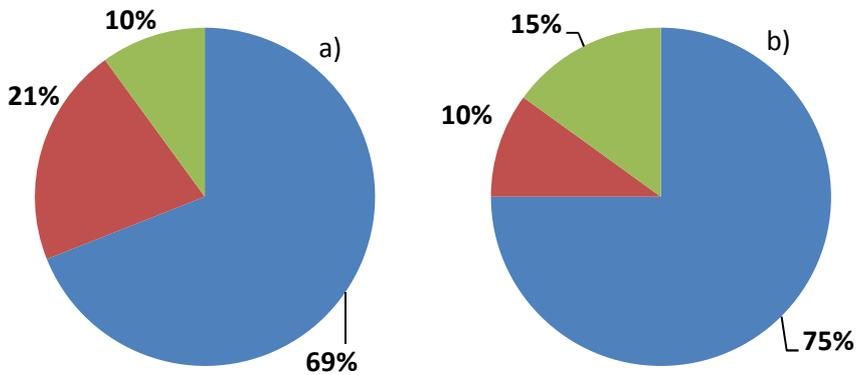


Fig. 1.1 Distribución de los usos del agua por sectores a) a nivel mundial; b) en España. (INE, 2005). ■ Agricultura; ■ Industria; ■ Otros (hogares, servicios...).

Otra opción importante en cuanto a posibles usos del agua regenerada se encuentra en la reutilización industrial. En los próximos 20 años se espera que el 60 % de la población viva en ciudades [6] lo que provocará al mismo tiempo un aumento del agua necesaria para usos industriales y un aumento de las aguas residuales urbanas, todo ello en el mismo sitio y en un área limitada. Esta situación representa una oportunidad para mejorar el uso del agua aumentando y diversificando la reutilización de aguas residuales.

Las alternativas de reutilización de aguas residuales en las ciudades se clasifican en 2 grupos [1]: a) las que requieren bajos niveles de calidad porque implican bajos riesgos y, b) las que requieren alta calidad porque llevan asociados problemas de salud. En el primer grupo se encuentran por ejemplo, la recarga de lagos recreativos, lavado de coches, camiones o calles y riego de parques, y en el segundo se encuentra la reutilización orientada a la obtención de agua potable. Existen numerosas experiencias exitosas alrededor del mundo de ambos tipos de reutilización, siendo más comunes las del primer grupo que las del segundo, sobre todo a nivel local donde el agua aparece como una barrera muy importante para el desarrollo de las ciudades. Respecto de la reutilización de agua para la obtención de agua potable se han

elaborado distintos proyectos que han sido ampliamente estudiados, y han conseguido gran aceptación, aunque también existen ejemplos de proyectos planificados que nunca se han implementado debido al rechazo público, como por ejemplo en California [7] o en Australia [8] lo que pone de manifiesto la necesidad de dar publicidad a los casos de reutilización aplicados con éxito para aumentar su aceptación social.

Casi todas las industrias son grandes consumidoras de agua y a su vez grandes generadoras de aguas residuales, por lo que aquí se encuentra un gran potencial para reciclar y reutilizar el agua residual generada después de un adecuado nivel de tratamiento. Según el informe de las Naciones Unidas se espera que el uso del agua en la industria aumente de 725.000 Mm³ en 1995 a 1.170.000 Mm³ para el año 2025 [9].

La reutilización del agua en la industria difiere de otros propósitos de reutilización en el hecho de que está implicado el sector privado, que presenta sus propias normas y necesidades. La reutilización industrial tiene lugar en áreas industrializadas localizadas principalmente en países desarrollados donde la cantidad de agua utilizada por la industria es sustancial. La motivación de la reutilización de aguas en la industria se encuentra promovida por factores principalmente económicos. La recirculación interna aparece siempre como la primera opción (antes que la reutilización) porque sus beneficios son inmediatos. La reutilización aparece como la segunda opción porque normalmente implica mayores inversiones, cumplir con estándares supervisados por el gobierno y negociaciones entre distintas partes. Aunque eso sí, la experiencia a lo largo de los años ha demostrado que la mejor estrategia que existe para promover la reutilización ha sido la incentivación por encima de las normas obligatorias, permitiendo de esta forma que cada industria defina sus propias necesidades y posibilidades en términos de cantidad y calidad de agua de acuerdo a su situación. Para que la reutilización

en la industria sea una práctica rentable, uno de los principales factores a considerar es la distancia a la que hay que transportar el agua regenerada.

Al igual que ocurre en otros casos, los requisitos de calidad varían en función del uso al que vaya a estar designado el agua regenerada. Según el informe de Naciones Unidas se estima que es posible obtener 110.000 Mm³/año de agua para reutilización en usos industriales si solamente se regenerase el 10% del agua utilizada en la industria [9].

Son muchos y muy diversos los usos industriales a los que puede estar destinada el agua regenerada, en función del tipo de industria. Por ejemplo, en la industria del automóvil se utilizan pinturas que acaban formando parte del agua residual. Tanto la pintura como el agua se pueden recuperar fácilmente por ejemplo mediante ultrafiltración. Una fábrica europea de automóviles que instale un sistema de UF puede amortizar su inversión en un periodo de 5 meses, gracias al ahorro generado por reducción de residuos y recuperación de pintura y agua. Otro caso claro de reutilización se encuentra en la industria papelera donde los volúmenes de agua que se utilizan también son bastante elevados, y en muchos casos con una simple decantación es posible regenerar las aguas residuales para ser utilizadas de nuevo en el proceso. Las centrales eléctricas requieren gran cantidad de aguas desmineralizada. Incluso el agua potable requiere etapas adicionales de tratamiento para ser utilizada en las centrales eléctricas. Existen países como Australia, Hungría y EEUU donde los efluentes de las EDARs se tratan mediante microfiltración y osmosis inversa para obtener agua regenerada para su posterior utilización en centrales eléctricas. Según un sistema similar utilizado en una central eléctrica en Newcastle (Australia) el periodo de amortización de la instalación y operación del sistema de membranas es de unos 5 años; a esta ventaja hay que sumar las múltiples ventajas sobre el medioambiente derivadas de la utilización de agua regenerada.

A pesar de los múltiples casos de estudio que muestran los beneficios ambientales y económicos de la utilización de agua regenerada, existe mucha reticencia por parte de las empresas lo que hace necesaria una mayor cooperación entre las autoridades ambientales y la industria para promover la reutilización de aguas residuales en la industria. Un ejemplo de implantación de sistemas de regeneración en España se encuentra en el Programa de Reutilización de Agua de Cataluña [10], cuyo principal objetivo es el fomento de la reutilización entendida como actividad de interés público por tratarse de una fuente adicional de agua que contribuye al incremento de la disponibilidad del mismo así como a la mejora de los ecosistemas. Según los datos recogidos en el Programa se establece que la reutilización en Cataluña presenta un potencial desarrollo, siendo el objetivo del mismo alcanzar un porcentaje de reutilización directa del agua depurada cercano al 30 %. Indicando además, que este potencial de reutilización resulta especialmente atractivo en el campo de la industria, donde hasta el momento se habían desarrollado proyectos de reutilización desde depuradoras públicas, ya que la actividad industrial es uno de los principales consumidores de las cuencas internas de Cataluña. Asimismo, la reutilización industrial resulta favorable gracias a que a menudo presenta una localización geográfica coincidente con las áreas urbanas y con la disponibilidad de caudales depurados.

Los usos urbanos son también potenciales consumidores de agua regenerada. Los usos públicos y los municipales son con frecuencia componentes significativos de los usos urbanos del agua. Como se ha citado previamente, hay muchos usos municipales que no requieren una calidad tan alta como la del agua potable, y por ello el uso de agua regenerada puede contribuir a reducir la demanda de fuentes de agua dulce de alta calidad, consiguiendo un uso urbano del agua eficiente y contribuyendo al uso sostenible del agua.

En los últimos años las autoridades locales han implementado proyectos de reutilización de agua de forma exitosa en muchos países, demostrando la viabilidad del uso municipal del agua a gran escala. Entre las distintas aplicaciones del agua regenerada en usos municipales se encuentran las siguientes [1]:

- Riego de jardines y espacios públicos.
- Riego de campos deportivos (ej. Campos de golf).
- Agua para los inodoros de los edificios públicos, instalaciones deportivas, campings, etc.
- Limpieza de calles.
- Construcción de carreteras.
- Limpieza de transportes públicos (trenes, autobuses, etc.).
- Sistemas de calefacción urbana.
- Lucha contra incendios.
- Fuentes en parques, zoológicos, etc.

Los usos públicos y municipales del agua suelen representar en torno al 5% del uso urbano total. Como se puede observar en los ejemplos citados, la mayoría de los usos municipales no requieren niveles de calidad tan altos como los del agua potable, lo que convierte al agua regenerada en una alternativa prometedora para reducir la demanda de agua dulce, contribuyendo a la reducción del problema de escasez de agua. Aunque existe una amplia experiencia mundial en este campo son pocos los casos de estudio publicados en la bibliografía por tratarse de aplicaciones a pequeña escala comparado con proyectos de reutilización a escala industrial o de usos en la agricultura, aunque no por ello son menos importantes.

A la hora de reutilizar el agua regenerada es necesario tomar medidas eficaces que garanticen la protección de la salud pública y del medio ambiente. De hecho, la principal responsabilidad en el suministro de agua se centra en garantizar la salud pública, la seguridad y el bienestar. Por todo ello, en todas

las situaciones hay que realizar un estudio sobre los tratamientos necesarios en cada caso concreto en función de la calidad requerida.

A día de hoy uno de los principales problemas asociados a la utilización de agua regenerada se encuentra en los factores económicos. Según Robert S. Raucher (2005) [11] los gestores del agua tienen por principio tratar de minimizar los costes de los consumidores, por lo tanto en primer lugar se utilizará la fuente de suministro de agua que menos cueste obtener. Si la demanda aumenta se recurrirá a la siguiente opción más económica, para afrontar ese aumento en la demanda y así sucesivamente. Este hecho se refleja en la Figura 1.2, donde se presenta una curva de suministro de agua que muestra el aumento de los costes en función de la fuente de suministro [11]. En ese ejemplo las aguas subterráneas, el tratamiento de aguas superficiales y la preservación aparecen como opciones más baratas que la reutilización. Sin embargo, se espera que a medida que pase el tiempo la diferencia entre los costes vaya variando gracias a los avances en las tecnologías de tratamiento. Por otra parte, como cabe esperar a medida que la población continúe creciendo y las fuentes de suministro de agua tradicionales sean menos accesibles será necesario desarrollar otras fuentes de suministro. De hecho hace 40 años no se pensaba en la reutilización de agua porque la tecnología estaba fuera de nuestro alcance y existían otras fuentes de suministro. A medida que la tecnología vaya avanzando y puedan conseguirse costes más competitivos la reutilización irá adquiriendo cada vez mayor importancia.

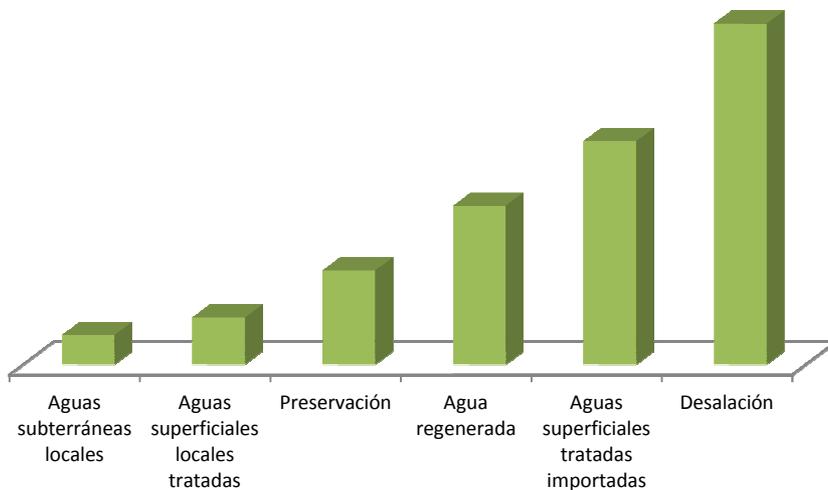


Fig. 1.2 Comparación de los costes de las distintas fuentes para la obtención de agua potable [11].

Desde mediados de los 80, España ha ido creciendo activamente en el campo de la reutilización de aguas, siendo uno de los países en los que esta práctica está más extendida. Sin embargo, no se llega a reutilizar más del 5% del total de las aguas residuales recogidas [1, 12]. Entre las principales zonas donde se realizan prácticas de reutilización de aguas se encuentra la costa mediterránea, Madrid, Vitoria, Andalucía, las Islas Baleares y las Islas Canarias, donde principalmente la falta eventual de agua durante los periodos de sequía ha sido la causa que ha fomentado el uso de recursos alternativos para la obtención de agua, teniendo especial importancia la reutilización de aguas residuales. En los últimos años en España se han construido miles de EDARs que han contribuido a una mejora importante en la calidad de las aguas residuales. Además, en muchas depuradoras, se han implementado tratamientos terciarios, con los que se consigue aumentar la calidad de las aguas tratadas facilitando su posterior reutilización, hecho que aporta un grado de protección para la salud pública y favorece el desarrollo de proyectos de reutilización de aguas.

En relación a la legislación relativa a la reutilización de agua regenerada, al contrario de lo que ocurre con el agua potable, ésta no presenta estándares universales, debido principalmente a 3 razones: i) cubre diferentes usos; ii) es una nueva práctica en la gestión del agua; e iii) se ha desarrollado en cada sitio de diferente forma para cubrir las necesidades específicas de cada lugar siendo muy difícil su extrapolación a otras condiciones. En España la Ley 11/2005 [13], de 22 de junio indica que es el Gobierno el encargado de establecer las condiciones básicas para la reutilización de las aguas, precisando la calidad exigible a las aguas depuradas según los usos previstos, lo que hace necesario establecer una regulación reglamentaria completa y detallada que posibilite las soluciones necesarias respecto a la reutilización. Por ello en diciembre de 2007 se aprobó el RD 1620/2007 [14] por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas. En dicho documento se describen los principales usos a los que puede estar destinada el agua regenerada y los estándares de calidad en función de cada uso. Los usos previstos del agua se encuentran divididos en 5 grandes bloques: usos urbanos, agrícolas, industriales, recreativos y medioambientales. Los principales parámetros, comunes a todos los usos, controlados para determinar la calidad del agua son: *nematodos intestinales*, *Escherichia coli*, *turbidez* y *sólidos en suspensión*, y en la mayoría de los casos también se lleva a cabo la detección de *Legionella pneumophila*.

Con la aprobación de este Real Decreto, se espera un aumento tanto en la producción como en el uso de agua regenerada.

En este contexto, surge la necesidad de poner a punto tecnologías de tratamiento, que permitan la obtención de agua regenerada que cumpla con los requisitos de calidad exigidos por la legislación.

1.2 Necesidad de desarrollo de procesos avanzados de tratamiento en la obtención de agua regenerada. Procesos de Oxidación Avanzada (POAs).

Por lo general en una EDAR convencional los tratamientos que se llevan a cabo se pueden clasificar en pre-tratamiento, tratamiento primario y tratamiento secundario. La etapa de pre-tratamiento implica las operaciones que se realizan de forma previa al inicio del tratamiento propiamente dicho. Lo primero que se pretende en la etapa de pre-tratamiento es la eliminación del exceso de caudal, sobre todo en los casos donde no existe red separada de pluviales, permitiendo la entrada del caudal de diseño, y desechando el exceso a través del aliviadero general. Entre las principales etapas que conforman el pre-tratamiento suelen encontrarse separación de gruesos, desbaste de gruesos, desbaste de finos, desarenado-desengrasado y homogeneización. En esas etapas lo que se pretende es eliminar del agua residual componentes que hayan podido ser añadidos, inapropiadamente en la red de saneamiento, en los puntos de inspección, y/o en los sumideros y aliviaderos. En la separación de gruesos se retienen sólidos pesados grandes, el desbaste retiene sólidos flotantes grandes, mientras que el desbaste de finos retiene sólidos flotantes pequeños y el desarenado-desengrasado retiene arenas, aceites y grasas. Si los caudales son muy dispares se puede instalar una balsa de homogeneización para igualar los caudales que vayan a entrar en la instalación.

Durante el tratamiento primario lo que se pretende es eliminar los sólidos fácilmente sedimentables que lleva el agua residual, para lo cual se lleva a cabo una sedimentación en decantadores o en lagunas. En ocasiones, se potencia el tratamiento primario con la adición de reactivos de forma que aumente la formación de sólidos sedimentables a partir de sólidos coloidales o disueltos. En esta etapa se consigue la eliminación de la mayoría de las especies biológicas presentes en el agua residual, pero no se consigue reducir de forma eficaz la concentración de bacterias o virus contenidos en ella. Por lo

tanto se trata de una etapa necesaria pero no suficiente para conseguir un agua bien depurada. Por eso es necesaria una etapa adicional, el tratamiento secundario.

El tratamiento secundario consiste en la eliminación de la materia orgánica biodegradable soluble y coloidal y en general se lleva a cabo mediante un proceso biológico aerobio en tanques de aireación, gracias a la presencia de microorganismos aerobios en el agua. Hay que tener en cuenta que los microorganismos no pueden actuar sobre la materia orgánica no biodegradable, y por ello requerirá de otros procesos para su eliminación. De entre los distintos tratamientos secundarios existentes, los procesos de fangos activados suelen ser los más eficaces.

Ante la necesidad de mejorar la calidad de los efluentes de las EDARs convencionales, para poder obtener un agua regenerada que cumpla con los requisitos de reutilización, surge la necesidad de buscar una etapa adicional de tratamiento, que permita actuar sobre otros componentes del agua residual que no son suficientemente reducidos durante el tratamiento secundario.

Como posible alternativa para el tratamiento de los efluentes de las EDARs surgen los "Procesos de Oxidación Avanzada" (POAs) [15]. El concepto de POAs fue introducido inicialmente por Glaze y colaboradores (1987) [16, 17], quienes definieron los procesos avanzados de oxidación como aquellos procesos de oxidación que implican la generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) en cantidad suficiente para interactuar con los contaminantes del medio. Se trata de un grupo de métodos que utilizan la elevada capacidad oxidante de los radicales $\cdot\text{OH}$ y se diferencian entre sí en la forma en la que éstos son generados. En la Tabla 1.1 se muestra el poder oxidante de diferentes especies, donde se observa que solo el flúor supera el potencial de oxidación del radical hidroxilo [18].

Tabla 1.1 Potenciales de oxidación-reducción de algunos agentes oxidantes.

Especies	E^0 (V, 25°C)
Flúor	3.03
Radical Hidroxilo	2.80
Oxígeno Atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de Hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

Existen distintos POAs, encontrándose entre los más comunes los que utilizan combinaciones de O₃, H₂O₂, radiación UV y fotocatalisis. Una clasificación utilizada a menudo se muestra en la Tabla 1.2, distinguiéndose entre procesos fotoquímicos y no fotoquímicos.

Tabla 1.2 Clasificación de procesos avanzados de oxidación.

No Fotoquímicos	Fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	Oxidación en agua sub- y supercrítica
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)	Procesos fotoquímicos
Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Oxidación Electroquímica	UV/Peróxido de hidrógeno
Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones	UV/ O_3
Plasma no térmico	FotoFenton y relacionados
Descarga electrohidráulica -Ultrasonidos	Fotocatálisis Heterogénea

Como consecuencia de la elevada reactividad del agente oxidante, los procesos avanzados de oxidación se caracterizan por tener baja selectividad; pero lo que en un proceso de producción puede ser una desventaja es sin embargo una característica deseable en el caso de la eliminación de contaminantes de aguas residuales.

Son múltiples las ventajas que presentan este tipo de tecnologías sobre los métodos convencionales de tratamiento, entre las que se pueden destacar las siguientes [19-22]:

- No cambian de fase al contaminante, sino que lo transforman químicamente.
- Generalmente se consigue la completa mineralización del contaminante.
- Son muy útiles a la hora de eliminar contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.

- Son capaces de eliminar contaminantes en muy baja concentración (ppb).
- Generalmente mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos, consumen menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables por métodos más económicos, como por ejemplo el tratamiento biológico (pre-tratamiento para aumentar la biodegradabilidad).
- Permiten la desinfección por desactivación de bacterias y virus.
- No generan lodos que a su vez requieren de un proceso de tratamiento, excepto en el proceso Fenton.
- Eliminan los posibles efectos sobre la salud que pueden ocasionar los desinfectantes y oxidantes residuales, como por ejemplo el cloro.

Los POAs tienen actualmente un grado de desarrollo y comercialización variado, en constante cambio a medida que se avanza científica y tecnológicamente en el tema. De entre todos ellos en esta tesis se ha seleccionado el tratamiento electroquímico en su aplicación al tratamiento de aguas residuales con el objetivo de reutilización.

1.3 Tratamiento Electroquímico.

La utilización de electricidad para tratar aguas residuales tiene una larga tradición, siendo utilizada por primera vez en Inglaterra en 1889. Sin embargo, debido al alto coste de las instalaciones y el alto consumo en energía eléctrica, estas tecnologías no tuvieron una buena aceptación en esa época, no obstante distintos países como EEUU o la antigua Unión Soviética continuaron con las investigaciones durante los siguientes años lo que permitió acumular una gran experiencia y conocimiento sobre estos procesos. La existencia de leyes cada vez más estrictas en cuanto a los límites de vertido de las aguas residuales así como la mejora continua en los estándares de calidad del agua potable han hecho que los procesos electroquímicos ganen cada vez más importancia. De tal forma que hoy en día los procesos electroquímicos han alcanzado un estado en el que no son solamente comparables desde el punto de vista económico con otros procesos sino que también son más eficientes, compactos y automatizados. Se trata de procesos utilizados en el tratamiento de aguas residuales, que utilizan electricidad para producir una reacción química destinada a la eliminación de contaminantes presentes en las aguas. Un sistema electroquímico está formado básicamente por un ánodo donde tiene lugar la oxidación, un cátodo donde tiene lugar la reducción, y una fuente de potencia encargada de suministrar la electricidad [23].

En función de cómo y dónde se produzcan las reacciones de oxidación-reducción de los contaminantes la transformación se denomina directa o indirecta. En la Figura 1.3 se muestra un esquema de los posibles mecanismos de oxidación de contaminantes en una celda electroquímica. Como la mayor parte de los trabajos de aplicación de los tratamientos electroquímicos realizados son principalmente tratamientos de electro-oxidación, a continuación se procede a explicar los mecanismos de reacción en base a la oxidación, aunque el fundamento sería el mismo para el caso de las reacciones

de reducción, solo que en lugar que los electrones sean captados, éstos son cedidos.

Los mecanismos directos son aquellos en los que la oxidación de la especie contaminante se realiza directamente sobre la superficie del electrodo. Por el contrario los indirectos son aquellos en los que sobre alguna de las superficies de los electrodos se genera un agente oxidante ($\cdot\text{OH}$, HClO , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, etc.), mediador, que posteriormente oxida/reduce a los contaminantes contenidos en el efluente acuoso. Normalmente durante el tratamiento de aguas residuales coexisten ambos tipos de mecanismos de reacción. Sin embargo existen procesos en los que se intenta favorecer uno de los mecanismos frente al otro para optimizar las condiciones de operación del proceso.

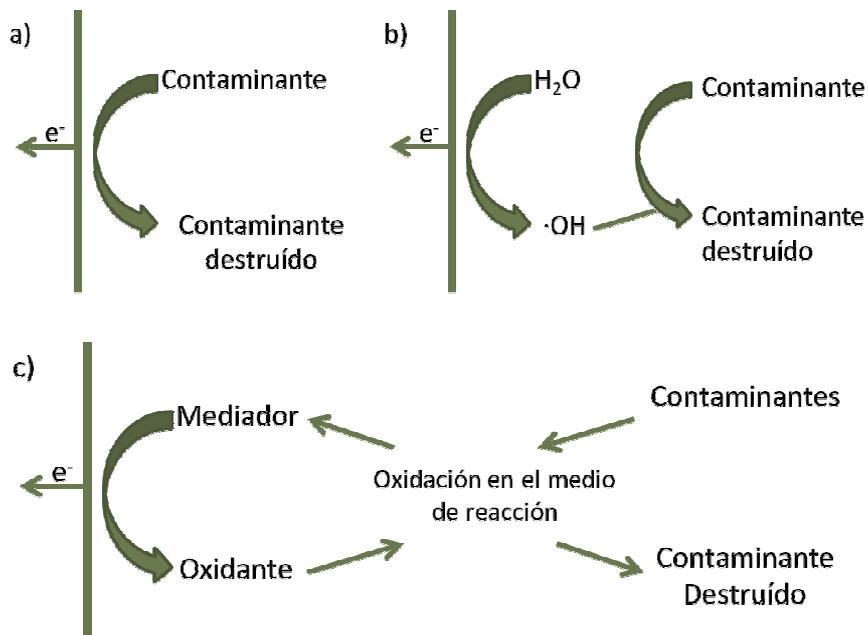
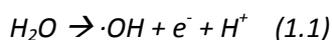


Fig. 1.3 Mecanismos de eliminación de contaminantes mediante procesos electroquímicos: a) directo; b) a través de los radicales hidroxilo producidos y c) a través de mediadores inorgánicos.

Procesos electroquímicos directos:

Los mecanismos de oxidación directos son aquellos en los que la transferencia electrónica a la especie contaminante tiene lugar directamente sobre la superficie del electrodo. Este tipo de procesos puede tener lugar mediante dos vías: i) cuando la oxidación de los contaminantes contenidos en las aguas residuales tiene lugar tras su adsorción en la superficie anódica, y la posterior sustracción de electrones a esta especie para generar un nuevo compuesto químico, que puede continuar adsorbido y ser oxidado a otras especies diferentes, o bien ser des-adsorbido y pasar al líquido en tratamiento como producto final de la reacción e, ii) a través de la generación de oxígeno activo mediante la reacción anódica directa del agua a tratar:



En el primer caso, oxidación sobre la superficie anódica, tiene gran importancia la transferencia de los contaminantes desde el fluido hasta la superficie del electrodo. De hecho se considera que la oxidación tiene lugar en dos pasos: 1) difusión del contaminante desde la disolución a la superficie del ánodo y 2) oxidación de los contaminantes en la superficie del ánodo. Por ello, la eficacia del proceso dependerá de la relación entre la transferencia del substrato y la transferencia de electrones en la superficie del electrodo, siendo esta última dependiente de la actividad del electrodo y de la densidad de corriente aplicada. En la mayoría de los casos la velocidad de transferencia de materia de los contaminantes hasta la superficie del electrodo es inferior a la del proceso electroquímico en sí (reacción superficial de oxidación), convirtiéndose la transferencia de materia en el factor limitante del proceso. Este hecho es de gran importancia ya que si no llegan suficientes contaminantes a la superficie del electrodo, los electrones serán consumidos en la oxidación del agua para generar oxígeno, dando lugar a una pérdida de eficacia del proceso.

En el segundo caso, cuando las reacciones electroquímicas involucradas en el tratamiento del agua residual tienen lugar por la acción de los radicales hidroxilo generados en el ánodo por la descomposición oxidativa del agua (Figura 1.3 b), los radicales generados tienen un tiempo de vida muy corto por lo que o reaccionan rápidamente con la materia orgánica contenida en el agua residual, se combinan entre sí para formar oxígeno, o reaccionan con otros componentes del fluido a tratar para generar nuevas especies oxidantes. La mayor importancia de este planteamiento radica en que es capaz de justificar las diferencias observadas en la oxidación de los contaminantes orgánicos en función de las características del material electrodo. Por lo tanto, parte de la oxidación de los contaminantes presentes en los efluentes acuosos se produce por reacción con radicales hidroxilo y no por acción directa de la molécula sobre la superficie anódica [24].

En estos procesos el material del electrodo ejerce gran influencia, ya que puede dar lugar a que los radicales hidroxilo sean adsorbidos química o físicamente en la superficie del electrodo [24-27]. Dependiendo del tipo de interacción entre el electrodo y el radical hidroxilo se distinguen dos tipos de electrodos: *activos* y *no activos*.

Cuando los radicales hidroxilo están adsorbidos químicamente en la superficie del electrodo causando cambios en la composición química de éste último durante el proceso de tratamiento electroquímico se dice que los electrodos son activos. Por el contrario, cuando la interacción entre los radicales hidroxilo y la superficie del electrodo no es tan fuerte, se dice que los radicales hidroxilo están físicamente adsorbidos, los electrodos se denominan no activos. En estos últimos los centros activos no reaccionan químicamente con los radicales hidroxilo y la composición química del electrodo permanece sin cambios durante el proceso de tratamiento electroquímico. Este hecho es de gran importancia dado que en los electrodos activos es el nuevo compuesto químico generado en la superficie electrodo el que oxida los contaminantes,

llevándose a cabo lo que se denomina una “oxidación suave”. En el caso de los electrodos no activos la oxidación se realiza directamente mediante los radicales hidroxilo y se asume que es una oxidación más energética. En la Figura 1.4 se resumen los mecanismos de oxidación que pueden desarrollarse en la superficie del electrodo a partir de la generación de los radicales hidroxilo [27].

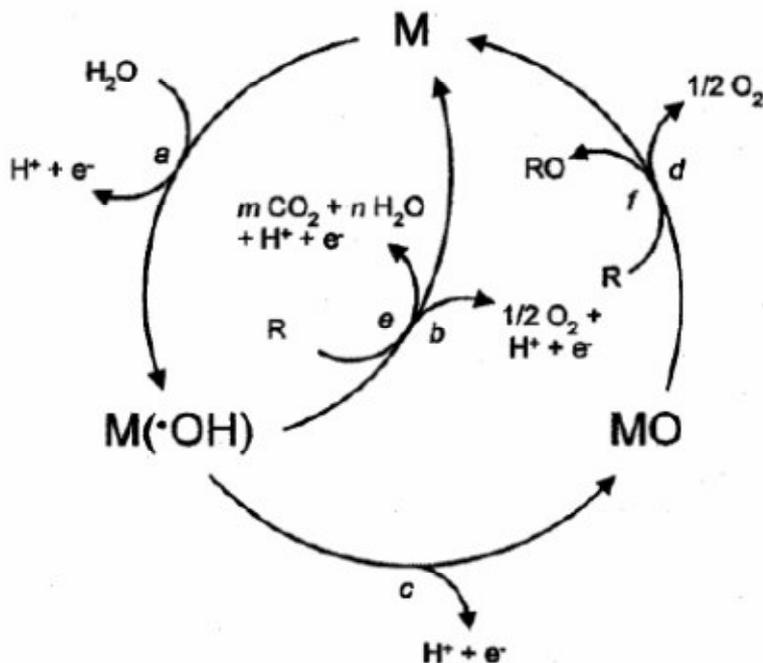


Fig. 1.4 Mecanismo de oxidación en electrodos activos y no activos [28].

Como se observa, tras la oxidación de una molécula de agua (reacción a), el electrodo puede presentar un comportamiento no activo (reacción e) o activo (reacciones c y f). En ambos casos se puede desarrollar la reacción paralela de evolución de oxígeno (u otra similar de formación de otro agente oxidante) por oxidación de agua (reacciones b y d).

Procesos electroquímicos indirectos:

En los procesos indirectos, el intercambio de electrones no se produce directamente en la superficie del electrodo, sino que se produce a través de especies “mediadoras” generadas en el mismo, que actúan de intermediarios para que tenga lugar el intercambio de electrones entre contaminante y electrodo. Estos procesos tienen lugar en el seno de la disolución. Sobre alguna de las superficies electrónicas se generan especies oxidantes, denominadas oxidantes secundarios que posteriormente degradan a los contaminantes contenidos en el efluente.

En ocasiones, para incrementar el rendimiento del proceso electroquímico se añaden al agua residual en tratamiento especies químicas susceptibles de actuar una vez activadas en los electrodos, como oxidantes. Por lo general se suelen añadir iones inorgánicos y metálicos, cuyo objetivo es generar agentes oxidantes enérgicos en las superficies de los electrodos, que posteriormente oxiden a los contaminantes en todo el volumen del fluido a tratar. El mecanismo de funcionamiento es similar al de los otros procesos de oxidación convencional y avanzada y en ocasiones el agente oxidante que se emplea es el mismo.

El ejemplo más común es la adición de iones cloruro, que una vez oxidados en el ánodo dan lugar a la formación de cloro libre (HClO/OCl^-), aumentando la velocidad de los procesos de oxidación que pueden tener lugar en el reactor electroquímico [30-33].

Entre los iones metálicos se pueden encontrar Ag^{2+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , etc. El problema asociado al uso de iones metálicos reside en que en ocasiones la peligrosidad de los efluentes contaminados con estos iones puede ser superior a la del efluente a tratar, por eso el agente oxidante en este caso debe funcionar en circuito cerrado para evitar su vertido. Por ello, estos procesos se caracterizan por la generación del oxidante en el ánodo, su acción en todo el

volumen de reacción, la recuperación de la especie reducida y su reintroducción en la celda para volver a regenerar el agente oxidante.

Cuando la oxidación indirecta tiene lugar mediante el uso de iones inorgánicos, se trata de un caso en el que el agente oxidante generado puede ser vertido directamente por no suponer un aumento de la peligrosidad ambiental del residuo tratado. Este es el caso de tratamientos por ejemplo en los que se electrogenera ozono, peróxido de hidrogeno, hipoclorito o persulfatos, compuestos que pueden ser empleados en circuitos abiertos, ya que su exceso puede ser fácilmente eliminado antes de su vertido. Estos compuestos oxidantes podrán ser añadidos directamente al proceso, ser producidos en la celda electroquímica o en algunos casos ser generados durante la actividad industrial.

Ventajas e inconvenientes de los tratamientos electroquímicos:

Se trata de una tecnología atractiva para el tratamiento de aguas residuales gracias a su principal ventaja: no requiere el uso de reactivos, solo necesita energía eléctrica para la generación de electrones, lo que la convierte en un tratamiento compatible con el medioambiente [25, 33]. Por otra parte, los procesos electroquímicos se caracterizan por utilizar equipos sencillos, de fácil operación y bajo tiempo de retención. Además entre otras ventajas se encuentran [28, 33]:

- Son procesos robustos: se puede detener la reacción de forma sencilla en poco tiempo desconectando la fuente de potencia y puede ser re-establecida también de forma rápida si se produce algún problema en el sistema.
- Son procesos versátiles: son capaces de tratar un amplio abanico de contaminantes y pueden tratar desde micro-litros hasta millones de litros.

- Son relativamente fáciles de automatizar: las variables a controlar en el proceso electroquímico, intensidad y voltaje principalmente, son particularmente adecuadas para facilitar la adquisición de datos y automatizar y controlar el proceso.

La principal desventaja que presenta esta tecnología es su alto coste de operación asociado al consumo energético, lo que hace imprescindible la optimización del proceso. De ahí que la mejor opción de tratamiento resida en una combinación de tratamientos, en la que el tratamiento electroquímico sea aplicado como pre o post-tratamiento, como etapa de “afino”. Otros factores negativos a considerar se encuentran en la posible formación de subproductos, principalmente especies cloradas en los procesos de oxidación indirecta, lo que implica llevar a cabo un control adecuado sobre las variables del proceso para impedir/minimizar su formación. Otra variable a considerar a la hora de tratar un efluente mediante procesos electroquímicos se encuentra en que éste debe ser conductor, en caso de no ser así es necesario añadir algún reactivo para aumentar la conductividad del efluente a tratar. Por último, cabe mencionar la posibilidad de ensuciamiento de los electrodos, debido a la deposición de materia sobre la superficie de los mismos, hecho que puede evitarse o retrasarse en el tiempo con un adecuado protocolo de limpieza.

Selección de las variables de operación:

Como en cualquier otro proceso, en los procesos electroquímicos es muy importante seleccionar correctamente las variables de operación. En estos procesos, además de las variables que influyen en los procesos químicos convencionales como por ejemplo pH y temperatura, existen otras variables de igual o mayor importancia. Las principales variables a considerar por ser las que más influencia ejercen en el proceso son: el voltaje de la celda, V o su correspondiente densidad de corriente generada, J y el material electrodico.

La densidad de corriente, J definida como la intensidad de corriente por unidad de área efectiva de electrodo, facilita la velocidad de oxidación. El uso de elevados potenciales de oxidación favorece la aparición de oxidantes químicos inorgánicos, es decir favorece la oxidación indirecta, aunque trae asociada una disminución en el rendimiento electroquímico que favorece la evolución anódica del oxígeno. El inconveniente que supone operar a alto voltaje o densidad de corriente reside en que los costes de un proceso electroquímico también se incrementan notablemente al operar a potenciales elevados (modo potencioestático) o a densidades de corriente elevadas (modo galvanostático), ya que el consumo energético de una celda, es directamente proporcional al potencial aplicado, de acuerdo a la ecuación 1.1, donde W es el consumo energético, V es el potencial aplicado, J es la densidad de corriente y A es el área del electrodo:

$$W = J \cdot A \cdot V \quad (\text{eq. 1.1})$$

Los electrodos son los materiales conductores de la electricidad a través de los que se verifica la transferencia electrónica con la disolución en la que se encuentran las sustancias a transformar. Por tanto, puede decirse que los electrodos son los componentes más importantes del sistema electrolítico, lo que hace que su correcta selección sea un factor crítico a la hora de determinar la viabilidad del proceso, ya que influyen tanto en la selectividad como en el consumo específico de energía, en la eficacia de la corriente y por lo tanto en la economía del proceso [34].

Respecto al material del electrodo, los principales parámetros a considerar en la selección del material electrolítico son: su estabilidad física y química, su conductividad, su capacidad catalítica y en especial la existencia de grandes sobre-potenciales de evolución de oxígeno e hidrógeno, para el proceso de oxidación del agua [33]. Es precisamente en este campo donde se han producido mayores avances en los últimos años.

Son muchos los materiales de electrodo analizados en la bibliografía, entre ellos Pt, TiO₂, SnO₂, RuO₂, IrO₂, etc., pero muchos presentan problemas asociados a la pérdida de actividad, reacciones muy lentas, generación de numerosos compuestos intermedios, o desarrollo en gran extensión de la reacción no deseada de evolución de oxígeno, como consecuencia de la oxidación del agua. También se pueden encontrar limitaciones en el tiempo de vida útil, o por la existencia de “fouling” de la superficie electródica.

Entre los materiales estudiados, en los últimos años existen numerosos trabajos donde se utiliza el diamante dopado con boro (DDB) que presenta unas características prometedoras para su uso como material electródico. Entre las principales características de estos electrodos se encuentran las siguientes [30, 35-39]:

- Amplia ventana electroquímica con respecto a la evolución de oxígeno e hidrógeno, lo que permite la generación de especies fuertemente oxidantes como ozono, peroxodisulfato y radicales hidroxilo. Posiblemente sea su principal característica ya que hace posible que tenga lugar un amplio número de reacciones que permiten la eliminación de una amplia variedad de contaminantes, obteniéndose rendimientos eléctricos elevados.
- Alta estabilidad frente a la corrosión en medios agresivos comparada con otros electrodos como por ejemplo los de grafito.
- Superficie inerte con bajas propiedades de adsorción, con alta resistencia a la desactivación.

Todas estas propiedades hacen del diamante dopado con boro un material muy adecuado para su utilización como electrodo en los procesos electroquímicos en un amplio rango de aplicaciones. El principal problema para la aplicación industrial de estos procesos radica en el elevado precio que presentan los recubrimientos de diamante con respecto a otros materiales existentes en el mercado. No obstante, el desarrollo de nuevas técnicas de

fabricación de electrodos de DDB, que disminuyan los costes de producción de los mismos, hace pensar en un futuro prometedor para el empleo de estos materiales en el tratamiento electroquímico de aguas residuales.

1.4 Referencias

- [1] Jimenez, B., Asano, T. 2008. Water Reuse. An International Survey of current practice, issues and needs. Scientific and Technical Report No. 20. IWA Publishing.
- [2] Estadísticas e indicadores del agua. La información estadística, instrumento necesario para una mejor gestión del agua. Boletín informativo del Instituto Nacional de Estadística. 2008.
- [3] Asano, T., Burton, F.L., Leverenz, H.L., Tsuchihashi, R., Tchobanoglous, G. 2006. Water reuse: Issues, Technologies and Applications. McGraw-Hill.
- [4] Instituto Nacional de Estadística, INE: <http://www.ine.es>.
- [5] Organización Mundial de Salud. 1989. Directrices sanitarias sobre el uso de las aguas residuales en agricultura y acuicultura. Serie de informes técnicos 778. Ginebra, Suiza.
- [6] United Nations. 2006. <http://esa.un.org/unup/p2k0data.asp>.
- [7] <http://www.singapore-window.org/sw02/020721st.htm>
- [8] AASTE, Australian Academy of Technological Sciences and Engineering. 2004. Water recycling in Australia: A review undertaken by the Australian Academy of Technological Sciences and Engineering Water Recycling in Australia.
- [9] The United Nations World Water Development Report. 2003. Water for people, Water for life. www.unesco.org/water/wwap.
- [10] Programa de Reutilització d'Àigua a Catalunya. Agència Catalana de l'Àigua. Junio 2009. Generalitat de Catalunya. Departament de Medi Ambient. http://aca-web.gencat.cat/aca/documents/ca/planificacio/reutilitzacio/PRAC_V_3_1.pdf.

- [11] Raucher, R.S., Chapman, D., Henderson, J., Hagenstad, M.L., Rice, J., Godstein, J., Huber-Lee, A., DeOreo, W., Mayer, P., Hurd, B., Linsky, R., Means, E., Renwick, M. 2005. In the value of water: concepts, estimates and applications for water managers. American Water Works Association Research Foundation, Denver CO.
- [12] De Bustamante, I., Cabrera, M.C., Candela, L., Lillo, J., Palacios, M.P. 2012. La reutilización de aguas regeneradas en España: ejemplos de aplicación en el marco del proyecto Consolider-TRAGUA. *Aqua-LAC* 2(1) 1-17.
- [13] Ley 11/2005, de 22 de junio, por la que se modifica la Ley 10/2001, de 5 de julio del Plan Hidrológico Nacional.
- [14] Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas.
- [15] Bautista, P., Mohedano, A. F., Casas, J. A., Zazo, J.A., Rodríguez, J. J. 2008. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewater treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 83, 1323-1338.
- [16] Huang, C.P., Dong, Ch., tang, Z. 1993. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management* 13, 361-377.
- [17] Glaze, W.H. 1987. Drinking-water treatment with ozone. *Environmental Science & Technology* 21, 224-230.
- [18] Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M. 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chemical reviews* 93, 671-698.
- [19] Prato, D. 2007. Tratamiento de aguas residuales industriales fenólicas sintéticas mediante procesos avanzados de oxidación. Tesis Doctoral. Universidad Iberoamericana. México.

- [20] Brillas, E., Calpe, J.C., Casado, J. 2000. Mineralization of 2,4-D by Advanced Electrochemical Oxidation Processes. *Water Research* 34, 2253-2262.
- [21] Cañizares, P., Díaz, M., Domínguez, J.A., García-Gómez, J., Rodrigo, M.A. 2002. Electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes on synthetic diamond thin film electrodes. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 41, 4187-4194.
- [22] Casado, J. Fornaguera, J., Galán, M.I. 2005. Mineralization of aromatics in water by sunlight assisted electrofenton technology in a pilot reactor. *Environmental Science & Technology* 39, 1843-1847.
- [23] Agudo-Alonso, J. 2010. Tratamiento electroquímico de aguas residuales. <http://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2010/09/17/131491>
- [24] Saéz, C. 2004. Electroquímica de Aguas Residuales con Ánodos de Diamante Dopado con Boro. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad de Castilla la Mancha.
- [25] Paniza, M. 2009. Importante of Electrode Material in the Electrochemical Treatment. En: *Electrochemistry for the environment*, C.Comninellis and G.Chen (editors) 1st edition. Springer. Nueva York, pp. 25-55.
- [26] Anglada, A. 2010. Electrooxidation on boron-doped diamond anodes of ammonia and organic pollutants in landfill leachate. Tesis Doctoral. Dep. Ingeniería Química y QI. Universidad de Cantabria.
- [27] Simond, O., Schaller, V., Comninellis, C. 1997. Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. *Electrochimica Acta* 42, 2009-2012.

- [28] Foti, G., Gandini, D., Comninellis, C. 1997. Anodic oxidation of organics on thermally prepared oxide electrodes. *Current Topics in Electrochemistry* 5, 71-91.
- [29] Anglada, A., Urriaga, A., Ortiz, I. 2009. Pilot scale performance of the electro-oxidation of landfill leachate at boron-doped diamond anodes. *Environ. Sci. Technol.* 43(6), 2035-2040.
- [30] Cabeza, A., Urriaga, A. M., Ortiz, I. 2007. Electrochemical treatment of landfill leachates using a boron-doped diamond anode. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 46(5), 1439-1446.
- [31] Cabeza, A., Urriaga, A. M., Rivero, M.J., Ortiz, I. 2007. Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation. *Journal of Hazardous Materials* 144(3), 715-719.
- [32] Szpyrkowicz, L., Kelsall, G.H., Kaul, S.N., Faveri, M. 2001. Performance of electrochemical reactor for treatment of tannery wastewaters. *Chemical Engineering Science* 56, 1579-1586.
- [33] Anglada, A., Urriaga, A., Ortiz, I. 2009. Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84, 1747-1755.
- [34] Ochoa-Gómez, J.R. 1996. *Electrosíntesis y electrodiálisis. Fundamentos, aplicaciones tecnológicas y tendencias.* Ed. McGrawHill, Pág. 9. Madrid.
- [35] Panizza, M., Cerisola, G. 2005. Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochimica Acta* 51, 191-199.
- [36] Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S. A., Poulios, I., Mantzavinos, D. 2008. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 83(6).

[37] Van Hege, K., Verhaege, M., Verstraete, W. 2004. Electro-oxidative abatement of low-salinity reverse osmosis membrane concentrates. *Water Res.* 38(6), 1550-1558.

[38] Rychen, P., Pupunat, L., Haenni, W., Santoli, E. 2003. Water Treatment Applications with BDD electrodes and eh DiaCell Concept. *New Diamond and Frontier Carbon Technology* 13(2) 109-117.

[39] Polcaro, A. M, Vacca, A., Palmas, S., Mascia, M. 2003. Electrochemical treatment of wastewater containing phenolic compounds: oxidation at boron-doped diamond electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry* 33(10), 885-892.

2. Objetivos



2.1 Objetivos Generales

El objetivo principal de esta tesis consiste en el avance en el conocimiento de los fundamentos y aplicaciones de tecnologías ambientales de destrucción de compuestos contaminantes contenidos en aguas residuales, en concreto se ha considerado la tecnología de oxidación electroquímica con electrodos de diamante dopado con boro (DDB) debido a las excepcionales características que presentan.

De entre las múltiples aplicaciones que puede tener esta tecnología, en esta tesis se han seleccionado 3:

- Eliminación de compuestos de nitrógeno en aguas contaminadas.
- Tratamiento de un efluente terciario de una EDAR mediante un proceso integrado de UF/OI/Electro-oxidación. Eliminación de contaminantes mayoritarios (materia orgánica y nitrógeno amoniacal) y contaminantes minoritarios (micro-contaminantes).
- Desinfección de efluentes secundarios de EDAR.

2.2 Objetivos Específicos

2.2.1 Eliminación de compuestos de nitrógeno en aguas contaminadas

La problemática asociada a la presencia de compuestos de nitrógeno en las aguas ha captado especial atención durante los últimos años debido a los problemas asociados que conlleva, lo que ha provocado que las regulaciones relativas a su presencia/descarga sean cada vez más estrictas. El uso de tecnologías convencionales para su eliminación presenta distintas desventajas entre las que se encuentran principalmente la necesidad de una fuente de suministro de carbono en el caso de los tratamientos biológicos, la producción de corrientes de concentrado que requieren de una etapa adicional de tratamiento en el caso de la osmosis inversa y el intercambio iónico, etc.

Estos antecedentes han motivado el estudio de la aplicación de la tecnología de electro-oxidación con electrodos de DDB para la eliminación de compuestos de nitrógeno, analizándose el comportamiento de las distintas especies de nitrógeno por separado (amonio, nitrito y nitrato) bajo distintas condiciones de operación.

Inicialmente se ha estudiado la eliminación de amonio trabajando con disoluciones sintéticas y con lixiviados de vertedero de RSU y se ha analizado la influencia de las principales variables de operación en la velocidad del proceso, concentración inicial de cloruro en los intervalos (0-2000 mg/L) y (5000-20000 mg/L), y densidad de corriente, J .

Respecto de la eliminación de nitrito y nitrato se ha realizado el estudio de influencia de la concentración inicial de cloruro (0-1000 mg/L) tanto en la eliminación de ambos compuestos como en la formación de distintos productos nitrogenados y clorados.

A partir de los resultados obtenidos se ha propuesto un esquema de reacciones y los datos cinéticos se han ajustado satisfactoriamente a ecuaciones cinéticas de primer orden obteniendo los valores de las constantes cinéticas, que permiten predecir la evolución de los distintos compuestos nitrogenados.

2.2.2 Tratamiento terciario de un efluente de una EDAR mediante un proceso integrado de UF/OI/Electro-oxidación

Los procesos de separación con membranas son ampliamente utilizados en el tratamiento de aguas por su alta eficacia en la eliminación de un amplio rango de contaminantes. Sin embargo, uno de los principales problemas asociados a su aplicación reside en la formación de una corriente de concentrado que contiene los contaminantes eliminados en una concentración mayor a la que presentaban las aguas inicialmente. Este hecho hace necesaria una etapa

adicional de tratamiento de la corriente de concentrado para su posterior vertido o en ocasiones incluso para cumplir con requisitos de reutilización.

En esta tesis se realiza un estudio de presencia de contaminantes emergentes en las distintas etapas de un tratamiento terciario basado en la combinación de las tecnologías de ultrafiltración y osmosis inversa, para la obtención de un agua regenerada para su posterior reutilización en usos industriales. Asimismo, debido al inconveniente que presentan los tratamientos con membranas al generarse una corriente de concentrado, en este trabajo se plantea la posibilidad de aplicar la tecnología de electro-oxidación con electrodos de DDB para acondicionar dicha corriente. La viabilidad de dicha tecnología se ha evaluado en términos de:

- a) Eliminación de compuestos mayoritarios: Demanda Química de Oxígeno (DQO) y Nitrógeno Amoniacal en los concentrados de OI.
- b) Eliminación de compuestos minoritarios: Micro-contaminantes.

2.2.3 Desinfección de efluentes secundarios

El Real Decreto 1620/2007 [41] en el que se establece la calidad requerida para la reutilización de aguas regeneradas incluye en todas las aplicaciones posibles del agua regenerada la eliminación de microorganismos patógenos, lo que convierte a la desinfección en una etapa esencial en el tratamiento de aguas regeneradas.

Entre las distintas posibilidades de tratamiento para la desinfección de efluentes secundarios, cloración, ozonación, radiación UV, etc., en esta tesis se ha seleccionado la tecnología de electro-oxidación con electrodos de DDB, que aunque menos conocida que las anteriores, ha demostrado su capacidad para eliminar un amplio rango de microorganismos. Aunque los mecanismos de desinfección electroquímica no estén todavía claramente identificados, la alta capacidad bactericida que presenta se atribuye a diversos efectos como: electro-cloración, destrucción causada por el campo eléctrico e inactivación

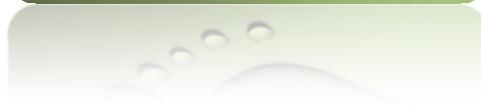
por los radicales libres generados. Por lo que se espera que los electrodos de DDB, gracias a su gran capacidad de formación de radicales hidroxilo, sean muy adecuados para llevar a cabo tratamientos de desinfección [72, 73, 119].

El objetivo de este apartado consiste en evaluar la viabilidad de la tecnología de electro-oxidación como tratamiento de desinfección de un efluente secundario para la posterior reutilización del agua regenerada en usos industriales. Para ello se selecciona la concentración de *E.coli* como parámetro indicador de la desinfección y se realiza la evaluación experimental de la influencia de las variables de operación densidad de corriente y concentración inicial de cloruro en la velocidad de eliminación de *E.coli*, del efluente secundario de la EDAR de Vuelta Ostrera (Cantabria).

Teniendo en cuenta la legislación relativa a reutilización de aguas regeneradas, para determinados usos además de *E.coli* es necesario controlar la presencia de *Legionella*. En este caso también se han llevado a cabo muestreos del efluente de la EDAR en distintas épocas del año, analizando su presencia.

Además de los parámetros microbiológicos contemplados en la legislación, se ha llevado a cabo un análisis de formación trihalometanos como indicador de la posible formación de subproductos de desinfección (SPDs), evaluando la influencia de la concentración inicial de cloruro en su formación.

3. Materiales y Métodos



En este apartado se describen los sistemas experimentales que se han utilizado en el presente trabajo y que consisten en 1) Sistema compacto de electro-oxidación a escala de laboratorio provisto de celda electroquímica con electrodos rectangulares de diamante dopado con boro soportado sobre silicio (DDB/Si), 2) Sistema experimental de electro-oxidación a escala de laboratorio provisto de celda electroquímica con electrodos circulares de distinto material, ánodo de DDB y cátodo de acero inoxidable, y 3) Sistema experimental de electro-oxidación a escala de laboratorio provisto de celda electroquímica con electrodos circulares, ambos de DDB.

En un segundo apartado, se describen las técnicas analíticas utilizadas para la determinación de las variables controladas durante los experimentos realizados. Dichas variables se pueden clasificar en cuatro grupos: 1) parámetros globales, 2) contaminantes mayoritarios, 3) microcontaminantes y 4) parámetros microbiológicos. En la Tabla 3.1 se indican las variables analizadas en cada grupo.

Tabla 3.1 Clasificación de las variables controladas

Parámetros Globales
pH Potencial de oxidación-reducción (ORP) Conductividad Salinidad Sólidos Totales Disueltos (TDS) Sólidos en suspensión (SS) Turbidez
Contaminantes Mayoritarios
Demanda Química de Oxígeno (DQO) Carbono Orgánico Total (COT) Amonio Cloro libre, Cloro Total, Cloro combinado Aniones (cloruro, clorato, perclorato, nitrito, nitrato) Trihalometanos (THMs)
Microcontaminantes
Fármacos Productos de Cuidado Personal PAHs Metales pesados Orgánicos Prioritarios
Parámetros Microbiológicos
<i>Legionella</i> <i>E.coli</i>

3.1 Sistemas de electro-oxidación a escala de laboratorio.

Durante el desarrollo de los distintos experimentos realizados en esta tesis se han utilizado 3 sistemas experimentales con una estructura similar pero en los que se utilizan celdas electroquímicas diferentes. Los 3 sistemas experimentales están formados principalmente por los siguientes componentes:

- Celda electroquímica provista de ánodo y cátodo de distintos materiales
- Tanque de alimentación
- Fuente de potencia
- Bomba recirculación
- Baño de refrigeración

En la Figura 3.1 se muestra un esquema de los principales componentes que conforman los sistemas experimentales de oxidación electroquímica.

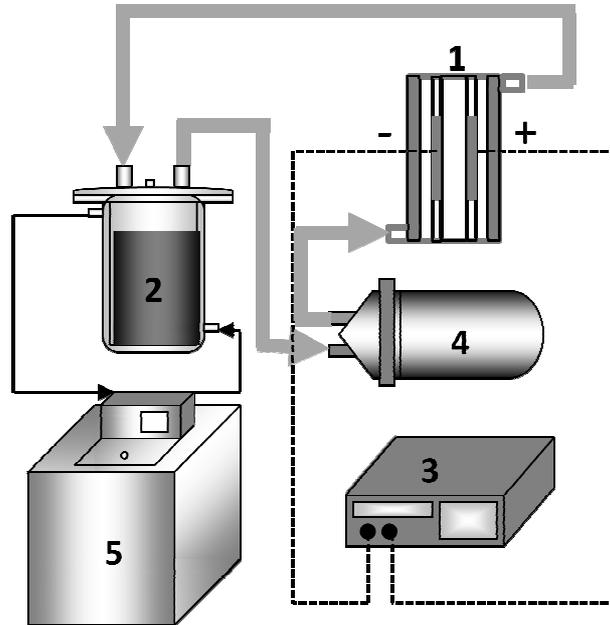


Fig. 3.1 Principales componentes de los sistemas experimentales de electrooxidación: 1. Celda electroquímica; 2. Tanque de alimentación; 3. Fuente de potencia; 4. Bomba de recirculación; 5. Sistema de refrigeración.

Tal y como se ha mencionado anteriormente, la principal diferencia entre los 3 sistemas experimentales utilizados reside en el tipo de celda electroquímica utilizada. En la Tabla 3.2 se presenta un resumen de las principales características de cada celda y la aplicación para la que se ha utilizado. Todas las celdas han sido adquiridas a la empresa Adamant Technologies (Suiza).

Tabla 3.2 Características de las celdas electroquímicas utilizadas.

Nombre	Área (cm ²)	Distancia entre electrodos (mm)	Material		Aplicaciones
			Ánodo	Cátodo	
Mini DiaCell	12,5	1	DDB	DDB	Desinfección.
DiaCell 110 PP	70	5	DDB	Acero Inoxidable	Tratamiento concentrados OI. Eliminación microcontaminantes.
DiaCell 110 PP	70	10	DDB	DDB	Eliminación de compuestos de nitrógeno.

El sistema experimental utilizado para la realización de los experimentos de desinfección es un sistema compacto, diseñado y suministrado por Adamant Technologies y es el que mayores diferencias presenta respecto a los otros dos. La celda, como se indica en la Tabla 3.2 es la más pequeña y con menor distancia entre electrodos, está formada por dos electrodos monopolares, rectangulares de dimensiones 50 x 25 mm². El tanque de alimentación, es un tanque de polietileno, de 20 L de capacidad, la fuente de potencia es capaz de trabajar en los intervalos de 0-3 A y de 0-48 V; la bomba con la que se recircula la alimentación es una bomba regulable con un intervalo de caudales entre 100 – 1000 L/h. En este caso no se utiliza sistema de refrigeración. Sin embargo en los otros dos sistemas la celda está formada por dos electrodos circulares de 100 mm de diámetro, con un área mayor que en la Mini DiaCell. Se trata del mismo modelo DiaCell, con diferencias en cuanto al material de los electrodos y distancia entre los mismos. El tanque de alimentación

utilizado en ambos casos es el mismo, y es un tanque de vidrio encamisado de 2L de capacidad, que permite trabajar a temperatura constante. Las fuentes de potencia utilizadas son: Agilent 6654 A, capaz de trabajar en los intervalos de 0-9 A y 0-60 V y Vitecom DC Power Supply 75HY3005D que trabaja de 0-5 A y de 0-30 V; la primera fuente de potencia ha sido utilizada en el tratamiento de concentrados de OI y en la eliminación de microcontaminantes, y la segunda en el estudio de eliminación de amonio, nitrato y nitrito. Se han utilizado diferentes bombas de recirculación todas ellas capaces de suministrar hasta 600 L/h.

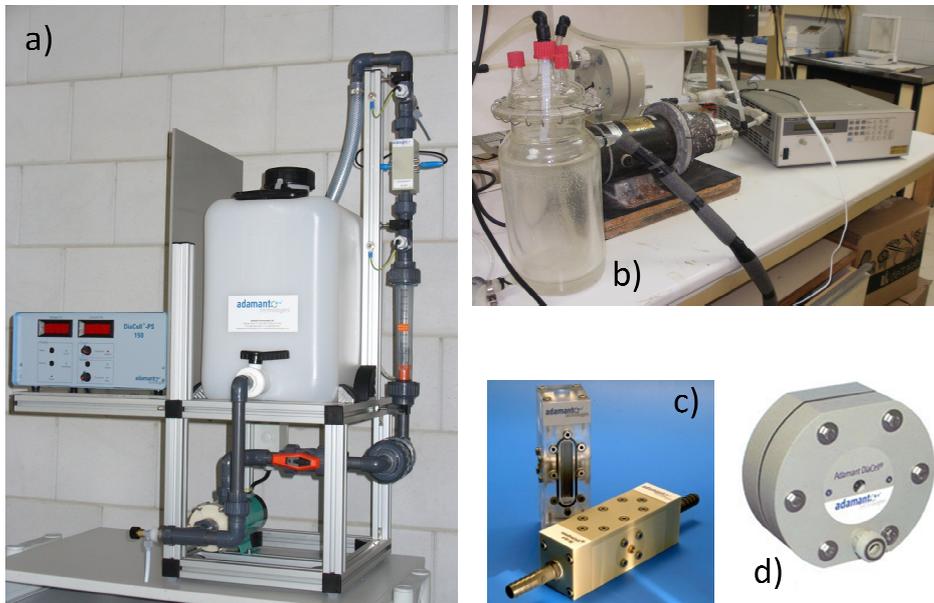


Fig. 3.2 Sistemas experimentales: a) Sistema experimental utilizado en los experimentos de desinfección; b) Sistema experimental utilizado en el resto de experimentos; c) Mini DiaCell; d) DiaCell.

3.2 Desarrollo de un experimento

Para llevar a cabo los experimentos en todos los casos se sigue un procedimiento similar. En primer lugar se seleccionan las condiciones experimentales: volumen a tratar, caudal, temperatura, densidad de corriente, J , concentración de electrolito, etc. Una vez preparada la disolución a tratar, se introduce el volumen seleccionado en cada caso en el tanque de alimentación, conectándose en ese momento el sistema de refrigeración de forma que se alcance la temperatura de trabajo deseada. A continuación se conecta la bomba de recirculación, ajustando el caudal de trabajo deseado. Una vez que el fluido está circulando a través de todo el sistema experimental, y se ha alcanzado la temperatura de trabajo, se conecta la fuente de alimentación que suministra la corriente a la celda electroquímica, fijándose el valor de intensidad que permita operar a la densidad de corriente elegida, ya que en todos los casos se trabaja en condiciones galvanostáticas. Al fijar la intensidad de corriente, se produce una diferencia de potencial, V cuya lectura aparece en la pantalla de la fuente de alimentación. En el momento en el que se empieza a suministrar corriente al sistema se empieza a contabilizar el tiempo. Justo en el momento antes de aplicar corriente, se toma la primera muestra (tiempo 0), y una vez se empieza a suministrar corriente se toman muestras cada cierto tiempo estipulado previamente para cada caso.

3.3 Métodos Analíticos

En este apartado se describen los métodos analíticos y equipos utilizados para la determinación de las distintas variables controladas durante la realización de los diferentes experimentos. Existe una serie de parámetros generales comunes a todos los experimentos realizados, principalmente para la caracterización de las aguas a tratar en cada caso. Entre ellos se encuentran pH, ORP (potencial de oxidación-reducción), conductividad, salinidad, sólidos totales disueltos (TDS), sólidos en suspensión (SS), turbidez, carbono orgánico total (COT), etc. Por otra parte, se encuentran las variables específicas de cada

proceso que han sido controladas a lo largo del tiempo de experimentación. Un resumen de las variables controladas en cada bloque de experimentos se muestra en la Tabla 3.3, donde también se indican los métodos analíticos utilizados para la determinación de las mismas.

Tabla 3.3 Variables estudiadas y métodos analíticos aplicados.

Experimentos/Aplicación	Parámetro	Método Analítico
Desinfección	<i>Legionella</i>	Detección y recuento de Legionella. UNE-ISO 11731:1998.
	<i>E.coli</i>	Método Colilert-18/Quanti-Tray 2000.
Tratamiento de concentrados de OI Eliminación de compuestos de nitrógeno.	DQO	Método de valoración con reflujo cerrado. Standard Methods 5220C
	Amonio	Destilación y valoración. Standard Methods 4500-NH ₃ .
	Cloro libre Cloro total Cloro combinado	Método Colorimétrico con N,N-dietil,1,4-fenilendiamina, destinado al control de rutina. ISO 7393-2:1985.
	Aniones (Cl ⁻ , ClO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻)	Cromatografía iónica.
	Trihalometanos (THMs)	Cromatografía de gases. Método EPA 8021 B.
Eliminación Contaminantes Emergentes	Microcontaminantes	Cromatografía líquida HPLC-MS siguiendo el procedimiento desarrollado por el grupo de investigación de Residuos de Plaguicidas de la Universidad de Almería.

pH y ORP

La medida de pH se realiza con un pH-metro portátil pH-25 (Crison) (Figura 3.3), calibrado con disoluciones patrón de pH 4, 7 y 9, y sonda de temperatura. El mismo equipo permite la determinación del potencial de oxidación (ORP).



Fig. 3.3 pH-metro portátil.

Conductividad, Salinidad y TDS

La medida de conductividad se realiza con un conductivímetro portátil HACH Sension-5 (Hach), que permite determinar conductividad, salinidad y sólidos totales disueltos (TDS), como el que se muestra en la Figura 3.4.



Fig. 3.4 Conductivímetro portátil

Sólidos en Suspensión

La determinación de sólidos en suspensión (SS) se ha realizado de acuerdo a la norma EN-872, método de filtración en filtro de fibra de vidrio. El método consiste en la realización de una filtración a vacío de un volumen de muestra conocido utilizando un filtro de vidrio. Para ello inicialmente se pesa el filtro en una balanza analítica y luego se realiza la filtración, de tal forma que parte de la muestra queda retenida en el filtro. Para calcular la cantidad de materia retenida, el filtro se introduce en una estufa a 105 °C, con el objetivo de eliminar el agua que haya quedado también retenida en el filtro hasta conseguir pesada constante. Con el peso inicial y final del filtro y con el volumen de muestra filtrado se realiza el siguiente cálculo:

$$SS = \frac{1000 \times (A - B)}{V} \quad (eq. 3.1)$$

donde:

SS = concentración de sólidos en suspensión, mg/L.

A = masa del filtro en mg después de la filtración.

B = masa del filtro en mg antes de la filtración.

V = volumen de muestra en mL.

Carbono Orgánico Total (COT)

La medida de carbono orgánico total (COT) se lleva a cabo en un analizador automático de carbono TOC-V CPH (Shimadzu) con muestreador ASI, mostrado en la Figura 3.5.

El carbono total está constituido por la componente de carbono orgánico y por el carbono inorgánico. El carbono orgánico (COT) es aquel que unido a oxígeno o hidrógeno forma los compuestos orgánicos, mientras que el inorgánico (CI) es la base estructural de ciertos compuestos inorgánicos como por ejemplo los carbonatos. Este método de análisis permite medir el carbono total (CT) y el carbono inorgánico (CI), de tal forma que por diferencia entre ambos se obtiene el valor del carbono orgánico total (COT).

$$COT = CT - CI \text{ (eq. 3.2)}$$



Fig. 3.5 Analizador automático de carbono COT-V-CPH Shimadzu con muestreador ASI.

Turbidez

Para llevar a cabo el análisis de la turbidez de cada una de las muestras se utiliza un turbidímetro Turbiquant 3000 DR (Merck) como el de la Figura 3.6.



Fig. 3.6 Turbidímetro Turbiquant 3000 IR.

Legionella

La *Legionella* se analiza siguiendo la norma ISO 11731:1998, Detección y recuento de *Legionella*, método aplicable a toda clase de muestras ambientales comprendiendo aguas potables, industriales, naturales y materiales asociados tales como sedimentos, depósitos y lodos.

Para llevar a cabo el análisis de *Legionella* inicialmente se han de preparar los medios de cultivo y los reactivos necesarios. Se requiere preparar 3 medios de cultivo distintos: i) GVPC; ii) BCYE; iii) BCYE-Cys. La composición de los medios de cultivo se indica en la Tabla 3.4. Una vez preparados los medios de cultivo, se introducen en las placas Petri, y se espera a que solidifiquen. El aspecto que presentan todas las placas una vez preparadas es como el que se muestra en la Figura 3.7.



Fig. 3.7 Placa Petri con el medio de cultivo para la determinación de *Legionella*.

Tabla 3.4 Medios de cultivo utilizados para la determinación de *Legionella*.

	GVPC	BCYE	BCYE-Cys
Contiene:	<p>Legionella CYE Agar Base (Oxoid) (contiene principalmente Carbón Activo)</p> <p style="text-align: center;">+</p> <p>Legionella BCYE Growth Supplement (Oxoid) (suplemento de crecimiento que contiene L-cisteína + Fe + aminoácidos)</p> <p style="text-align: center;">+</p> <p>Legionella GVPC Selective Supplement (suplemento de crecimiento que contiene antibióticos que evitan el crecimiento de otros microorganismos).</p>	<p>Legionella CYE Agar Base (Oxoid) (contiene principalmente Carbón Activo)</p> <p style="text-align: center;">+</p> <p>Legionella BCYE Growth Supplement (Oxoid) (suplemento de crecimiento que contiene L- cisteína + Fe + aminoácidos)</p>	<p>Legionella CYE Agar Base (Oxoid) (contiene principalmente Carbón Activo)</p>
Se utiliza para:	Siembra de la muestra e incubación durante 14 días.	Confirmación de colonias sospechosas de ser <i>Legionella</i> .	

Para cada muestra a analizar se realizan 6 siembras distintas en 6 placas con medio GVPC y se nombran de la siguiente forma:

- Muestra Directa
- Muestra Directa Filtrada
- Choque Térmico
- Choque Ácido
- Choque Térmico + Choque Ácido
- Muestra Diluida

En todas las placas es conveniente anotar la fecha de incubación.

La siembra ha de ser realizada en una campana de seguridad de nivel 2, por lo tanto antes de empezar a trabajar todo el material que vaya a ser utilizado durante la siembra de las muestras se introduce en la campana y se conecta la lámpara UV durante 10-15 minutos).

Muestra Directa

Se siembran directamente sobre una placa Petri con medio GVPC, 100 μ L de muestra sin manipular, tal y como se recibe.

Muestra Directa Filtrada

En una rampa de filtración conectada a una bomba a vacío se han de filtrar 400 mL de muestra sobre filtros de Nylon de 0,45 μ m. Si la filtración es muy costosa porque la muestra presenta un alto contenido en sólidos en suspensión que producen la saturación del filtro se procede a centrifugar la muestra antes de ser filtrada. Para ello, se introducen 200 mL de muestra en tubos falcon y se centrifugan durante 30 minutos a 3000 rpm. A continuación, se deshecha el sobrenadante conservando el pellet. Se juntan todos los pellets en un solo tubo falcon y se agitan en un agitador vortex. El contenido del tubo falcon es ahora la muestra a filtrar

Una vez filtrada la muestra, se retira el filtro de nylon de la ramba de filtración con la ayuda de unas pinzas y se introduce en un frasco ISO de 100 mL, al que previamente se han añadido 10 mL de Agua Ringer (9g NaCl/L + autoclave), recortándolo de la forma indicada en la Figura 3.8.

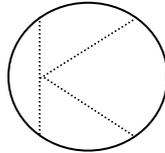


Fig. 3.8 Forma de recortar el filtro para ser introducido en el frasco ISO de 100 mL.

El frasco ISO con el filtro se introduce en el baño de ultrasonidos durante 4 minutos. Para preparar la placa GVPC denominada “muestra directa filtrada” se cogen 100 μ L de esta muestra y se siembran en su placa correspondiente.

Al final de este proceso ya está preparada la “muestra directa filtrada” y se puede proceder a la preparación del resto de muestras.

Choque Térmico

Se toma 1 mL de muestra directa filtrada y se lleva al baño maría a 50 $^{\circ}$ C durante 30 minutos. A continuación se siembran 100 μ L de muestra en una placa de Petri GVPC.

Choque Ácido

Se toma 1 mL de muestra directa filtrada y se añade 1 mL de disolución tampón de pH 2, agitar en el agitador vortex y se deja reaccionar durante 5 minutos. A continuación se siembran 100 μ L en una placa Petri que contiene el medio de cultivo GVPC.

Choque Térmico + Choque Ácido

Se toma 1 mL de muestra directa filtrada y se lleva al baño María a 50 °C durante 30 minutos, a continuación se añade 1 mL de disolución tampón de pH 2, se agita en un agitador vortex y se deja reaccionar durante 5 minutos antes de proceder a la siembra de 100 µL de muestra sobre una placa Petri que contiene medio GVPC.

Muestra diluida

Por lo general se suele preparar una dilución 1:100, utilizando Agua Ringer para preparar la disolución. La dilución se prepara a partir de la muestra directa filtrada. Una vez preparada la disolución se procede a la siembra de 100 µL de muestra sobre una placa Petri que contiene medio GVPC.

Siembra

Para llevar a cabo la siembra de cada muestra sobre las placas Petri que contienen el medio de cultivo GVPC, se colocan las placas sobre un agitador magnético de placas (Figura 3.9), se añade el volumen de muestra a sembrar con una micropipeta, y se realiza la siembra con la ayuda de un asa de siembra Digralsky (Figura 3.10), de forma que quede la muestra distribuida de forma homogénea por toda la placa Petri.



Fig. 3.9 Agitador magnético de placas.



Fig. 3.10 Asas de siembra Digrafsky.

Tras la siembra, las muestras son introducidas en la estufa a 37 °C, para comenzar su periodo de incubación que tiene una duración de 14 días. Las placas han de ser analizadas tras 24 horas de incubación, y después cada 48 horas hasta el final del periodo de incubación. El aspecto que presentan las placas sembradas es similar al de la Figura 3.11. *La Legionella* es capaz de crecer en no menos de 2 días formando colonias, normalmente blancas, o coloreadas que van desde el púrpura al azul o al verde amarillento. Por lo tanto, toda colonia sospechosa de ser *Legionella* ha de ser aislada y ser sembrada en los medios BCYE y BCYE-Cys para corroborar si se trata o no de una colonia de *Legionella*. Para llevar a cabo la siembra en estos otros dos medios se utiliza un asa Kollen, (Figura 3.12), retirando un fragmento de la colonia y colocándolo directamente en las placas i) BCYE-Cys, ii) BCYE, en ese orden, para evitar la deposición de fragmentos del medio que contiene la L-cisteína en el que no lo contiene, permitiendo así el desarrollo de la colonia y así evitar falsos positivos.

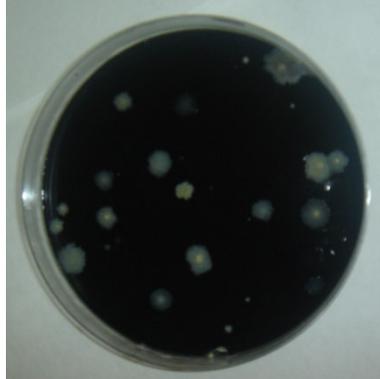


Fig. 3.11 Placa Petri en la que ha sido sembrada una muestra del efluente secundario de la EDAR de Vuelta Ostrera.

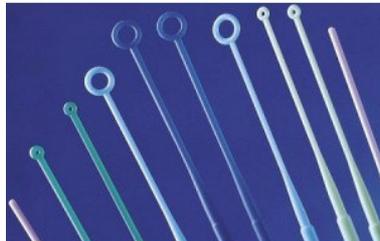


Fig. 3.12 Asas Kollen.

Tras el periodo de incubación se procede al recuento de colonias de *Legionella*, que generalmente se expresa en unidades formadoras de colonia por litro (ufc/L).

Para estimar el número de unidades formadoras de colonia (ufc) de *Legionella* en la muestra de agua, se selecciona la placa que muestre el máximo número de colonias confirmadas (Σ colonias) y se realiza el siguiente cálculo:

$$[\textit{Legionella}] \text{ (ufc/L)} = \Sigma \text{colonias} \times \text{Factor de dilución} \text{ (eq. 3.3)}$$

Si no se detectan en ningún caso colonias de *Legionella* el resultado se indica de la siguiente forma:

$$[\textit{Legionella}] < 1 \text{ ufc/L.}$$

Escherichia coli

Para la determinación de *E. coli* se ha utilizado el método Colilert-18/Quanti-Tray2000 para la cuantificación de *E. coli* y *coliformes* en agua potable (Laboratorios IDEXX), recogido en el Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater 18th, 19th and 20th Editions, y aceptado por la Orden SCO/778/2009 de 17 de marzo, sobre métodos alternativos para el análisis microbiológico del agua de consumo humano.

Se trata de un método enzimático basado en la tecnología de sustrato definido, con los nutrientes indicadores ONPG y MUG para detectar *Coliformes totales* y *E. coli*. Los coliformes utilizan su enzima β -galactosidasa para metabolizar ONPG y cambiarla de incolora a amarilla, mientras que los *E. coli* utilizan la β -glucuronidasa para metabolizar el MUG y crear fluorescencia. Un esquema del fundamento de análisis de los *Coliformes totales* y *E. coli*, puede observarse en la Figura 3.13. Por lo tanto se consideran *Coliformes totales* aquellos que cambian su color a amarillo y *E. coli* aquellos que además de ser amarillos presenten fluorescencia.

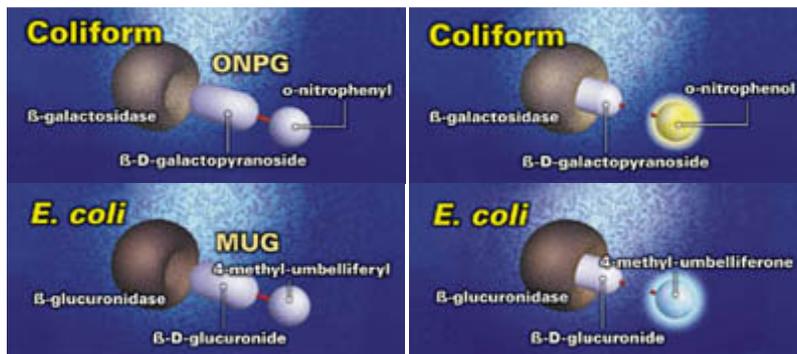


Fig. 3.13 La β -galactosidasa de los *Coliformes* metaboliza ONPG produciendo una coloración amarilla. La β -glucuronidasa de los *E. coli* metaboliza el MUG produciendo fluorescencia.

Todo el procedimiento de determinación de *E. coli* ha de llevarse a cabo en condiciones asépticas, conseguidas en una campana de seguridad o en su defecto mediante la utilización de un mechero bunsen. Una vez tomada la muestra, ésta se introduce en los frascos antiespumante (Figura 3.14) a los que se añade el reactivo contenido en la cápsula de Colilert-18 (Figura 3.15). Una vez disuelto el reactivo en la muestra, ésta se introduce en la bandeja Quanti-Tray 2000, formada por 49 pocillos grandes y 48 más pequeños, en las que se llevará a cabo el recuento de *E.coli*. La bandeja Quanti-Tray 2000 ha de ser cerrada mediante la utilización de una selladora (Figura 3.16). Una vez sellada, se introduce en la estufa a 37 °C durante 18 horas, período de incubación. Transcurridas las 18 horas se puede proceder al recuento. El recuento está basado en el método del número más probable (NMP) y consiste en contar el número de pocillos grandes y pequeños de la bandeja Quanti-Tray que han adquirido color amarillo y que además presentan fluorescencia. Para realizar el recuento por tanto, resulta necesario disponer de una cámara oscura con una lámpara ultravioleta (Figura 3.17) que permita visualizar la fluorescencia de los pocillos positivos. Con el número de pocillos grandes y pequeños se consulta una tabla de equivalencias, que traduce esos números en unidades formadoras de colonia por cada 100 mL de muestra (ufc/100 mL). El recuento de pocillos permite contabilizar de 0 – 2419 ufc/100mL, por lo que si se prevé un mayor contenido de *E.coli* en la muestra a analizar, ésta ha de ser diluida.



Fig. 3.14 Frascos antiespumante para la determinación de *E.coli*.



Fig. 3.15. Reactivo Colilert-18 (Laboratorios IDEXX) para la determinación de *E. coli* y bandejas Quanti-Tray 2000 para el recuento de *Coliformes totales* (pocillos amarillos) y *E. coli* (pocillos amarillos y fluorescentes).



Fig. 3.16 Selladora: Sealer 2XX (IDDEX) para sellar las bandejas Quanti-Tray 2000 antes de ser incubadas en la estufa.

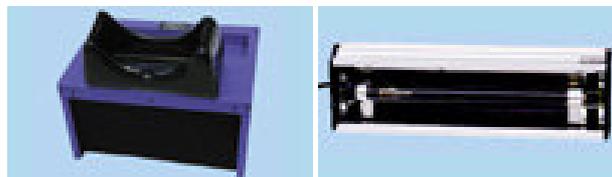


Fig. 3.17 Lámpara UV y cámara oscura para recuento de *E.coli*.

Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La demanda química de oxígeno (DQO) se determina mediante la oxidación de la materia orgánica en reflujo cerrado de acuerdo a lo establecido en el Standard Methods 5220 C, para el análisis de aguas y aguas residuales.

La materia orgánica presente en la muestra es digerida mediante la adición de una cantidad conocida de dicromato potásico ($K_2Cr_2O_7$), en presencia de un catalizador, sulfato de plata (Ag_2SO_4). La reacción se produce en medio ácido, por lo que es necesaria la adición de ácido sulfúrico (H_2SO_4). El reactivo no reducido es valorado con sulfato ferroso amónico, FAS ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$) utilizando ferroína como indicador.

La concentración de DQO en $mg\ O_2/L$, se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$DQO = 8000 \times (A-B) \times M/V_{muestra} \quad (eq. 3.4)$$

donde,

A = volumen de FAS en mL, consumido durante la valoración del blanco (agua destilada).

B = volumen de FAS en mL consumido durante la valoración de la muestra.

M = molaridad del FAS.

$V_{muestra}$ = volumen de muestra digerida en mL.

Amonio

El análisis de la concentración de amonio se lleva a cabo mediante el procedimiento indicado en el apartado 4500 del Standard Methods. Para ello se lleva a cabo una destilación en medio alcalino y una valoración ácido-base, posterior, del destilado recogido sobre ácido bórico. Para llevar a cabo la destilación se emplea un destilador Büchi modelo K-355 semiautomático, mostrado en la Figura 3.18. La valoración se realiza con ácido clorhídrico (HCl) 0,01 M, utilizando un indicador mixto (rojo de metilo + azul de metileno), que hace que la disolución vire de verde (medio alcalino) a violeta (medio ácido) punto final de la valoración.



Fig. 3.18 Destilador semi-automático para la determinación de $N\text{-NH}_4^+$.

La concentración de amonio se calcula mediante la siguiente expresión:

$$NH_4^+ (mg/L) = \frac{N_{HCl} \cdot V_{HCl}}{V_{muestra}} \cdot PM \cdot 1000 \quad (eq. 3.5)$$

Donde V_{HCl} es el volumen de ácido clorhídrico consumido en la valoración, V_{muestra} es el volumen de muestra que se ha valorado, N_{HCl} es la normalidad del ácido clorhídrico y PM es el peso molecular del amonio.

Cloro libre, total y combinado

En los experimentos en los que solo se analiza la concentración de cloro libre, se utiliza un colorímetro portátil DR/890 (Hach) (Figura 3.19). El método de análisis está basado en el DPD 8021 para agua, agua residual y agua de mar, según el cual el cloro contenido en la muestra, que se encuentra como ácido hipocloroso o ión hipoclorito, reacciona rápidamente con el indicador DPD (N,N-dietil-p-fenildiamina) de forma que la muestra pasa a tener un color magenta, proporcional a la concentración de cloro en la muestra.



Fig. 3.19 Colorímetro portátil para la determinación de cloro libre.

Por otra parte, cuando se realiza la determinación tanto de cloro libre, como de total se aplica el método DPD, de acuerdo a la norma EN ISO 7393-2. Dicho método se basa en la reacción directa entre el cloro libre y la N,N-dietil-1,4-fenilendiamina (DPD) dando lugar a la formación de un compuesto rojo, a un pH comprendido entre 6,2 y 6,5. La determinación de la concentración de cloro libre se lleva a cabo mediante valoración con sulfato del N,N-dietil-1,4-fenilendiamina (FAS), hasta obtener un líquido incoloro.

La determinación de cloro total se produce gracias a su reacción con DPD en presencia de exceso de ioduro de potasio, reacción que vuelve a dar lugar a la formación de un compuesto de color rojo, que se valora con FAS hasta obtener un líquido incoloro.

En ambos casos el volumen final de FAS consumido permite calcular la concentración de cloro libre y cloro total, y por diferencia entre ambos se puede calcular la concentración de cloro combinado:

$$\text{Cloro combinado} = \text{Cloro total} - \text{Cloro libre} \text{ (eq. 3.6)}$$

Aniones

La determinación de aniones se realiza mediante cromatografía iónica. La cromatografía iónica es un método eficaz para la separación y determinación de iones, basado en el uso de resinas de intercambio iónico. Cuando una muestra iónica atraviesa estas columnas, los iones presentes sufren una separación debido a las diferentes retenciones que sufren al interactuar con la fase fija de las columnas analíticas. Una vez separada, la muestra pasa a través de un detector, que registra la señal obtenida respecto al tiempo de retención. En esta tesis se han utilizado dos cromatógrafos diferentes el DX-120 y el ICS-1100, ambos de la casa DIONEX. Con los dos equipos se ha utilizado una columna AS9-HC, utilizando como eluyente una disolución de carbonato sódico 9mM. En la Figura 3.20 se muestran ambos equipos. El resultado del análisis son unos cromatogramas donde la posición de los máximos indica el ión presente (análisis cualitativo) y su área indica la cantidad en la que se encuentra dicho ión (análisis cuantitativo). En este caso, se utiliza esta técnica para la determinación de nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), cloruro (Cl^-), clorato (ClO_3^-), perclorato (ClO_4^-) y sulfato (SO_4^{2-}).

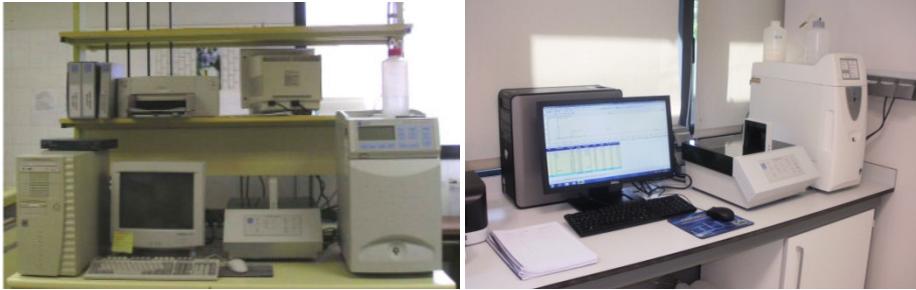


Fig. 3.20. Fotografía de los cromatógrafos iónicos DIONEX DX-120 e ICS-1100.

Análisis de Trihalometanos (THMs)

Entre los posibles productos de desinfección (DBPs) que pueden formarse durante el tratamiento de aguas que contienen especies cloradas, en esta tesis se ha decidido analizar la evolución de la concentración de trihalometanos, estudiando la presencia de: cloroformo (CHCl_3), bromodiclorometano (CHBrCl_2), dibromoclorometano (CHBr_2Cl) y bromoformo (CHBr_3).

El procedimiento de análisis está basado en el método EPA 8021 B para la determinación de compuestos orgánicos volátiles halogenados mediante cromatografía de gases, para lo que se utiliza un cromatógrafo de gases Agilent HP6890 con detector de captura electrónica GC/ECD. La columna utilizada es la DB-VRX 60mx0.32 mm con un grosor de 1.8 μm . La introducción de la muestra se realiza mediante un inyector Headspace, según el método EPA 5021. La rampa de temperaturas aplicada parte de una temperatura inicial de 50 °C, aumentándose 10°C/min hasta los 150 °C, que se mantienen durante 5 minutos y posteriormente 5 minutos a 250 °C. La temperatura del inyector es de 250 °C. El tiempo de análisis establecido es de 20 minutos.

Contaminantes Emergentes

El análisis de microcontaminantes se realiza mediante cromatografía de líquidos con detector de espectrometría de masas de triple cuadrupolo (LC/MS/MS) siguiendo el procedimiento desarrollado por el grupo de investigación de Residuos de Plaguicidas de la Universidad de Almería.

Para ello se utiliza un cromatógrafo de líquidos *Agilent* serie 1100 acoplado a un detector de espectrometría de masas 3200 QTrap MS/MS de *Applied Biosystems*, equipado con triple cuadrupolo y trampa de iones (Figura 3.21). La columna analítica utilizada es una C18 Zorbax SB de *Agilent* de 240 mm de longitud x 3 mm de diámetro y un relleno de 5 μm .



Fig. 3.21 Cromatógrafo LC-QTrap MS/MS.

El análisis de contaminantes emergentes puede dividirse en 3 etapas:

- a) Preparación de la muestra.
- b) Extracción en fase sólida (SPE).
- c) Análisis con LC/MS/MS.

Las muestras se toman en botes de vidrio y se conservan en el congelador hasta que vayan a ser analizadas.

A la hora de llevar a cabo el análisis se ha de esperar a que las muestras alcancen la temperatura ambiente. Antes de ser filtradas mediante el sistema de filtración a vacío con filtros de fibra de vidrio de 0,45 μm , han de ser homogeneizadas. Una vez filtradas, se ajusta el pH a un valor $8,0 \pm 0,1$ (pH óptimo para la etapa de extracción) utilizando para ello, amoníaco o ácido sulfúrico diluido con agua Milli-Q. Para comprobar la correcta recuperación de la etapa de extracción, la muestra se dopa con unos compuestos denominados “surrogate standards”, añadiendo una cantidad tal que la concentración de estos compuestos en la muestra final sea de 100 ppb. En este caso como surrogate standards se utilizan cafeína C_{13} y fenacetín.

Para la etapa de extracción en fase sólida se utiliza un sistema que consiste en un banco con una serie de válvulas sobre las que se colocan los cartuchos de extracción, Oasis HLB Waters 6 cc. Dicho banco, se conecta a una bomba de vacío y al abrir las válvulas del banco la muestra va pasando a través del adsorbente, tal y como puede observarse en la Figura 3.22. Antes de pasar la muestra a través del cartucho, éste ha de ser acondicionado. Para ello se hacen pasar a través del cartucho 6 mL de metanol para lavar el adsorbente y 8 mL de agua MilliQ a pH 8,0 para que el cartucho se encuentre en la misma fase en la que va a recibir la muestra. Una vez acondicionado el cartucho se puede empezar a pasar la muestra a través del mismo de forma que los analitos de interés quedan retenidos en la fase sólida. El volumen de muestra que se hace pasar a través del cartucho depende del grado de concentración final deseado. Los volúmenes utilizados en esta tesis se muestran en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Volúmenes de muestra para llevar a cabo la SPE.

Tipo Muestra	Volumen (mL)
<i>Muestras Tratadas</i>	400 mL
<i>Efluentes</i>	200 mL
<i>Influentes</i>	100 mL

**Fig. 3.22** Sistema manual de extracción en fase sólida.

Una vez pasado todo el volumen de muestra a través del cartucho de extracción, éste ha de ser lavado con 4 mL de agua MilliQ a pH 8,0 para después ser secado con una corriente de nitrógeno de alta pureza, en un sistema de secado de cartuchos, de vidrio conectado al evaporador TurboVap, como puede verse en la Figura 3.23.



Fig. 3.23 Sistema de secado de cartuchos y evaporador Turbo-Vap.

Tras el secado de los cartuchos se procede a la “recuperación” de los analitos de interés, para lo que hay que eluir las muestras con 8 mL de metanol que se hacen pasar a través de los cartuchos. Los 8 mL de metanol son los encargados de arrastrar los analitos adsorbidos en el cartucho de extracción, recogiénolos en unos tubos de ensayo. El volumen recogido, se lleva a sequedad con corriente de nitrógeno puro en el TurboVap y finalmente la muestra se recompone con 1 mL de fase móvil, que en este caso es Acetonitrilo:Agua, 10:90. Esto se lleva a un baño de ultrasonidos durante 3 minutos, se agita en un agitador vortex y por último se filtra con un filtro de jeringa de 0,45 μm de PTFE sobre un vial de análisis. El vial se conserva en el congelador hasta ser analizado en el cromatógrafo. Las condiciones de operación del LC/MS/MS en modo positivo y negativo se muestran en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Condiciones de operación del LC/MS/MS.

	Modo Positivo [M+H⁺]	Modo Negativo [M+H⁻]
CROMATOGRAFO		
Fases Móviles	(A) Acetonitrilo (B) MilliQ 0.1% Acido Fórmico	(A) Acetonitrilo (B) MilliQ
Flujo	0.2 mL/min	0.3 mL/min
Gradiente	De 10:90 (A:B) a 100 % A en 40 minutos. Mantener 100% durante 10 minutos. Re-equilibrado durante 15 minutos.	De 30:70 (A:B) en 7 min. Mantener 100% durante 8 minutos. Re-equilibrado durante 10 minutos.
Volumen de Inyección	20 µL	20 µL
Temperatura	Ambiente (no controlada)	Ambiente (no controlada)
DETECTOR		
	ESI (+)	ESI (-)
Voltaje	5000 V	-35000 V
Temperatura	500 °C	500 °C
GS1/GS2	50/40 psi	50/50 psi
Curtain gas	10	10

4. Resultados



En este apartado de la tesis se presentan los principales resultados obtenidos en las aplicaciones estudiadas de la tecnología de electro-oxidación con electrodos de DDB. Con el fin de presentar los datos de una forma sistemática este apartado se ha dividido a su vez en 3 subapartados: i) eliminación electroquímica de especies de nitrógeno en aguas contaminadas; ii) tratamiento terciario de un efluente de una EDAR mediante un proceso integrado de UF/OI/Electro-oxidación; e iii) desinfección de efluentes secundarios. En cada apartado se presenta una breve introducción con la motivación y justificación de la aplicación, la caracterización de las aguas tratadas y las condiciones de operación aplicadas, y por último un resumen de los principales resultados obtenidos.

4.1 Eliminación electroquímica de compuestos de nitrógeno en aguas contaminadas.

En los últimos años, la eliminación de compuestos de nitrógeno presentes en el agua ha sido objeto de especial atención debido a los problemas medioambientales que su presencia lleva asociados. El aumento del uso de este tipo de compuestos en la agricultura y en determinados sectores industriales, como por ejemplo el nuclear, ha provocado un aumento de la concentración de nitrato, nitrito y amonio en diferentes fuentes de suministro de agua, tales como aguas subterráneas, ríos, lagos, mares, etc. [1-3]. En principio el nitrato aparece como un compuesto relativamente no tóxico, sin embargo al poder ser reducido a nitrito en el medioambiente o en el sistema digestivo tras su consumo, puede causar enfermedades, como la metahemoglobinemia, un trastorno sanguíneo por el cual se acumula una cantidad anómala de hemoglobina en sangre, que puede afectar principalmente a bebés por lo que es también conocida como la “enfermedad de los bebés azules”; existen estudios en los que se ha demostrado la asociación de los nitratos y sus derivados con el cáncer de estómago, a través de la transformación de nitrato a nitrito, y de éste a nitrosaminas, compuestos conocidos como potencialmente carcinogénicos. Asimismo, el amonio está reconocido como causante de varias enfermedades, que afectan al sistema digestivo [4-6]. Por otra parte, la eliminación de este tipo de compuestos ha captado mucha atención en los últimos años debido a la necesidad de controlar la concentración de nutrientes en las aguas, con el objetivo de prevenir problemas de eutrofización [7, 8].

Entre las distintas tecnologías aplicadas para la eliminación de este tipo de compuestos los más utilizados son los procesos de separación con membranas, el intercambio iónico y los procesos biológicos [9, 10]. El intercambio iónico es una técnica ampliamente utilizada ya que se trata de un método selectivo que permite la eliminación del ión concreto que se desea. Sin embargo, esta tecnología presenta el inconveniente de que la etapa de

regeneración tiene como resultado la formación de un efluente en el que se encuentra el compuesto eliminado en mayor concentración y que por lo tanto debe ser tratado posteriormente, lo que conlleva un aumento considerable en los costes del proceso [11-13]. Una situación similar se encuentra en el caso de aplicación de los procesos con membranas, en los que se genera una corriente de concentrado que debe ser tratada posteriormente previo a su vertido [14]. Los tratamientos biológicos son considerados como la mejor opción cuando los niveles de concentración no son muy altos (10^{-3} M). En esos casos se considera como la alternativa más económica para el tratamiento de aguas residuales, sin embargo la situación cambia mucho cuando hay que hacer frente a altas concentraciones, ya que se convierte en un tratamiento lento e incompleto. Además requiere la monitorización y adición continua de una fuente de carbono, control de pH, mantenimiento de la temperatura, así como de una etapa de eliminación de subproductos [15-17].

Ante esta situación surge como alternativa la aplicación de métodos electroquímicos para la eliminación de estos compuestos, ya que se trata de procesos que utilizan los electrones como único reactivo, con mínima generación de residuos y fácil operación.

De acuerdo a la bibliografía, un método electroquímico ideal para la eliminación de compuestos de nitrógeno, debe combinar las siguientes ventajas: i) conversión selectiva a nitrógeno; ii) alta velocidad de eliminación; iii) alta eficiencia y iv) bajo consumo energético [18-21].

Tal y como cabe esperar, uno de los principales factores a considerar durante la aplicación de un tratamiento electroquímico es el material de electrodo, ya que éste ejerce una gran influencia tanto en la distribución de productos como en la velocidad de eliminación de los compuestos. Asimismo, la naturaleza y concentración del electrolito soporte seleccionado juega también un papel fundamental en la velocidad de eliminación de los compuestos de nitrógeno [20-22]. En este trabajo se utilizan electrodos de diamante dopado con boro

(DDB) por las ventajas que presentan, entre las que se puede destacar su gran ventana electroquímica que permite que tenga lugar un amplio abanico de reacciones. Por otra parte, como es ya sabido, si en la disolución a tratar hay iones cloruro, éste es oxidado a cloro que en disolución acuosa da lugar a la formación de ácido hipocloroso e ión hipoclorito, capaces de reaccionar con los compuestos de nitrógeno contribuyendo también a su eliminación, en el presente trabajo se ha realizado un estudio de la influencia de la concentración inicial de cloruro en la eliminación de nitrito, nitrato y amonio.

Todos los experimentos de electro-oxidación se han realizado a escala de laboratorio utilizando la celda electroquímica DiaCell 110-PP, siendo tanto el ánodo como el cátodo de DDB, con características que se presentan en la Tabla 3.1 del capítulo 3, conectada a la fuente de alimentación Vitecom 75-HY3005D. El tanque de alimentación y la bomba Pan World Magnet Pump NH-100 PX completan el sistema experimental. Con el objetivo de realizar todos los experimentos a temperatura constante de 20 °C, se utiliza un sistema de refrigeración, utilizando como refrigerante una mezcla de etilenglicol : agua (50:50).

4.1.1 Estudio cinético de la eliminación de nitrato y nitrito.

Para llevar a cabo el estudio de eliminación de nitrato y nitrito, se utilizan disoluciones sintéticas que se preparan disolviendo una cantidad de NaNO_3 ó NaNO_2 en agua ultrapura de forma que se consiga una concentración inicial de nitrato y nitrito, según el caso, de 100 mg N/L. Como se observa, las concentraciones iniciales de las especies se ajustan para tener la misma concentración inicial de nitrógeno. Mediante la adición de distintas cantidades de NaCl se consiguen los 3 niveles de concentración inicial de cloruro deseados: 0, 500 y 1000 mg/L. Un resumen de las condiciones de operación aplicadas para el estudio de influencia de la concentración inicial de cloruro tanto en la eliminación de nitrato como de nitrito se presenta en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Condiciones de operación de los experimentos de eliminación de compuestos de nitrógeno.

Bloque	Exp.	Tipo Disolución	[Compuesto nitrógeno a eliminar]	[Cl ⁻] ₀ (mg/L)	J (A/m ²)	Volumen (L)	Duración (h)
1	1	Sintética	[NO ₃ ⁻] = 100 mg N/L	0	400	1	5
	2			500			
	3			1000			
2	1	Sintética	[NO ₂ ⁻] = 100 mg N/L	0	400	1	5
	2			500			
	3			1000			
3	1	Sintética	[NH ₄ ⁺] ₀ = 100 mg N/L	0	400	1	6
	2			500			
	3			1000			
	4			2000			
	5	Sintética	[NH ₄ ⁺] ₀ = 1000 mg N/L	1200	400	1	6
	6			600			
	7	Lixiviado	[NH ₄ ⁺] ₀ = 1000 mg N/L	1200	400	1	6
	8				600		
4	9	Sintética	[NH ₄ ⁺] ₀ = 1000 mg N/L	5000	400	1	4
	10			10.000			
	11			20.000			
	12	Lixiviado	[NH ₄ ⁺] ₀ = 1000 mg N/L	5000	400	1	6
	13			10.000			4
	14			20.000			4

Estudio cinético.

En las Figuras 4.1 a, b y c, se muestran los cambios en la concentración de nitrato, nitrito y amoniacó durante el tratamiento electroquímico de disoluciones de nitrato sódico, para las 3 concentraciones de cloruro: 0, 500 y 1000 mg/L de cloruro, correspondientes al Bloque 1 de experimentos. Cuando se trabaja sin adición de NaCl se observa una disminución en la concentración de nitrato con el tiempo, dando lugar a la formación de amoniacó (2), como producto principal y de nitrito (1). A medida que transcurre el tiempo, la concentración de amoniacó aumenta progresivamente, mientras que la concentración de nitrito alcanza un máximo para luego comenzar a disminuir lentamente, debido a su oxidación de nuevo a nitrato (1), y a su reducción a amoniacó (3) y nitrógeno (4), de acuerdo a lo establecido por las reacciones (1)-(4) [18, 19, 22]. Dichas reacciones son las responsables de una alta formación de iones OH⁻, lo que se traduce en un aumento del pH, observado experimentalmente desde el primer momento, ya que inicialmente las disoluciones presentan valores de pH en torno a 6,5 y en la primera muestra tomada, tras 1 hora de tratamiento, alcanzan valores en torno a 12 como se aprecia en la Figura 4.2.



Al añadir cloruro a la disolución, la reducción de nitrato sigue teniendo lugar; se observa una ligera disminución en la velocidad de eliminación de nitrato al aumentar la concentración inicial de cloruro, atribuida a un aumento en la velocidad de oxidación del nitrito formado, dando lugar de nuevo a la formación de nitrato según la reacción (10); no obstante, de acuerdo a los

resultados experimentales, se concluye que no existe una influencia significativa de la concentración de cloruro en la velocidad de reducción de nitrato.

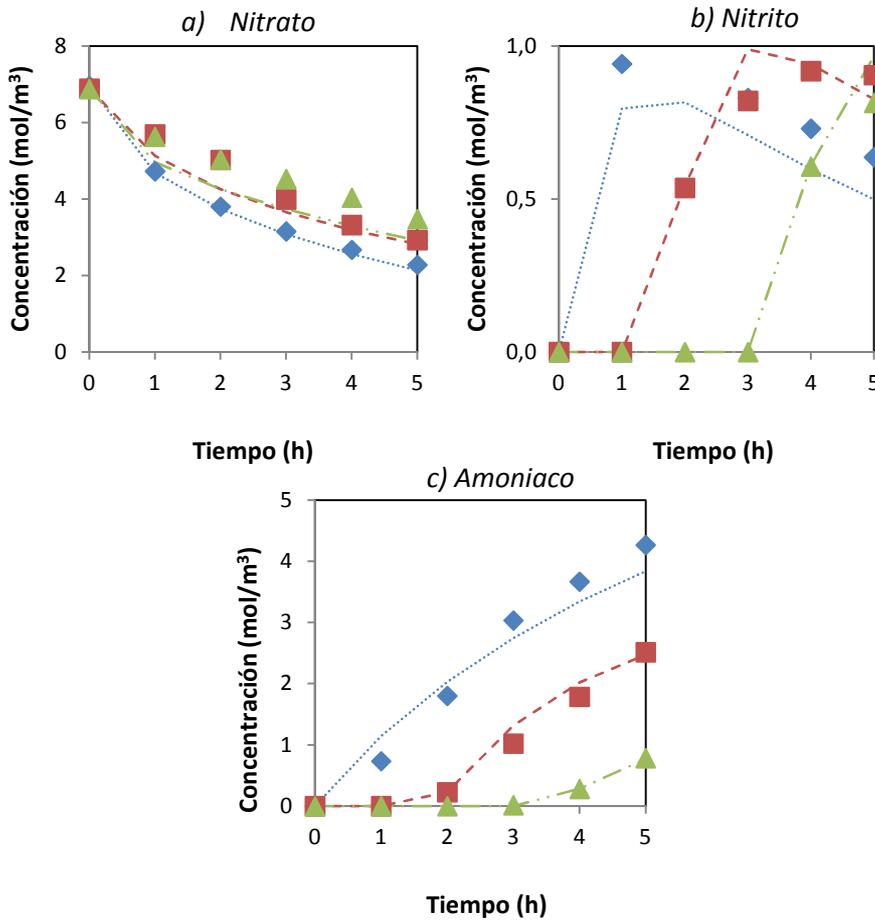


Fig. 4.1 Evolución de la concentración de las especies de nitrógeno con el tiempo para una $J = 400 \text{ A/m}^2$ y para las concentraciones de cloruro: \blacklozenge 0 mg/L; \blacksquare 500 mg/L; \blacktriangle 1000 mg/L, durante el tratamiento de disoluciones de nitrato sódico, experimentos correspondientes al Bloque 1 de la Tabla 4.1. Para las concentraciones de cloruro: 0 mg/L; - - - 500 mg/L; y - . - . 1000 mg/L, las líneas se corresponden con los datos simulados a partir del modelo propuesto.

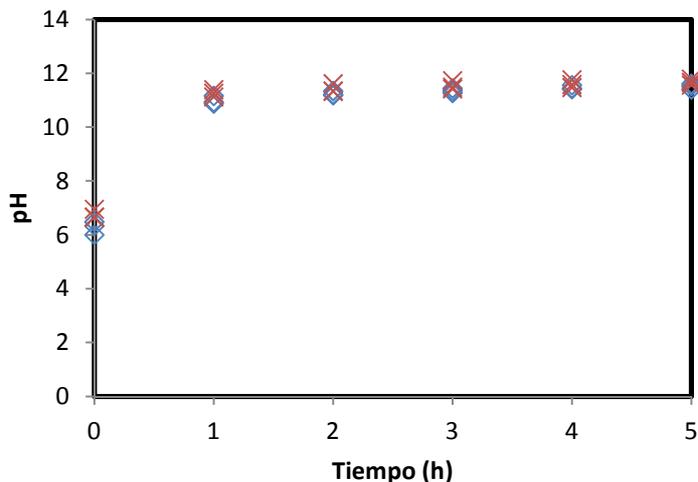
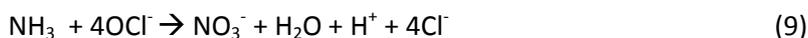
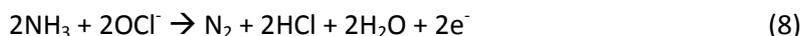
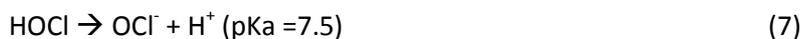


Fig. 4.2 Evolución del pH con el tiempo durante el tratamiento de disoluciones que contienen: \diamond nitrato sódico y \times nitrito sódico y distintas concentraciones de cloruro: 0 mg/L; 500 mg/L y 1000 mg/L, para una $J = 400 \text{ A/m}^2$. Condiciones experimentales correspondientes a los bloques 1 y 2 de la Tabla 4.1.

Donde es más significativa la influencia de la concentración inicial de cloruro en la distribución de los productos. Al aumentar la concentración inicial de cloruro se produce un retraso en la aparición tanto de nitrito como de amoníaco (Figuras 4.1 b y c). En ausencia de cloruro, el nitrito se detecta desde la primera muestra tomada, sin embargo al añadir 500 y 1000 mg/L de cloruro, el nitrito no es detectado hasta la segunda y cuarta hora de tratamiento, respectivamente, comportamiento que se asigna a la elevada velocidad de la oxidación indirecta del nitrito en presencia de cloruro (10). Una situación similar se produce con el amoníaco, en ausencia de cloruro se detecta la presencia de amoníaco desde la primera muestra y al añadir 500 y 1000 mg/L de cloruro aparece en la tercera y cuarta hora, respectivamente, debido a que tiene lugar la oxidación indirecta del amonio con el hipoclorito, según las reacciones (5)-(9). Una vez eliminado el cloruro de la disolución se detectan tanto nitrito como amoníaco, lo que permite establecer que en

presencia de cloruro las reacciones de oxidación de nitrito (10) y de amoníaco (8) y (9) tienen lugar de forma instantánea.



Existen diversos estudios sobre la influencia de la concentración de cloruro en la electro-reducción de nitrato, sin embargo las conclusiones alcanzadas son también distintas; por ejemplo, Li et al. (2009) [1, 2] en su trabajo sobre reducción de nitrato con cátodos de Cu operando con niveles de NaCl similares a los utilizados en esta tesis, establece porcentajes muy cercanos de eliminación de nitrato comprendidos entre 56 y 59 % tras 3 horas de tratamiento; sin embargo al utilizar cátodos de Fe y Ti detecta mayores diferencias en la reducción de nitrato para las distintas concentraciones de cloruro utilizadas, estableciendo una influencia negativa de la concentración de cloruro en la reducción de nitrato. Por el contrario, hay otros estudios que establecen una influencia positiva de la concentración de cloruro en la eliminación de nitrato; por ejemplo Katsounaros et al. (2009)[23] trabajando con electrodos de Sn y Lacasa et al. (2011) [24] con electrodos de DDB. Todo esto indica que el material del electrodo ejerce gran influencia sobre el mecanismo de reducción de nitrato, lo que confirma la complejidad del mecanismo de electro-reducción de nitrato por la cantidad de compuestos y reacciones implicados en el mismo [1,2, 4, 23, 25, 26].

Como puede verse en la Figura 4.3 y de acuerdo a lo establecido previamente en la bibliografía [4, 21], durante el tratamiento de disoluciones de nitrito sódico se observa una rápida disminución de la concentración de nitrito desde el primer momento. De hecho en ausencia de cloruro, ya en la primera muestra tomada, tras 1 hora de tratamiento se observa una eliminación de nitrito del 72 % disminuyendo posteriormente la velocidad de desaparición y en cambio al añadir NaCl, desde la primera muestra no se detecta nitrito, lo que vuelve a confirmar que la oxidación de nitrito en presencia de cloruro tiene lugar de forma prácticamente instantánea. Sin embargo, en el momento en que el cloruro es eliminado completamente, el nitrito empieza a aparecer de nuevo, aunque su formación tiene lugar de forma más lenta que su eliminación. En ausencia de cloruro el nitrito se oxida principalmente a nitrato (Figura 4.3 b), según la reacción (1), aunque también se forma amoníaco a través de las reacciones (2) y (3), como se muestra en la Figura 4.3 c, y aparece una pequeña concentración de nitrógeno, que en este caso ha sido calculada a partir del balance de materia a las especies de nitrógeno, con valores inferiores a 1 mol/m^3 , atribuida a la reacción (4). En presencia de cloruro, el nitrato sigue apareciendo como principal producto de la oxidación del nitrito, reacción (10), mostrando un comportamiento similar al observado en ausencia de cloruro, alcanza un máximo y posteriormente se elimina a una velocidad menor que la de formación. En este caso, durante la eliminación del nitrato formado se observa una influencia positiva de la concentración de cloruro en la velocidad de reducción del nitrato. Dicha influencia positiva puede ser justificada, porque en el momento en el que se alcanza la máxima concentración del nitrato formado por oxidación del nitrito, en la disolución no queda nitrito disponible para reaccionar con el ión hipoclorito, que daría lugar a la regeneración del nitrato, reacción (10), en congruencia con lo reportado previamente por otros autores [20, 24].

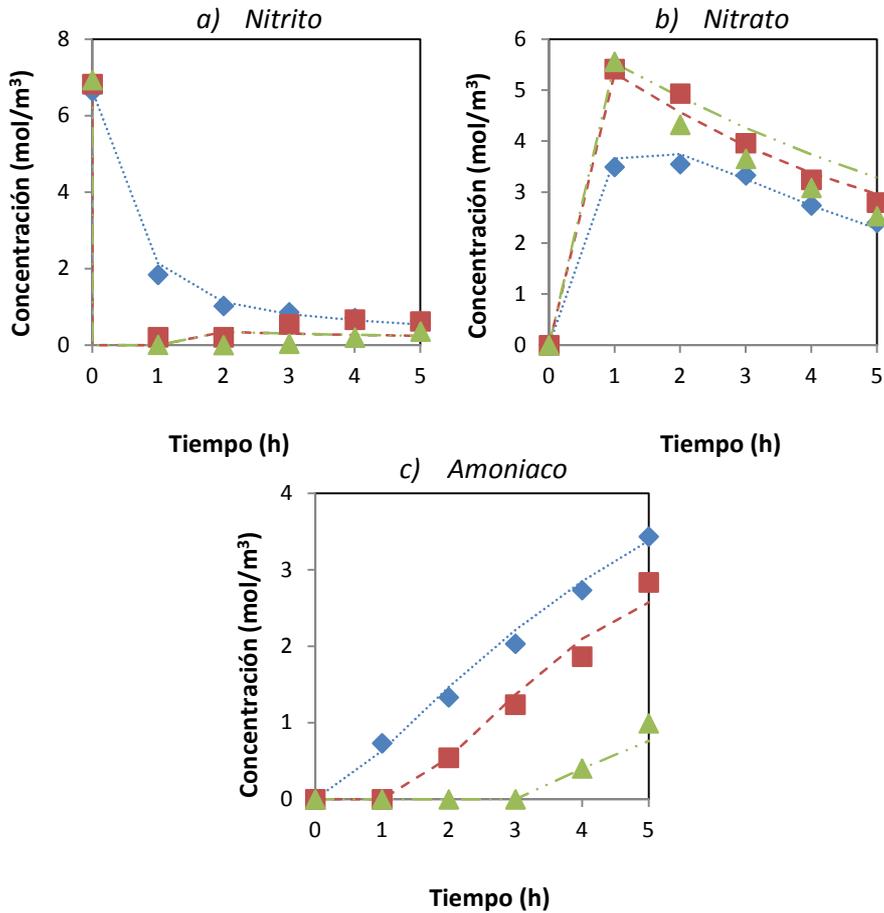


Fig. 4.3 Evolución de la concentración de las especies de nitrógeno con el tiempo para una $J = 400 \text{ A/m}^2$ y para las concentraciones de cloruro: \blacklozenge 0 mg/L; \blacksquare 500 mg/L \blacktriangle 1000 mg/L, durante el tratamiento de disoluciones de nitrito sódico, experimentos correspondientes al Bloque 2 de la Tabla 4.1. Para las concentraciones de cloruro:0 mg/L; ---500 mg/L; y -.-.-1000 mg/L, las líneas se corresponden con los datos simulados a partir del modelo propuesto.

Los resultados experimentales obtenidos permiten establecer que en la cinética de eliminación de nitrato existe una influencia acoplada de la concentración de cloruro y de nitrito presentes en la disolución. De tal forma que la presencia de nitrito en la disolución conduce a la obtención de una

distribución de productos diferentes que la obtenida en su ausencia, ya que en el primer caso participan las reacciones en las que interviene el nitrito.

Igual que lo observado con las disoluciones de nitrato sódico, un aumento en la concentración inicial de cloruro se traduce en la disminución de la velocidad de formación de amoníaco, no detectándose amoníaco hasta la segunda y cuarta horas de tratamiento, para 500 y 1000 mg/L de cloruro, respectivamente, coincidiendo con los tiempos para los que se consigue la completa eliminación del cloruro en cada caso, lo que confirma que en presencia de cloruro, el amoníaco es oxidado a nitrógeno de acuerdo a la reacción (8) [7, 19, 26, 27]; por ello se concluye que la formación de nitrógeno gas se ve favorecida al aumentar la concentración de cloruro [24, 27].

La distribución de las especies de cloro con el tiempo de operación se presenta en la Figura 4.4. La concentración de cloruro disminuye con el tiempo, alcanzándose su completa eliminación en todos los casos estudiados, siendo ésta más rápida cuanto menor es la concentración inicial de cloruro. De forma que tal y como se ha comentado previamente, una vez alcanzada su completa eliminación, comienzan a ser detectados de nuevo nitrito y amoníaco, ya que su eliminación se produce de forma instantánea siempre y cuando haya cloruro en el medio. De acuerdo a las reacciones (5)-(7), el cloruro se oxida principalmente a cloro, que a su vez es el responsable de la formación de cloro libre [28-30]. El cloro libre presenta un comportamiento de compuesto intermedio, aparece desde el primer momento, aumenta hasta alcanzar un máximo y luego comienza a desaparecer. Cuanto mayor es la concentración inicial de cloruro, mayor es la concentración máxima de cloro libre alcanzada en cada caso. Al mismo tiempo que se detecta presencia de cloro libre, también se detecta la presencia de clorato, que también muestra un comportamiento de compuesto intermedio, alcanzando un valor máximo mayor cuanto mayor es la concentración inicial de cloruro. Dicha eliminación tiene lugar debido a su oxidación a perclorato, compuesto que aumenta

progresivamente su concentración hasta alcanzar un valor estable [31-33]. La formación de clorato y perclorato se describe mediante las reacciones (11) y (12), respectivamente.

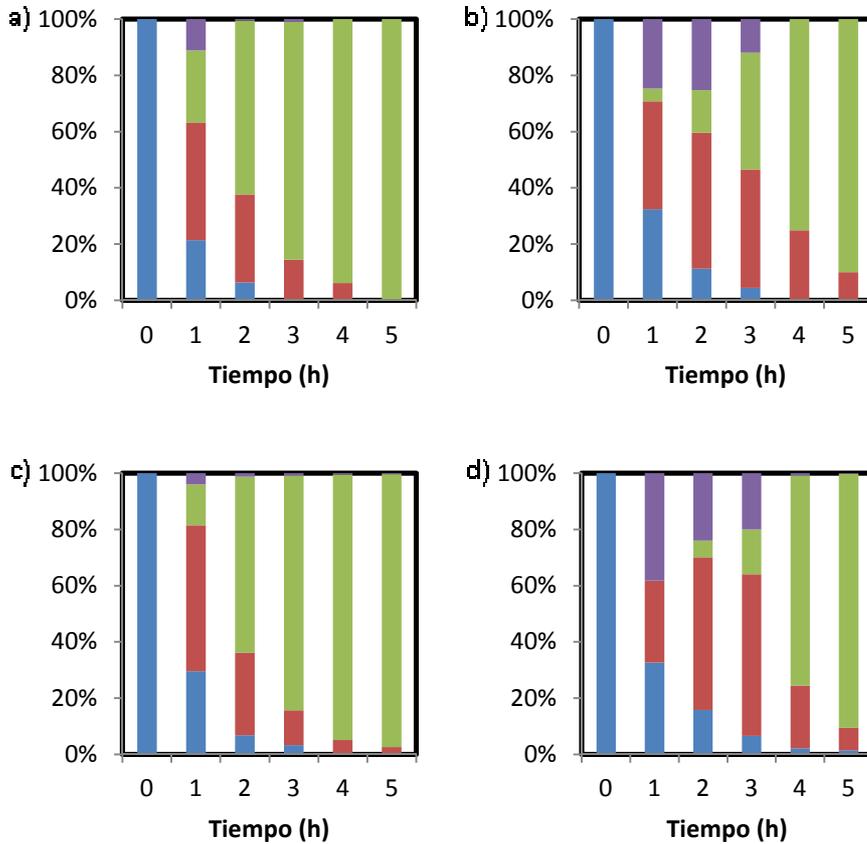
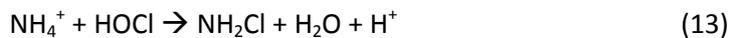
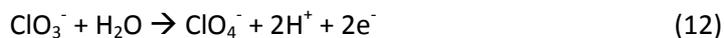
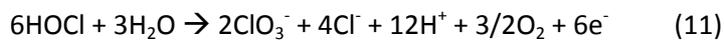


Fig. 4.4 Distribución de las especies de cloro (■ Cloruro; ■ Clorato; ■ Perclorato; ■ Cloro libre) durante el tiempo de operación a una $J = 400 \text{ A/m}^2$, para a) disoluciones de nitrato sódico y 500 mg/L de cloruro; b) disoluciones de nitrato sódico y 1000 mg/L de cloruro; c) disoluciones de nitrito sódico y 500 mg/L de cloruro y disoluciones de nitrito sódico y 1000 mg/L de cloruro.





Como durante el tratamiento existe la posibilidad de que coexistan en la disolución amoníaco y cloro libre, pueden tener lugar las reacciones (13)-(15) mediante las cuales se produce la formación de cloraminas. Por ello, se ha llevado a cabo también el análisis de la presencia de cloraminas en las muestras tomadas, aunque no han sido detectadas en ningún caso. Este hecho puede atribuirse al elevado pH alcanzado desde el principio del tratamiento (Figura 4.2), ya que de acuerdo a lo establecido previamente en la bibliografía, la formación de cloraminas como resultado de la oxidación de amonio por la acción del cloro libre puede considerarse despreciable a valores de pH superiores a 8 [29, 31], y en este caso los valores de pH alcanzados, tanto durante el tratamiento de disoluciones de nitrato sódico como de nitrito sódico, desde la primera hora de tratamiento son bastante altos, en torno a 12.

Modelado cinético

Una vez estudiado el comportamiento de cada uno de los compuestos de nitrógeno analizados, se realiza el análisis cinético de los mismos, con el objetivo de desarrollar un modelo matemático sencillo que permita predecir el comportamiento de las especies de nitrógeno durante el tratamiento electroquímico con electrodos de DDB. En la Figura 4.5 se presenta el esquema de reacción propuesto, formado por un total de 8 reacciones de primer orden que incluye reacciones directas e indirectas dependientes de la concentración de cloruro. Mediante el ajuste de los datos experimentales a las ecuaciones del modelo propuesto se realiza la estimación de las constantes cinéticas implicadas, utilizando el programa de simulación Aspen Custom Modeler (ASPENTECH).

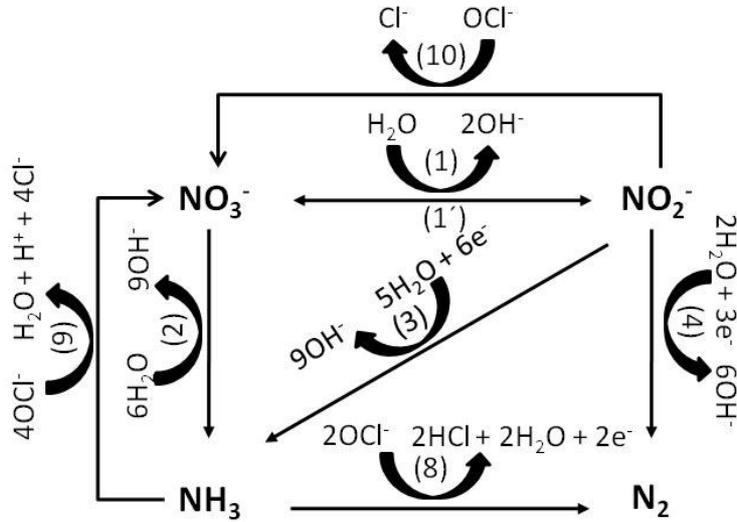


Fig. 4.5 Esquema de reacciones de las especies de nitrógeno durante el tratamiento electroquímico con electrodos de DDB.

En primer lugar se realiza el ajuste de los datos obtenidos en los experimentos realizados sin adición de cloruro sódico, lo que permite estimar las constantes cinéticas que no dependen de la concentración inicial de cloruro, que son K_1 , K_1' , K_2 , K_3 y K_4 . Las ecuaciones cinéticas del modelo que describe el comportamiento de las especies de nitrógeno en ausencia de cloruro son las siguientes:

$$-d[\text{NO}_3^-]/dt = (K_1 + K_2)[\text{NO}_3^-] - K_1'[\text{NO}_2^-] \quad (\text{eq. 4.1})$$

$$-d[\text{NO}_2^-]/dt = (K_1' + K_3 + K_4)[\text{NO}_2^-] - K_1[\text{NO}_3^-] \quad (\text{eq. 4.2})$$

$$d[\text{NH}_3]/dt = K_2[\text{NO}_3^-] + K_3[\text{NO}_2^-] \quad (\text{eq. 4.3})$$

$$d[\text{N}_2]/dt = K_4[\text{NO}_2^-] \quad (\text{eq. 4.4})$$

Los valores estimados de las constantes cinéticas de primer orden se presentan en la Tabla 4.2. De acuerdo con esos valores se puede establecer que en ausencia de cloruro la reacción más favorecida desde un punto de vista cinético es la oxidación de nitrito a nitrato, ya que es la que presenta el mayor

valor de la constante cinética, $3.5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. El resto de las reacciones tienen lugar con menor velocidad, de hecho las reacciones de reducción de nitrato presentan una constante cinética un orden de magnitud inferior; por último aparecen las reacciones de reducción de nitrito como las más lentas.

Tabla 4.2 Valores estimados de las constantes cinéticas.

Reacción			$K_i \text{ (s}^{-1}\text{)}$		
			[Cl ⁻] (mg/L)		
			0	500	1000
(1)	K_1	$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$	$7.7 \cdot 10^{-5}$	-	-
(1')	K'_1	$\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$	$3.5 \cdot 10^{-2}$	-	-
(2)	K_2	$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_3$	$5.7 \cdot 10^{-5}$	-	-
(3)	K_3	$\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_3$	$3.5 \cdot 10^{-4}$	-	-
(4)	K_4	$\text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2$	$9.6 \cdot 10^{-6}$	-	-
(8)	K_8	$\text{NH}_3 + \text{OCl}^- \rightarrow \text{N}_2$	-	$2.6 \cdot 10^{-5}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$
(9)	K_9	$\text{NH}_3 + \text{OCl}^- \rightarrow \text{NO}_3^-$	-	$2.1 \cdot 10^{-5}$	$9.7 \cdot 10^{-5}$
(10)	K_{10}	$\text{NO}_2^- + \text{OCl}^- \rightarrow \text{NO}_3^-$	-	$7.5 \cdot 10^{-4}$	

Una vez obtenidos los valores de las constantes cinéticas de las reacciones que no dependen de la concentración de cloruro, se procede a la estimación de los valores de las constantes cinéticas de las reacciones en presencia de cloruro en las que se ha incluido la influencia cinética del compuesto en el valor de la constante estimada, K_8 , K_9 y K_{10} . Las ecuaciones (4.5)-(4.8) del modelo describen el comportamiento de las especies en este caso. En la Tabla 4.2 se muestran los valores de las constantes cinéticas que dependen de la concentración inicial de cloruro. Como puede verse K_8 y K_9 dependen claramente de la concentración inicial de cloruro, mostrando un valor mayor cuanto mayor es la concentración inicial de cloruro. Sin embargo para K_{10} se considera el mismo valor para ambas concentraciones de cloruro, debido a la falta de sensibilidad del modelo sobre este parámetro, ya que la oxidación de nitrito a nitrato en presencia de cloruro tiene lugar prácticamente de forma instantánea. Lo que permite establecer que las reacciones de oxidación se ven cinéticamente favorecidas en presencia de cloruro en comparación con las reacciones de reducción.

$$-d[NO_3^-]/dt = (K_1 + K_2)[NO_3^-] - (K_1' + K_{10})[NO_2^-] - K_9[NH_4^+] \quad (eq.4.5)$$

$$-d[NO_2^-]/dt = (K_1' + K_3 + K_4 + K_{10})[NO_2^-] - K_1[NO_3^-] \quad (eq.4.6)$$

$$-d[NH_3]/dt = -K_2[NO_3^-] - K_3[NO_2^-] + (K_8 + K_9)[NH_3] \quad (eq.4.7)$$

$$d[N_2]/dt = K_4[NO_2^-] + K_8[NH_3] \quad (eq. 4.8)$$

En la Figura 4.6 se presenta un gráfico de paridad de los datos cinéticos de reducción de nitrato, donde se muestra que el 92 % de los datos simulados caen dentro del intervalo $C_{Exp} \pm 20\%C_{Exp}$, demostrando así la precisión del modelo y de los parámetros estimados.

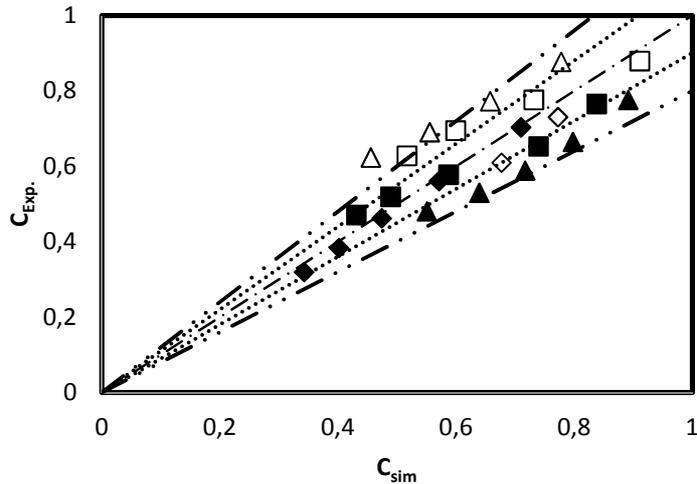


Fig. 4.6 Diagrama de paridad de la concentración adimensional de nitrato para todas las disoluciones tratadas: i) disoluciones de nitrato sódico y cloruro sódico con concentraciones iniciales de cloruro: \blacklozenge 0 mg/L; \blacksquare 500 mg/L y \blacktriangle 1000 mg/L y ii) disoluciones de nitrito sódico y cloruro sódico con concentraciones iniciales de cloruro: \diamond 0 mg/L; \square 500 mg/L y \triangle 1000 mg/L.

4.1.2 Estudio cinético de la eliminación de amonio

Para llevar a cabo el estudio cinético de eliminación de amonio inicialmente se realizan experimentos partiendo de disoluciones sintéticas con composición conocida y posteriormente se procede al análisis del comportamiento de lixiviados de vertedero. Las disoluciones sintéticas se preparan de forma similar al caso anterior en el que se ha estudiado la eliminación de nitrito y nitrato, disolviendo una cantidad de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ en agua ultrapura y añadiendo distintas cantidades de NaCl para alcanzar las concentraciones de cloruro iniciales deseadas, que oscilan entre 0 y 20.000 mg/L. En este caso, se distinguen dos niveles de concentración inicial de cloruro, uno bajo con valores de cloruro entre 0 y 2000 mg/L y otro nivel alto con concentraciones iniciales elevadas comprendidas entre 5000 y 10000 mg/L. Cuando se trabaja sin adición de NaCl, se añaden 500 mg/L de Na_2SO_4 a la disolución con el

objetivo de aumentar la conductividad de la disolución y poder operar a menores valores de potencial.

Los lixiviados utilizados proceden del vertedero de Meruelo (Cantabria) y han sido recogidos tras pasar éste por un filtro de 500 μm ubicado en el propio vertedero. Una vez recibido, en el laboratorio se vuelve a filtrar a través de unos filtros de mezcla de acetato de celulosa y nitrato de celulosa de 0,45 μm para evitar el taponamiento de la celda de electro-oxidación. Las principales características del lixiviado se muestran en la Tabla 4.3. Un resumen de los distintos experimentos realizados junto con las condiciones de operación de cada uno de ellos se muestra en la Tabla 4.1.

Tabla 4.3 Caracterización físico-química del lixiviado a tratar.

Parámetro	Valor
pH	8,25
Conductividad (mS/cm)	11,2
TDS (g/L)	6,1
DQO (mg/L)	2863
NH_4^+ (mg/L)	1193
F^- (mg/L)	23,5
Cl^- (mg/L)	1260
SO_4^{-2} (mg/L)	n.d.
NO_2^- (mg/L)	n.d.
NO_3^- (mg/L)	n.d.

n.d. = no detectado

*Estudio cinético.**Eliminación de amonio a bajas concentraciones iniciales de cloruro.*

En la primera tanda de experimentos del Bloque 3 (Exp. 1-4) se produce una reducción en la concentración de amonio con el tiempo de operación, observándose un aumento en la velocidad de eliminación de amonio al aumentar la concentración inicial de cloruro aplicada (Figura 4.7). De hecho para el caso en el que no se añade NaCl, la concentración de amonio varía muy poco en las 6 horas de tratamiento, lo que está de acuerdo con lo establecido previamente en la bibliografía [30]. Sin embargo al añadir NaCl la velocidad de oxidación de amonio se ve favorecida de tal forma que la velocidad inicial de oxidación de amonio aumenta desde 9,1 mg N/L h a 100,1 mg N/L h, al aumentar la concentración inicial de cloruro de 0 a 2000 mg/L, como se indica en la Tabla 4.4, donde se muestran los valores de las velocidades iniciales de eliminación de amonio y formación de nitrato, nitrógeno y cloraminas para cada una de las condiciones de operación aplicadas, obteniéndose tras 6 horas de tratamiento una reducción en la concentración de amonio del 26% y del 93% para 500 y 2000 mg/L de cloruro, respectivamente. Estos resultados permiten concluir tal y como cabía esperar, que la oxidación del amonio tiene lugar principalmente por oxidación indirecta mediada por las especies de cloro, de acuerdo a las reacciones (5)-(9) [1, 28, 34-39]

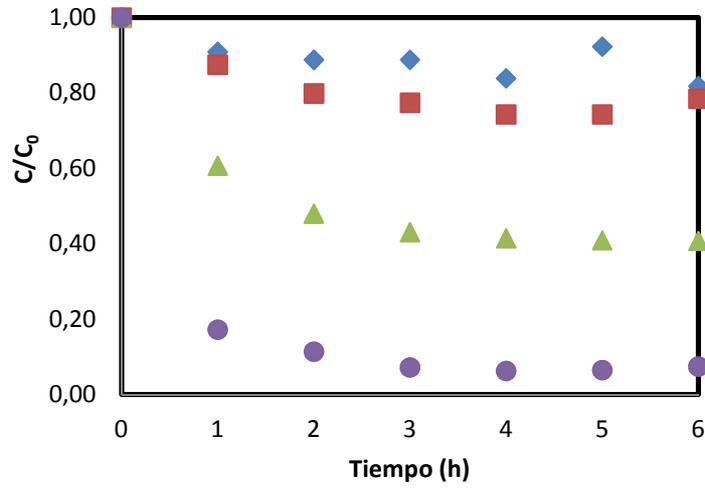


Fig. 4.7 Evolución de la concentración adimensional de amonio con el tiempo para disoluciones sintéticas que contienen 100 mg N-NH₄⁺/L y NaCl: ◆ 0 mg/L; ■ 500 mg/L; ▲ 1000 mg/L; ● 2000 mg/L, a $J = 400 \text{ A/m}^2$.

Tabla 4.4 Velocidad inicial de eliminación de amonio y formación de nitrato, cloraminas y nitrógeno durante el tratamiento electroquímico para cada una de las condiciones experimentales estudiadas.

Disolución a tratar	[Cl ⁻] (mg/L)	J (A/m ²)	Velocidad de eliminación (mg N/L h)		Velocidad de formación (mg N/L h)	
			r _{amonio}	r _{nitrato}	r _{cloraminas}	r _{nitrógeno}
Sintética [NH ₄ ⁺] = 100 mg N/L	0	400	9,1	0,0	n.a	6,7
	500	400	12,6	8,1	n.a.	10,0
	1000	400	44,7	12,6	n.a.	30,0
	2000	400	100,1	15,0	n.a.	80,0
Sintética [NH ₄ ⁺] = 1000 mg/L	1200	400	139,0	38,3	10,0	82,1
	1200	600	223,7	44,7	9,3	175,0
Lixiviado [NH ₄ ⁺] = 1000 mg/L	1200	400	84,0	30,8	5,0	48,1
	1200	600	126,0	49,4	22,8	56,9
Sintética [NH ₄ ⁺] = 1000 mg/L	5000	400	331,9	65,9	20,0	234,1
	10000	400	429,8	53,7	9,1	308,4
	20000	400	450,2	39,0	10,0	347,0
Lixiviado [NH ₄ ⁺] = 1000 mg/L	5000	400	263,1	58,1	11,7	186,9
	10000	400	334,2	58,8	28,3	228,2
	20000	400	348,9	48,6	33,1	280,4

En la Figura 4.8 se muestra la distribución de productos nitrogenados a lo largo del tiempo de operación para las distintas concentraciones de cloruro utilizadas. En todos los casos el nitrógeno aparece como el principal producto de la oxidación del amonio. Cuando no hay adición de NaCl, la pequeña cantidad de amonio eliminada se transforma en nitrógeno gas (datos no mostrados en la Figura 4.8). Al añadir NaCl, el nitrógeno sigue siendo el producto principal pero además aparece nitrato, no detectándose nitrito en ningún caso. El nitrato se forma desde el principio, aumenta con el tiempo alcanzando un máximo para luego comenzar a disminuir aunque lo hace de forma mucho más lenta. Como puede observarse, cuanto mayor es la concentración de NaCl aplicada, mayor es la concentración de nitrato alcanzada.

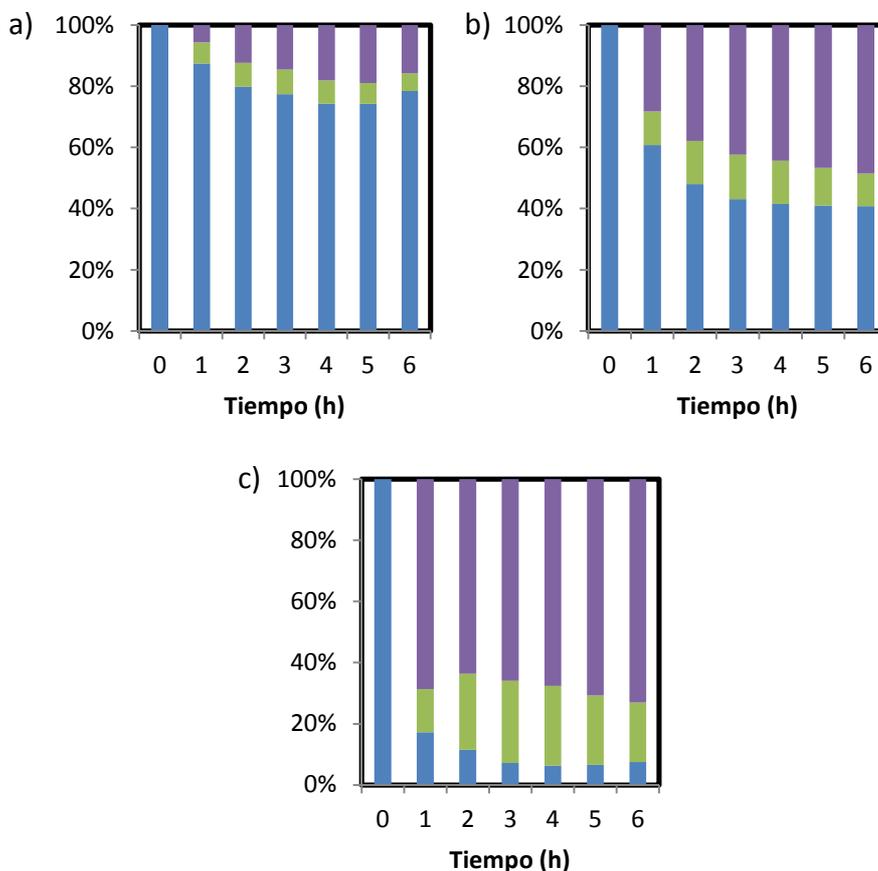


Fig. 4.8 Distribución de especies nitrogenadas (■ Amonio; ■ Nitrito; ■ Nitrato; ■ Nitrógeno) a lo largo del tiempo de operación durante el tratamiento de disoluciones sintéticas que contienen 100 mg N-NH_4^+ /L y NaCl: a) 500 mg/L; b) 1000 mg/L; c) 2000 mg/L, a $J = 400 \text{ A/m}^2$.

En relación a las especies de cloro, en este primer bloque de experimentos se determina la evolución de la concentración de cloruro, clorato y cloro libre con el tiempo. El cloruro disminuye hasta ser eliminado, siendo necesario más tiempo para alcanzar la completa eliminación cuanto mayor es su concentración inicial. A medida que el cloruro va desapareciendo, se observa un aumento en la concentración de clorato, como puede verse en la Figura 4.9, mostrando un comportamiento de compuesto intermedio, ya que se forma, alcanza un máximo y luego comienza a disminuir hasta ser eliminado.

En cuanto a la concentración de cloro libre, para concentraciones iniciales de NaCl inferiores a 1000 mg/L, se mantiene prácticamente constante en valores muy bajos, sin embargo para mayores concentraciones de NaCl, muestra también un comportamiento de compuesto intermedio, alcanzando un valor máximo mayor cuanto mayor es la concentración inicial de NaCl.

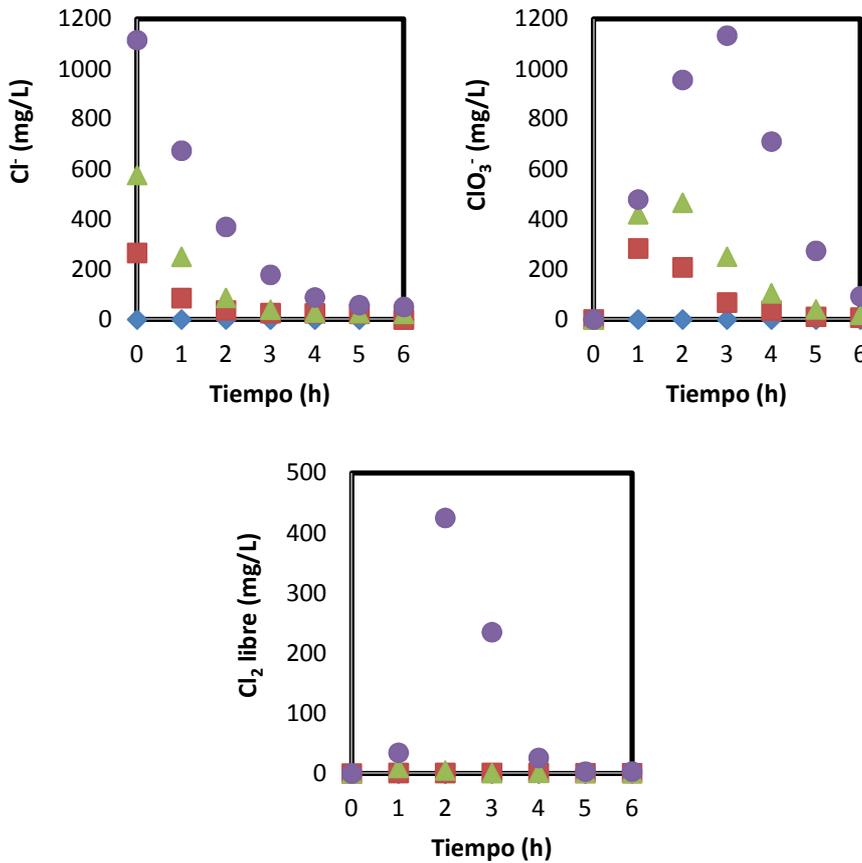


Fig. 4.9 Evolución la concentración de las especies de cloro analizadas (Cl⁻, ClO₃⁻ y Cl₂ libre) con el tiempo durante el tratamiento de disoluciones sintéticas que contienen 100 mg N-NH₄⁺/L y NaCl: ◆ 0 mg/L; ■ 500 mg/L; ▲ 1000 mg/L; ● 2000 mg/L, a $J = 400 \text{ A/m}^2$.

La evolución del pH a lo largo del tiempo de operación para cada concentración de cloruro utilizada (0-2000 mg /L) se muestra en la Figura 4.10. Aunque se analiza el pH en todas las muestras tomadas, no se lleva a cabo ningún tipo de control o ajuste del mismo durante la experimentación. Como puede observarse, para el caso de no adición de NaCl el pH inicial es 4,7, valor que aumenta hasta 5,1 y se mantiene prácticamente constante durante todo el experimento. Sin embargo, al añadir NaCl el pH disminuye desde el primer momento alcanzando valores entre 2,2 y 2,9, mostrando valores más bajos cuanto mayor es la concentración de NaCl añadida. Este hecho puede ser justificado porque las reacciones implicadas en la oxidación indirecta del amonio (reacciones (5)-(9)), producen cantidades elevadas de H^+ , que hacen que el pH disminuya. Por eso, en el caso en el que no se añade NaCl, estas reacciones no tienen lugar y el pH se mantiene prácticamente constante, y cuando se añade NaCl el pH disminuye rápidamente porque las reacciones tienen lugar.

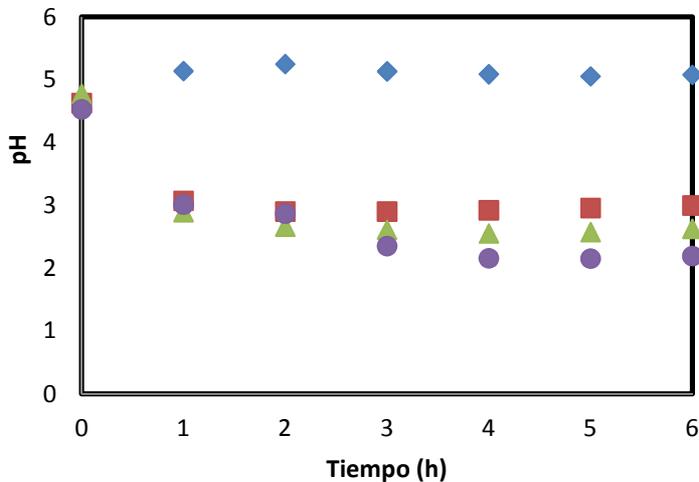


Fig. 4.10 Evolución del pH con el tiempo para disoluciones sintéticas que contienen $100 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{L}$ y NaCl: \blacklozenge 0 mg/L; \blacksquare 500 mg/L; \blacktriangle 1000 mg/L; \bullet 2000 mg/L, a $J = 400 \text{ A/m}^2$.

Los experimentos 5, 6 y 7, 8, del Bloque 3, permiten analizar el comportamiento tanto de las especies de nitrógeno como de cloro, al operar a distintos valores de J , así como también comparar lo que ocurre al trabajar con disoluciones sintéticas y con lixiviados de vertedero, ya que como se puede ver en la Tabla 4.1, las concentraciones iniciales tanto de amonio como de cloruro que presentan las disoluciones sintéticas son similares a las que se han determinado en el lixiviado de vertedero.

En la Figura 4.11 se muestra el cambio de la concentración de amonio para los dos valores de J aplicados. Durante el tratamiento de disoluciones sintéticas para los dos valores de J la concentración de amonio disminuye desde el primer momento hasta alcanzar una región en torno a los 710-750 mg/L, donde permanece constante, coincidiendo con el momento en el que se produce la completa eliminación del cloruro (Figura 4.14) lo que de nuevo indica que la oxidación del amonio tiene lugar principalmente mediante oxidación indirecta. Aunque para los dos valores de J se consiguen alcanzar porcentajes de eliminación similares, se observan mayores diferencias en la distribución de productos. Como se muestra en las Figuras 4.12 a y b, al aplicar una densidad de corriente de 400 A/m^2 , tiene lugar la formación de nitrato y nitrógeno al mismo nivel, mientras que si se aplican 600 A/m^2 , el nitrógeno aparece como compuesto mayoritario, un 61,5% de nitrógeno frente a un 38,5% de nitrato, de tal forma que el aumento de J favorece la formación de nitrógeno, posiblemente debido a que la cinética de la reacción (8) resulta más rápida que la de la reacción (9) al aplicar un valor de densidad de corriente mayor.

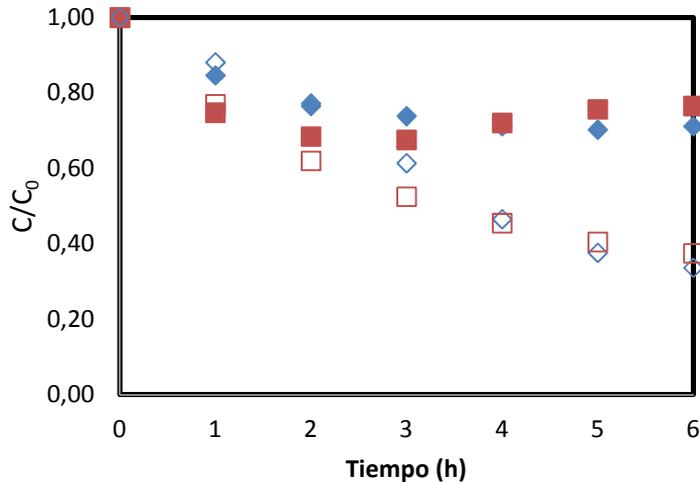


Fig. 4.11 Evolución de la concentración de amonio con el tiempo durante el tratamiento de disoluciones sintéticas que contienen 1000 mg/L NH_4^+ y 1200 mg/L de Cl^- para J : \blacklozenge 400 A/m²; \blacksquare 600 A/m² y de lixiviados para J : \diamond 400 A/m²; \square 600 A/m².

En la Figura 4.11 se muestra también la evolución de la concentración de amonio para las dos J aplicadas, para el tratamiento de lixiviados de vertedero. Desde el principio y hasta la tercera hora de operación la velocidad de eliminación de amonio es mayor a 600 A/m² que a 400 A/m². De hecho de acuerdo a los valores iniciales de eliminación amonio mostrados en la Tabla 4.4, la velocidad de eliminación de amonio aumenta de 84 mg N/L h a 126 mg N/L h, al aumentar J de 400 A/m² a 600 A/m². Pero tras la tercera hora de tratamiento el amonio sigue la misma tendencia para los dos valores de J , alcanzando porcentajes de eliminación finales en torno al 60-65 %. Este hecho puede explicarse porque la oxidación de cloruro es más rápida cuanto mayor es la J aplicada, lo que hace que para la cuarta hora de tratamiento a J 600 A/m², el cloruro haya sido completamente eliminado y para J 400 A/m² siga habiendo cloruro todavía al final del experimento, destacando de nuevo la importancia de la oxidación indirecta.

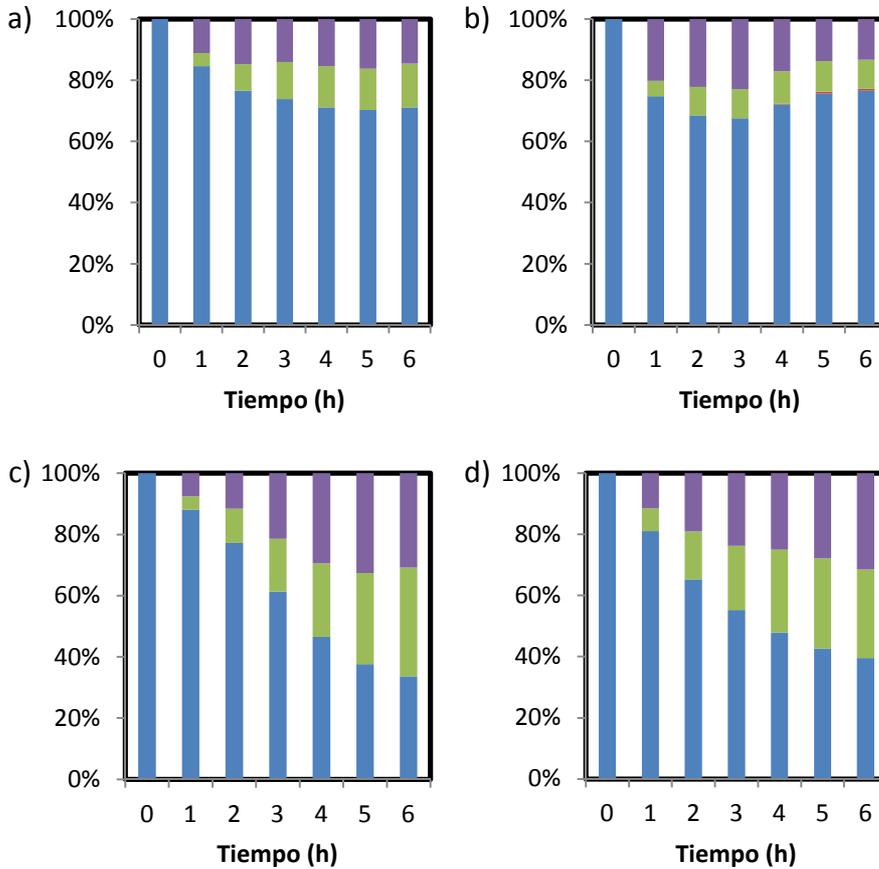


Fig. 4.12 Distribución de las especies de nitrógeno (■ Amonio; ■ Nitrito; ■ Nitrato; ■ Nitrógeno) con el tiempo, durante el tratamiento de disoluciones sintéticas que contienen 1000 mg/L de NH_4^+ y 1200 mg/L de Cl^- , a J : a) 400 A/m^2 ; b) 600 A/m^2 y lixiviados a J : c) 400 A/m^2 y d) 600 A/m^2 .

En las Figuras 4.12 c y d, se muestra la distribución de las especies de nitrógeno durante el tratamiento de lixiviados para las dos J aplicadas. Igual que ocurría durante el tratamiento de disoluciones sintéticas, el amonio se transforma principalmente en nitrógeno y nitrato, prácticamente al mismo porcentaje para los dos valores de J . En ninguno de los casos, ni con disoluciones sintéticas ni con lixiviados se detecta la presencia de nitrito, seguramente debido a su rápida oxidación a nitrato.

Las diferencias observadas entre el comportamiento de las disoluciones sintéticas y los lixiviados durante la electro-oxidación son atribuidas principalmente a la presencia de materia orgánica en estos últimos, ya que la materia orgánica y el cloruro compiten por la densidad de corriente disponible para su oxidación, haciendo que la oxidación del cloruro tenga lugar de forma más lenta y por lo tanto haciendo que haya una fuente de cloruro disponible durante más tiempo [40].

Respecto a los cambios producidos en el pH se observa un comportamiento diferente en el tratamiento de lixiviados frente al mostrado por las disoluciones sintéticas (Figura 4.13). Como las disoluciones sintéticas solo contienen inicialmente iones amonio y cloruro, el pH inicial de las mismas se encuentra en torno a 4,4, valor que disminuye con el tiempo alcanzando un estado estacionario en torno a 2, como ocurría en los experimentos (1)-(4). Sin embargo, los lixiviados presentan un pH inicial promedio de 8,7, que comienza a disminuir con el tiempo, observándose un comportamiento distinto al aplicar un valor de J u otro. Al aplicar una J de 400 A/m^2 , el pH disminuye hasta 7 y ahí permanece prácticamente constante; por el contrario al aplicar una J de 600 A/m^2 el pH disminuye hasta 7,3 y a la cuarta hora vuelve a aumentar su valor, alcanzando al final del experimento un valor en torno a 8,6. Este hecho puede estar relacionado con la cantidad de cloro libre disponible en la disolución, ya que las principales diferencias observadas al aplicar una J de 400 A/m^2 o de 600 A/m^2 , se encuentran en la cuarta hora de tratamiento, hora en la cual para J 600 A/m^2 se consigue la completa eliminación del cloruro, y la concentración de cloro resulta menor que para el caso de 400 A/m^2 (Figura 4. 14), lo que impide que tengan lugar las reacciones de oxidación indirecta del amonio a la misma velocidad y por lo tanto se produce una disminución en la concentración de H^+ formados.

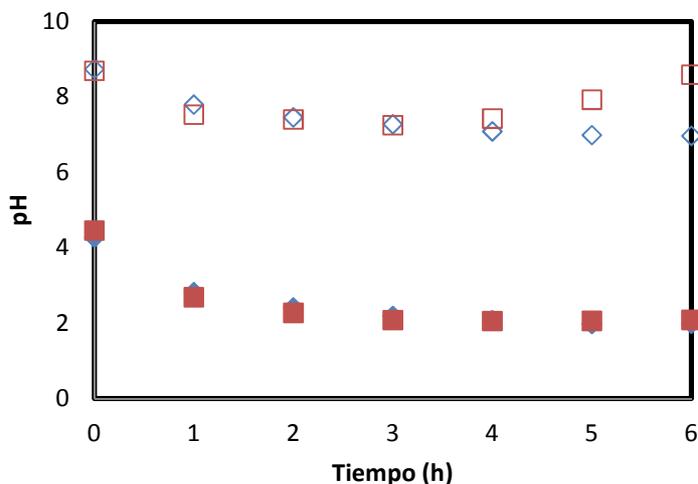


Fig. 4.13 Evolución del pH con el tiempo durante el tratamiento de disoluciones sintéticas que contienen 1000 mg/L NH_4^+ y 1200 mg/L de Cl^- para J : \blacklozenge 400 A/m²; \blacksquare 600 A/m² y lixiviados para J : \diamond 400 A/m²; \square 600 A/m².

En relación al análisis de las especies de cloro formadas durante la oxidación del amonio en presencia de cloruro, según la bibliografía consultada durante la electro-oxidación con electrodos de DDB hay que prestar especial atención a la formación de clorato y perclorato [29, 31-33, 41], descrita por las reacciones (11) y (12), así como también a la formación de cloraminas [42, 43] descrita por las reacciones (13)-(15) [29, 32, 33, 41]. Por ello, en los experimentos (5)-(8) además de las especies cloradas analizadas en los experimentos (1)-(4), cloruro, clorato y cloro libre, se analiza también la formación de perclorato y cloraminas.

En la Figura 4.14 se muestra la distribución de especies cloradas con el tiempo de operación para las dos densidades de corriente aplicadas, 400 y 600 A/m², observándose un comportamiento similar para los dos valores de J durante el tratamiento de disoluciones sintéticas, pero distintas tendencias durante el tratamiento de lixiviados. El cloruro disminuye con el tiempo en todos los casos. Durante el tratamiento de disoluciones sintéticas se alcanza su completa eliminación tras la tercera hora de tratamiento para las dos J , sin

embargo, durante el tratamiento de lixiviados, la eliminación de cloruro tiene lugar de forma más rápida a 600 A/m^2 que a 400 A/m^2 , no consiguiéndose su completa eliminación en este último caso. De forma similar a lo que ocurriría en los experimentos (1)-(4), una vez que el cloruro comienza a eliminarse empieza a aparecer cloro libre, mostrando un comportamiento de compuesto intermedio, alcanzando un valor máximo a mayor concentración cuanto mayor es la densidad de corriente aplicada. Se observa asimismo, la aparición de cloraminas, mostrando también un comportamiento de compuesto intermedio, siendo su formación y eliminación más lenta cuanto menor es la densidad de corriente aplicada, siendo estas diferencias más acusadas en el tratamiento de lixiviados que de disoluciones sintéticas. El clorato vuelve de nuevo a mostrar un comportamiento de compuesto intermedio, ya que se va formando con el tiempo pero luego desaparece debido a su posterior oxidación a perclorato. Solo durante el tratamiento de lixiviados a una J de 400 A/m^2 , la concentración de clorato aumenta durante todo el experimento, detectándose un retardo en la formación de perclorato respecto al caso de J 600 A/m^2 . A pesar de que en la bibliografía consultada se indica que la formación tanto de clorato como de perclorato se ve favorecida a pH básico, en esta tesis se observa la formación de ambos compuestos a niveles importantes operando a pH ácido, alrededor de 2 [32, 33]. De hecho se observa que la concentración de perclorato aumenta con el tiempo hasta alcanzar una región en la que permanece constante, indicando así que se trata de un producto final de la oxidación del cloruro; se concluye por tanto, que el principal efecto de J reside en la velocidad de oxidación que es mayor cuanto mayor es la J aplicada.

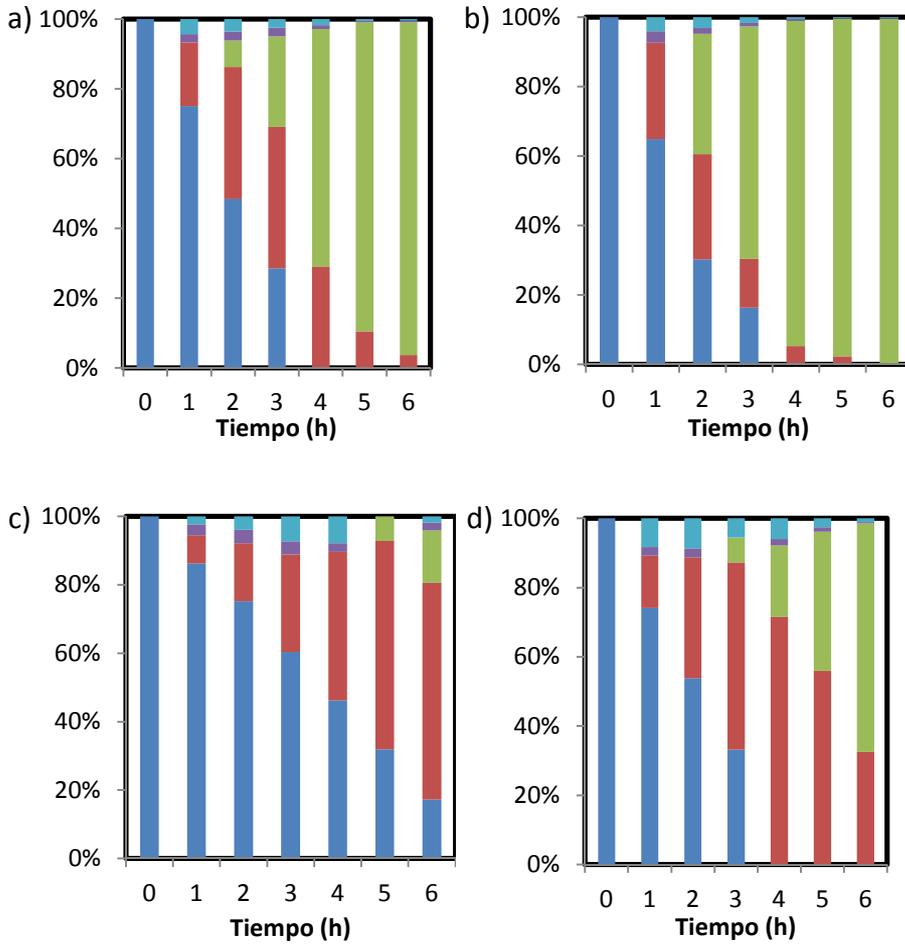


Fig. 4.14 Distribución de las especies de cloro (■ Cloruro; ■ Clorato; ■ Perclorato; ■ Cloro libre; ■ cloraminas) con el tiempo, durante el tratamiento de disoluciones sintéticas que contienen 1000 mg/L de NH_4^+ y 1200 mg/L de Cl^- , para J : a) 400 A/m^2 ; b) 600 A/m^2 y de lixiviados de vertedero para J : c) 400 A/m^2 y d) 600 A/m^2 .

Eliminación de amonio en presencia de altas concentraciones iniciales de cloruro.

Una vez establecido el mecanismo de reacción del amonio para bajas concentraciones iniciales de cloruro mediante la tecnología de electrooxidación con electrodos de DDB, se evalúa su comportamiento para altas concentraciones iniciales de cloruro. Por eso, en este Bloque 4 de experimentos, se tratan disoluciones sintéticas y lixiviados con una concentración inicial de amonio de 1000 mg/L y tres concentraciones iniciales de cloruro distintas (5000, 10.000 y 20.000 mg/L), todos ellos a una densidad de corriente de 400 A/m², como se indica en la Tabla 4.1.

En la Figura 4.15 se muestra la evolución de la concentración de amonio con el tiempo para los 3 niveles de cloruro aplicados al operar con disoluciones sintéticas y con lixiviados. En este bloque, no se observan diferencias muy significativas durante el tratamiento de disoluciones sintéticas y lixiviados, al contrario de lo que ocurría en el Bloque 3. En todos los casos se consigue alcanzar la completa eliminación del amonio, estableciéndose que un aumento en la concentración inicial de cloruro conduce a un aumento en la velocidad de eliminación de amonio, de hecho como se muestra en la Tabla 4.4, la velocidad inicial de eliminación de amonio aumenta de 263.1 mg N/L h a 450.2 mg N/L h al aumentar la concentración inicial de cloruro de 5000 a 20000 mg/L de cloruro para el caso de las disoluciones sintéticas y de 263.1 mg N/L h a 348.9 mg N/L h para el caso de los lixiviados. Además, tras 3 horas de tratamiento se consigue la completa eliminación del amonio en todos los casos excepto para el caso de los lixiviados con 5000 mg/l de cloruro, donde la completa eliminación del amonio se consigue en la cuarta hora de tratamiento. Tras la segunda hora de operación los porcentajes de eliminación alcanzados son del 86 %, 96 % y 98 % para 5000, 10.000 y 20.000 mg/L de cloruro durante el tratamiento de disoluciones sintéticas y del 64 %, 82 % y 98 % para el caso de los lixiviados, respectivamente. De forma similar a lo observado cuando se

trabaja con concentraciones iniciales de cloruro bajas, se observa como la oxidación del amonio es ligeramente más lenta cuando se encuentran en la matriz lixiviados que en las disoluciones sintéticas, por la competición entre el cloruro y la materia orgánica para ser oxidadas al mismo tiempo.

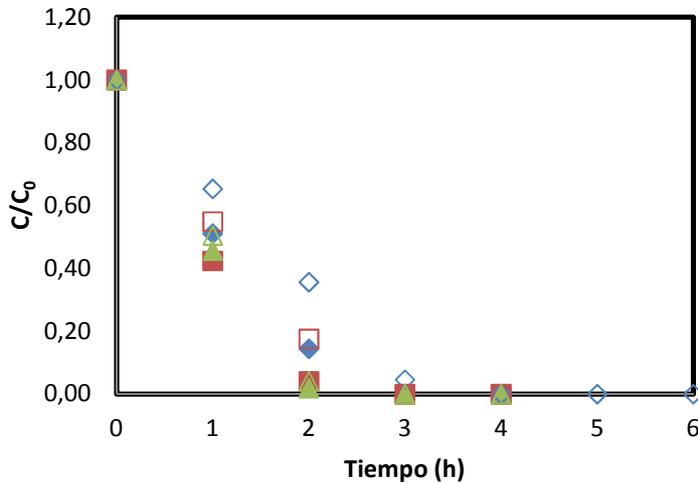


Fig. 4.15 Evolución de la concentración adimensional de amonio con el tiempo durante el tratamiento de: i) disoluciones sintéticas que contienen 1000 mg N-NH₄⁺/L y Cl⁻: ◆ 5000 mg/L; ■ 10000 mg/L; ▲ 20000 mg/L y ii) lixiviados de vertedero con Cl⁻: ◇ 5000 mg/L; □ 10000 mg/L; △ 20000 mg/L.

Los principales productos de la oxidación de amonio son de nuevo el nitrógeno y el nitrato, como se muestra en la Figura 4.16, observándose que una mayor concentración inicial de cloruro favorece la reacción de formación de nitrógeno frente a la de nitrato. Trabajando con disoluciones sintéticas, tras 4 horas de tratamiento el porcentaje de nitrato formado disminuye de un 24% al operar con una concentración de cloruro de 5000 mg/L a un 9.5% para 20.000 mg/L, mientras que en el mismo tiempo la concentración de nitrógeno aumenta de un 75% a un 91%. Esa misma tendencia se observa al trabajar con lixiviados, al aumentar la concentración de cloruro de 5000 a 20.000 mg/L la concentración de nitrato disminuye de un 26 a un 15 %, mientras que la de

nitrógeno aumenta de un 74% a un 85 %. Como en todos los experimentos anteriores no se detecta la presencia de nitrito en ningún caso.

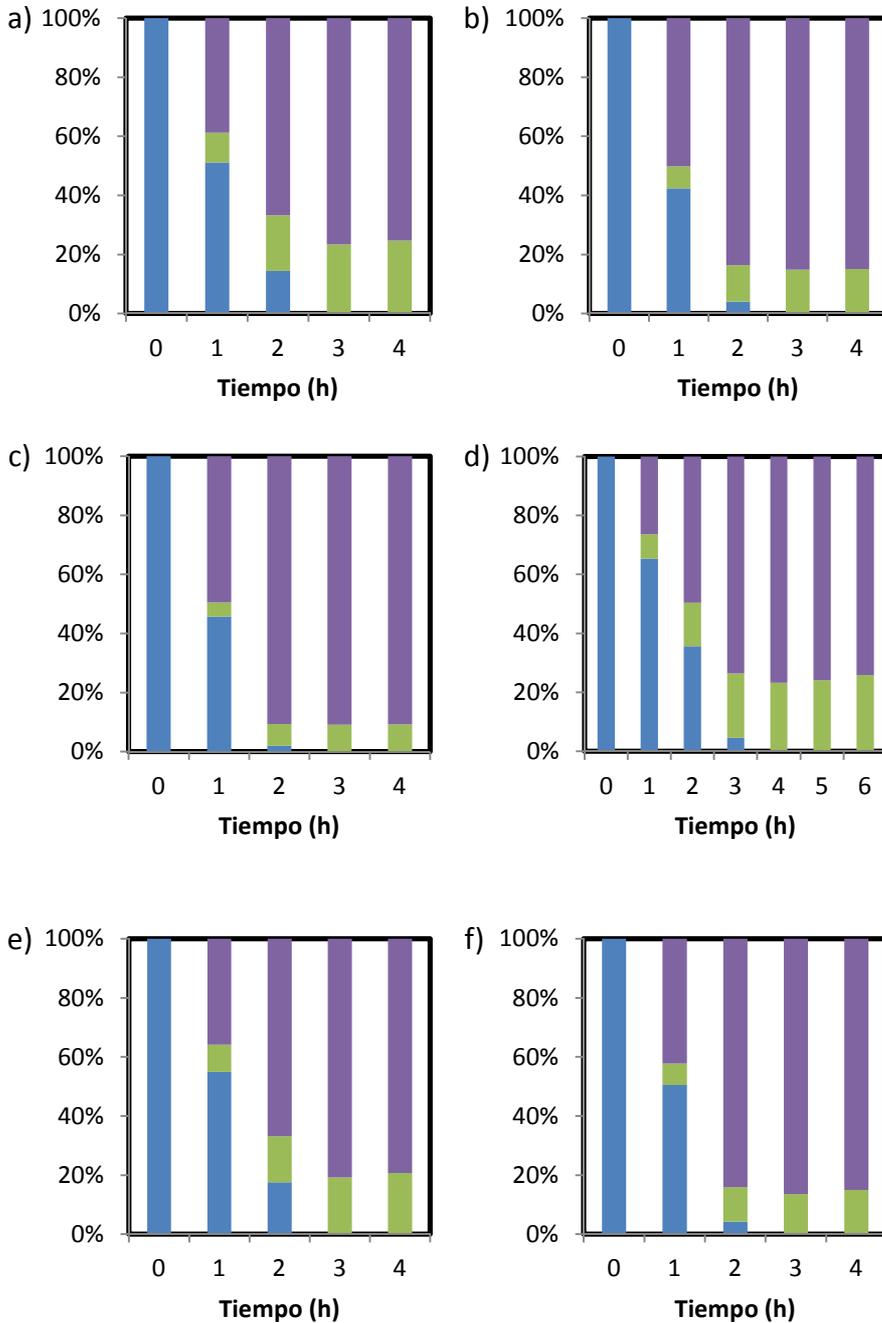


Fig. 4.16 Distribución de las especies de nitrógeno (■ Amonio; ■ Nitrito; ■ Nitrato; ■ Nitrógeno) con el tiempo durante el tratamiento de: i) disoluciones sintéticas que contienen 1000 mg NH_4^+ /L y Cl^- : a) 5000 mg/L; b) 10000 mg/L and c) 20000 mg/L y ii) lixiviados que contienen Cl^- : d) 5000 mg/L; e) 10000 mg/L and f) 20000 mg/L.

Las especies de cloro muestran un comportamiento diferente al mostrado a bajas concentraciones iniciales de cloruro. En la Figura 4.17 se representa la distribución de las especies de cloro para cada caso (experimentos 9-14). Para estos niveles de cloruro tan elevados, la concentración de cloruro permanece prácticamente constante durante el tiempo necesario para conseguir la completa eliminación de amonio; es decir que mientras hay amonio en disolución la concentración de cloruro no varía significativamente, y una vez que se elimina el amonio, la concentración de cloruro comienza a disminuir, produciéndose al mismo tiempo un aumento muy brusco en la concentración de cloro libre, siendo mayor cuanto mayor es la concentración inicial de cloruro. Este mismo comportamiento ha sido previamente descrito por Vanlangendock et al. (2005) [44] en su estudio de eliminación de amonio mediante electro-oxidación en una celda dividida con ánodos de Ti-RuO₂. En dicho trabajo, consideran que el punto en el cual se produce un salto en la concentración de cloro libre coincide con el punto final del experimento, ya que es indicativo del momento en el que se produce la completa eliminación del amonio, porque establecen que solo puede haber hipoclorito en disolución si no hay amonio que reaccione con él. En el estudio de Vanlangendock además controlan otro parámetro para establecer el final del tratamiento, que es el potencial de oxidación-reducción (ORP), que también aumenta drásticamente en el momento en el que se elimina el amonio. En esta tesis, también se ha realizado el control del ORP, observándose un cambio de valores negativos a positivos justo en el punto en el que se alcanza la eliminación del amonio.

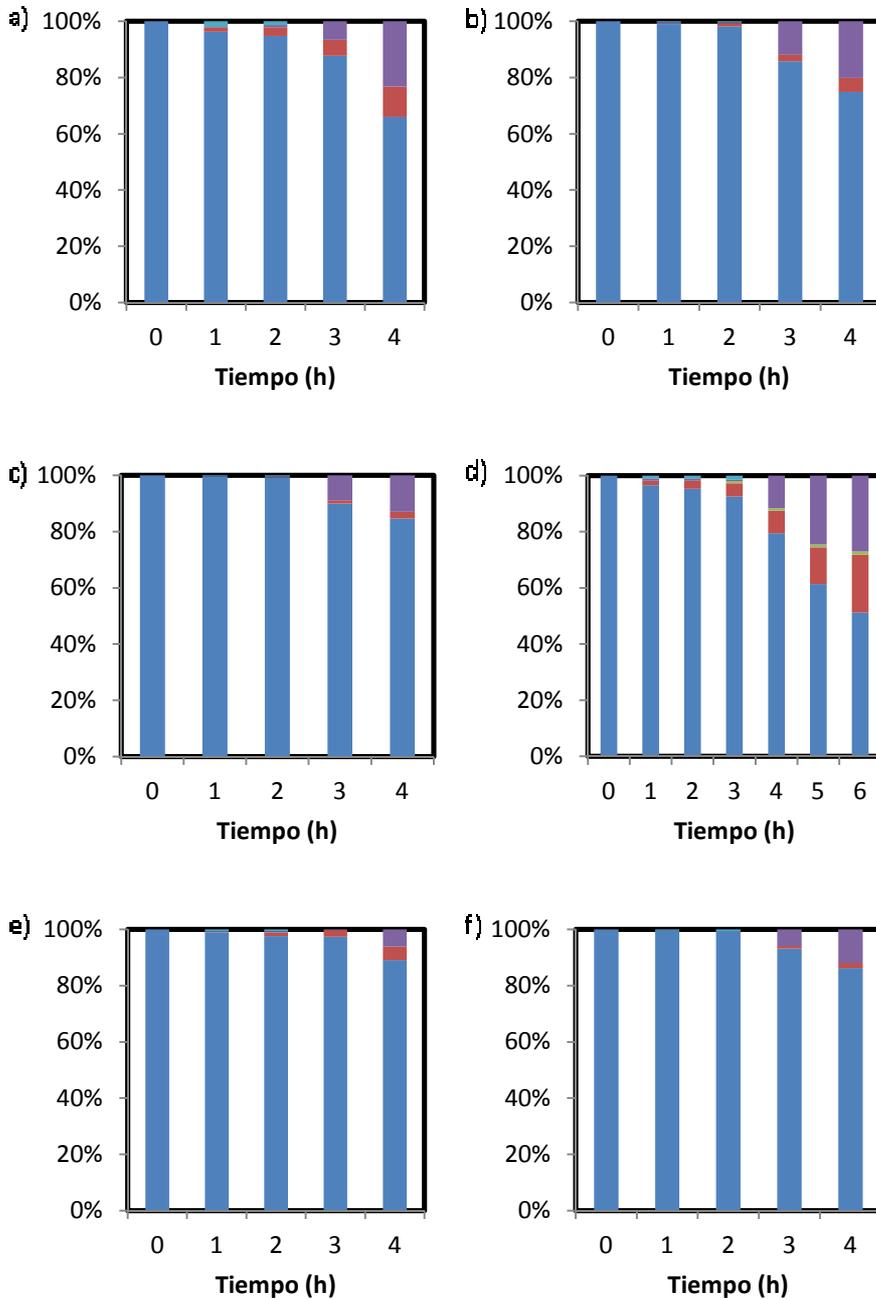


Fig. 4.17 Distribución de las especies de cloro (■ Cloruro; ■ Clorato; ■ Perclorato; ■ Cloro libre; ■ Cloramias) con el tiempo para: i) disoluciones sintéticas que contienen 1000 mg NH_4^+ /L and Cl^- : a) 5000 mg/L; b) 10000 mg/L and c) 20000 mg/L y lixiviados con Cl^- : d) 5000 mg/L; e) 10000 mg/L and f) 20000 mg/L.

Un factor a tener en cuenta es la relación cloro: amonio, con el objetivo de alcanzar las condiciones en las que se asegure un exceso de cloro respecto al amonio, para evitar la formación de cloraminas [42, 45]. De hecho, durante los experimentos se detectan niveles significativos de cloraminas mientras hay amonio en el medio, pero en el momento en el que el amonio desaparece también desaparecen las cloraminas, coincidiendo también con la formación del cloro libre.

Por otra parte, al aumentar la concentración inicial de cloruro a estos niveles tan elevados también se observa un retardo en la aparición de clorato. Este hecho indica que en presencia de amonio el cloro libre electro-generado únicamente reacciona con el amonio en lugar de reaccionar dando lugar a otros sub-productos como el clorato. Todo esto permite establecer que la formación de clorato puede considerarse despreciable en presencia de amonio debido a la elevada velocidad de reacción que presenta el cloro libre con el amonio, que es mucho mayor que la de descomposición de cloruro a clorato. Además, al no formarse clorato, éste no puede ser oxidado a perclorato, lo que explica que no se detecte perclorato en ningún caso, excepto cuando la concentración de cloruro en los lixiviados es de 5000 mg/L. Estas conclusiones siguen la línea de las publicadas por Kapalka et al. (2010)[30] y Bergmann et al. (2009) [31] trabajando también con electrodos de DDB, quienes observaron una menor formación de perclorato al aumentar la concentración inicial de cloruro, hecho atribuido a la limitación de sitios activos en la superficie del electrodo. Por lo tanto, al aumentar la concentración de cloruro hasta estos niveles la reacción (11) se ve retardada, mientras que la reacción (1) puede despreciarse. Todo esto permite establecer que al operar con electrodos de DDB, la formación de clorato y perclorato se ve favorecida a bajas concentraciones iniciales de cloruro.

Respecto a la evolución del pH, mediante la adición de una disolución concentrada de NaOH se ajusta el pH inicial de las disoluciones sintéticas a 8,2, valor similar al que presentan los lixiviados. Al igual que en los casos anteriores a medida que desaparece el amonio el pH también disminuye, alcanzando valores en torno a 4. Sin embargo una vez alcanzada la eliminación del amonio, el pH vuelve a aumentar alcanzando valores alrededor de 7 y 7,6 al final de los experimentos para disoluciones sintéticas y lixiviados, respectivamente (Figura 4.18).

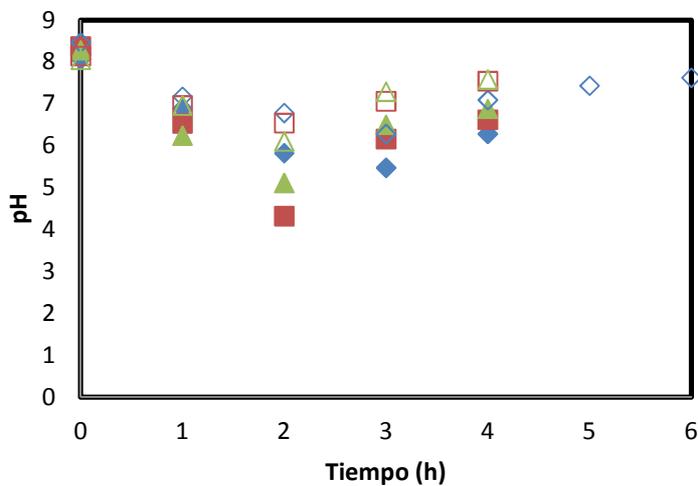


Fig. 4.18 Evolución del pH con el tiempo durante el tratamiento de: i) disoluciones sintéticas que contienen 1000 mg N-NH₄⁺/L y Cl⁻: ◆ 5000 mg/L; ■ 10000 mg/L; ▲ 20000 mg/L y ii) lixiviados de vertedero con Cl⁻: ◇ 5000 mg/L; □ 10000 mg/L; △ 20000 mg/L.

En definitiva, en este apartado, dividido a su vez en otros dos subapartados - eliminación de nitrato y nitrito y eliminación de amonio, se ha investigado el comportamiento cinético de las reacciones de oxidación y reducción electroquímica nitrito, amonio y nitrato respectivamente, utilizando como electrolito NaCl, y observándose que las reacciones de oxidación tienen lugar a mayor velocidad que las reacciones de reducción y se ven fuertemente influenciadas por la concentración del electrolito utilizado, NaCl. A partir de la

propuesta del esquema de reacciones de oxidación-reducción implicadas se ha realizado el modelado cinético; para ello se han ajustado los resultados experimentales a ecuaciones de pseudo-primer orden y se han obtenido los valores de las constantes cinéticas implicadas.

Por otra parte, se ha realizado un estudio de la formación de productos derivados de la oxidación del cloruro, que además de dar lugar a la formación de cloro libre, responsable de la oxidación indirecta del amonio y del nitrito, da lugar a la formación de cloraminas, clorato y perclorato.

Por lo tanto, tras la realización de estos experimentos sería necesario llevar a cabo la optimización del proceso, teniendo como objetivos fundamentales maximizar la formación de nitrógeno gas en las reacciones de reducción y evitar en lo posible la formación de sub-productos no deseados.

4.2 Tratamiento Terciario de un efluente de una EDAR mediante un proceso integrado de UF/OI/Electro-oxidación.

Los procesos de separación con membranas están siendo ampliamente utilizados en el campo del tratamiento de aguas residuales para su posterior reutilización ya que comparados con los tratamientos convencionales presentan múltiples ventajas, como son gran estabilidad, alta eficacia, son procesos económicos y resulta fácil operar con ellos, además, combinan la alta estabilidad con una alta calidad de efluente capaz de cumplir con los requisitos más exigentes de reutilización de aguas [46-49]. Por el contrario, este tipo de tratamientos presenta un gran inconveniente que requiere soluciones sostenibles, que consiste en la formación de una corriente de concentrado en la que aparecen los contaminantes eliminados previamente, tales como sales y compuestos orgánicos o biológicos en mayor concentración (2 a 4 veces) que en el agua de partida. Entre los compuestos orgánicos contenidos en los concentrados aparecen los denominados microcontaminantes o contaminantes emergentes que incluyen principalmente productos farmacéuticos, hormonas, productos de cuidado personal, pesticidas, detergentes, contaminantes prioritarios volátiles, hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) y otros contaminantes prioritarios. Algunos de estos productos están considerados como disruptores endocrinos, por sus efectos adversos tanto en la vida animal como en el sistema hormonal humano, otros son considerados cancerígenos, y por tanto, debe existir un control sobre la presencia de este tipo de sustancias en aguas para el consumo humano, ya que si se produce su ingestión, podrían causar efectos adversos para la salud. Aunque este tipo de compuestos aparezcan en muy baja concentración todavía no se conocen los posibles efectos que puede tener sobre la salud el consumo continuo de agua que contenga una mezcla de estos microcontaminantes orgánicos y por ello, la Organización Mundial de la Salud (OMS) [50] y la Agencia Norteamericana de Protección Medioambiental (EPA) [51] ya han desarrollado unas guías que limitan la

concentración de algunos de estos contaminantes en el agua potable. Por ello, la eliminación de este tipo de contaminantes del agua surge como un nuevo objetivo a alcanzar en el tratamiento de aguas residuales [52].

En Europa se utilizan alrededor de 3000 productos farmacéuticos incluyendo antibióticos, antidiabéticos, antidepresivos, bloqueadores β , anticonceptivos, reguladores de lípidos o tranquilizantes. Este tipo de compuestos, son transformados en el cuerpo humano tras su consumo, lo que hace que al ser excretados aparezca una combinación de fármacos sin alterar y de sus metabolitos. Las hormonas también son consumidas, por lo que también son excretadas en concentraciones significativas. De tal forma que tanto los fármacos como las hormonas llegan a las EDARs. Por otra parte, los productos de cuidado personal entre los que se encuentran por ejemplo los principios activos de los champús, productos de cuidado de la piel, jabones, protectores solares, etc., aunque no pasan a través del cuerpo humano, también llegan a las EDARs principalmente a través de los desagües durante la ducha o el baño. Esto hace que las EDARs representen una importante fuente de microcontaminantes para el medio acuático [53]. El principal problema asociado a este tipo de compuestos es que son solo parcialmente eliminados durante los tratamientos convencionales llevados a cabo en las EDARs y por eso siguen apareciendo en los efluentes de las mismas, lo que hace que surja la necesidad de un tratamiento adicional con el objetivo de conseguir su eliminación.

Ante esta situación surge la necesidad de llevar a cabo una etapa adicional de tratamiento que permita reducir las emisiones al agua de microcontaminantes emergentes, habiéndose seleccionado en esta tesis doctoral la tecnología de osmosis inversa. Sin embargo, al tratarse de un proceso físico de separación, los contaminantes se acumulan en la corriente residual de rechazo. Por ello también será necesario el acondicionamiento de la corriente de concentrado de OI para su posterior vertido o reutilización.

Características como la alta salinidad y el alto contenido en cloruro que presentan los concentrados de OI, aparecen como factores positivos en la aplicación de la tecnología de electro-oxidación para el tratamiento de concentrados de OI, ya que garantizan una excelente conductividad eléctrica que podría reducir el consumo energético y se facilita la oxidación indirecta en el seno de la disolución a través de la electro-generación de oxidantes capaces de oxidar simultáneamente la materia orgánica y el nitrógeno amoniacal [55, 56], por lo que en este caso, se propone la aplicación de la tecnología de electro-oxidación con electrodos de DDB para el tratamiento de la corriente de concentrado generada durante la etapa de OI.

Dentro del marco de realización de un amplio proyecto de investigación desarrollado por el propio grupo de investigación, (PAS), en cuyo marco se ha desarrollado parcialmente esta tesis doctoral, se llevó a cabo el diseño e instalación de un sistema de tratamiento terciario avanzado para la obtención de un agua regenerada para su reutilización industrial, a partir del efluente secundario de EDAR de Vuelta Ostrera (Cantabria). Dicho tratamiento terciario, está constituido principalmente por un sistema que combina Ultrafiltración (UF) y Osmosis Inversa (OI). A partir de la puesta en marcha de dicho sistema se plantea el estudio de eliminación de microcontaminantes en cada una de las etapas que componen el mismo. De tal forma que en esta tesis se plantea un tratamiento terciario que combina tratamientos físicos: UF y OI; para llevar a cabo la eliminación de microcontaminantes presentes en el efluente secundario de la EDAR, y tratamientos químicos: Electro-oxidación, para el acondicionamiento de la corriente de concentrado generada durante la etapa de OI. Un diagrama de bloques del tratamiento propuesto se muestra en la Figura 4.19.

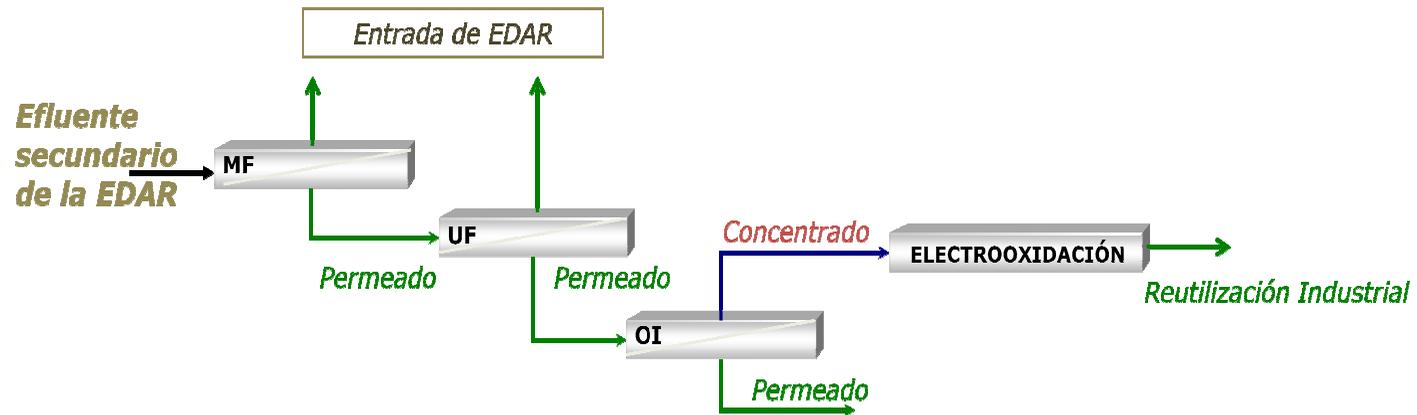


Fig. 4.19 Diagrama del tratamiento propuesto para la eliminación de microcontaminantes del efluente de una EDAR.

4.2.1 Tratamientos físicos para la eliminación de microcontaminantes.

Descripción del tratamiento terciario:

El tratamiento terciario para la obtención de un agua regenerada para su reutilización industrial a partir del efluente secundario de la EDAR de Vuelta Ostrera (Cantabria) está constituido principalmente por un sistema que combina Ultrafiltración (UF) y Osmosis Inversa (OI). En la Figura 4.20 se muestra un esquema del sistema instalado en la EDAR.

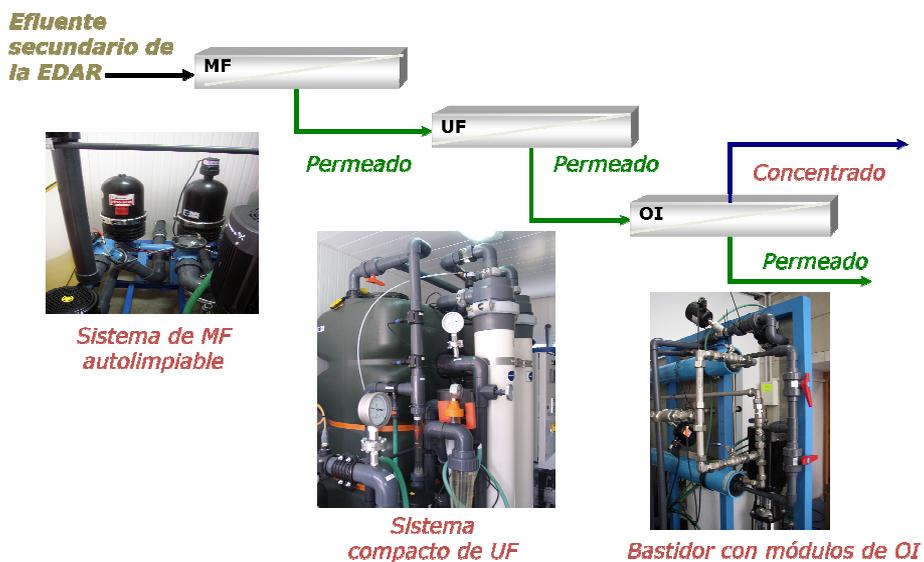


Fig. 4.20 Esquema del tratamiento terciario instalado en la EDAR de Vuelta Ostrera (Suances, Cantabria).

El objetivo de la unidad piloto de UF está dirigido a la eliminación de sólidos en suspensión y microorganismos, acondicionando el agua para una etapa posterior de OI. Dicha planta se alimenta con el efluente de salida del secundario de la propia EDAR. La capacidad máxima de operación de la planta de UF es de $3 \text{ m}^3/\text{h}$, aunque en este caso se ha operado con un caudal de $2,5 \text{ m}^3/\text{h}$.

La planta piloto de UF está formada por dos módulos de fibras huecas con membranas hidrofílicas de polietersulfona fabricadas por Norit con un área de

membrana de 40 m^2 cada uno. Antes de la filtración se dosifica cloruro férrico (FeCl_3) como coagulante. Para evitar la entrada de sólidos de gran tamaño, antes de los módulos de UF se realiza una microfiltración previa con unos filtros de anillas de $130 \text{ }\mu\text{m}$, tal como se muestra en la Figura 4.20.

La etapa de OI constituye una etapa de afino dentro del tratamiento para alcanzar la calidad requerida para la reutilización industrial. Para ello, esta planta se alimenta con el permeado de la unidad de UF siendo capaz de operar en su caso con un caudal máximo de 40 L/min (suma del caudal de permeado de la UF y del caudal del concentrado recirculado).

La planta de OI está formada por 2 módulos de membrana de poliamida LFC1-4040 suministrada por Hydranautics, con configuración de enrollamiento en espiral, cada uno de ellos con un área de $7,9 \text{ m}^2$. La planta está diseñada de forma que se puede operar tanto en serie como en paralelo, siendo la configuración en serie con recirculación la utilizada en este caso. Un esquema de la configuración en serie se muestra en la Figura 4.21. Durante la operación de la planta de OI se dosifica en la corriente de entrada (permeado de la UF) un anti-incrustante comercial con el objetivo de minimizar la deposición de sales sobre las membranas.

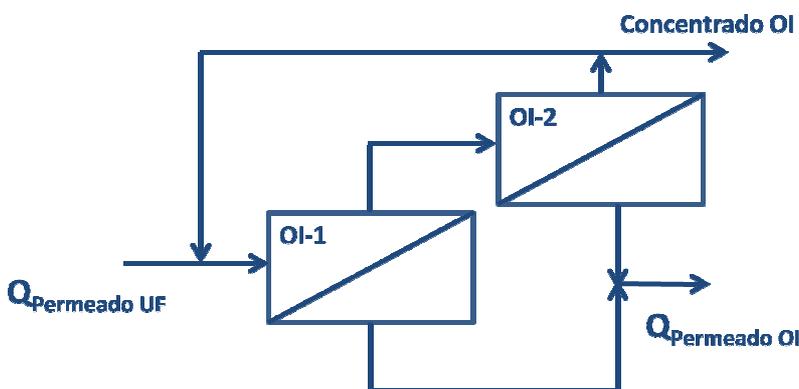


Fig. 4.21 Configuración de la planta piloto de OI para operar en serie.

En la etapa de OI la calidad tanto del permeado como del concentrado obtenido tras el tratamiento está determinada por el porcentaje de recirculación de la corriente de concentrado y por la calidad del permeado de la UF. En este caso, durante el funcionamiento con la planta piloto de OI se ha operado a dos niveles diferentes de productividad, 50 y 70%, denominados muestras C1 y C2, respectivamente, calculados a partir de la siguiente expresión:

$$Productividad = \frac{Q_{Permeado\ OI}}{Q_{Permeado\ UF}} \times 100 \quad (eq. 4.9)$$

Cabe destacar que el tratamiento terciario planteado, permite la obtención como producto de una corriente de agua de alta calidad que cumple con los requisitos más exigentes de reutilización en usos industriales, ya que el permeado obtenido en la unidad de OI es de gran calidad en todos los casos estudiados.

Efluente a tratar:

El agua a tratar es un agua residual real procedente de la EDAR de Vuelta Ostrera (Figura 4.22) ubicada en el municipio de Suances (Cantabria) diseñada para tratar aguas procedentes de los siguientes municipios: Torrelavega, Suances, Santillana del Mar, Reocín, Cartes, Polanco, Miengo, Los Corrales de Buelna y San Felices de Buelna. La EDAR ha sido diseñada en base a una población de 310.000 habitantes equivalentes, tratando un caudal anual de 17.527.079 m³/año (año 2010) [54]. Los tratamientos llevados a cabo en dicha EDAR son tratamientos convencionales, que pueden resumirse en las siguientes etapas: pre-tratamiento, tratamiento y biológico y decantación secundaria.



Fig. 4.22 Vista aérea de la EDAR de Vuelta Ostrera (Suances, Cantabria).

Con el objetivo de establecer la caracterización físico-química del efluente de la EDAR se realizaron una serie de muestreos durante un periodo de tiempo que abarcó de Octubre de 2007 a Diciembre de 2009. Dicha caracterización, permitió observar la gran variabilidad que presenta dicho efluente, posiblemente asociada a la presencia de una importante zona industrial que rodea a la EDAR. Por este motivo, en la Tabla 4.5 se muestra el rango en el que oscila de cada uno de los parámetros analizados.

Al tratarse de una EDAR de reciente construcción es conveniente informar que al inicio del periodo de muestreo la EDAR recibía únicamente aguas residuales urbanas, a las que fueron sumándose progresivamente vertidos industriales, a medida que las industrias de la zona se engancharon al sistema de saneamiento.

Tabla 4.5 Caracterización físico-química del efluente secundario de la EDAR de Vuelta Ostrera.

Parámetro	Valor Min.-Max.
pH	6.9-7.8
Temperatura (°C)	12 – 20
Conductividad (μS/cm)	495 – 3750
Sólidos en suspensión (mg/L)	1 – 44
COT (mg/L)	1.8 – 61
Cl ⁻ (mg/L)	33.1 – 365.6
SO ₄ ⁻² (mg/L)	52.1 – 140.4
PO ₄ ⁻³ (mg/L)	1.4 – 8.6
<i>E. coli</i> (cfu/100 mL)	3.1·10 ³ – 3·10 ⁶
<i>Legionella</i> (cfu/L)	< 1

Paralelamente a la caracterización físico-química del efluente de la EDAR se realizó un exhaustivo estudio que permitió caracterizar la caracterización en términos de concentración de microcontaminantes emergentes tanto del influente como del efluente de la EDAR objeto de estudio. Para ello se programó la toma de muestras durante un periodo de tiempo que abarca desde Octubre de 2007 hasta Septiembre de 2008. Un resumen de los muestreos realizados se presenta en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6 Resumen de los muestreos realizados en la EDAR de Vuelta Ostrera para realizar la caracterización de su influente y efluente en términos de concentración de micro-contaminantes.

Fecha Muestreo	Envío Univ. Almería	Envío Univ. Jaén
Octubre 2007	✓	✗
Noviembre 2007	✓	✗
Diciembre 2007	✓	✗
Enero 2008	✓	✓
Febrero 2008	✓	✓
Marzo 2008	✓	✓
Septiembre 2008	✓	✓

En las muestras tomadas se analiza la presencia de 127 micro-contaminantes, entre ellos fármacos, metales pesados, prioritarios y productos de cuidado personal. Para llevar a cabo el análisis de estos compuestos, se recogen las muestras en botes de vidrio color topacio de 1L de capacidad, y se envían refrigeradas al departamento de Química Física y Analítica de la Universidad de Jaén, donde se encargan del análisis de metales pesados y orgánicos prioritarios, indicados en la Tabla 4.7 y al departamento de Química Analítica de la Universidad de Almería, donde se ha realizado el análisis del resto de compuestos, los indicados en la Tabla 4.8. Estos análisis se realizaron en el marco de las colaboraciones establecidas en el proyecto Consolider TRAGUA. Las muestras tomadas, tanto del efluente como el influente de la EDAR son muestras compuestas suministradas por el personal de la propia EDAR.

Tabla 4.7 Contaminantes analizados en la Universidad de Jaén.

Orgánicos Prioritarios			
1, 3, 5-TCB	1, 2, 4-TCB	1, 2, 3-TCB	Tetra-BDE
Pentaclorobenceno	α -HCH	β -HCH	δ -HCH
Hexacloro-1,3-butadieno	γ -HCH	Alaclor	Penta-BDE
Hexaclorobenceno	Hepta-BDE		
Metales Pesados			
Níquel	Cadmio	Mercurio	Plomo

Tabla 4.8 Contaminantes analizados en la Universidad de Almería.

Fármacos			
4-Aminoantipirina	4-DAA	4-MAA	Acetaminofeno
Antipirina	Atenolol	Bezafibrato	Cafeína
Carbamazepina	Cefotaxima	Ciprofloxacina	Ácido Clofíbrico
Codeína	Diatrizoato	Diazepan	Diclofenaco
Eritromicina	Fenofibrato	Fenoprofeno	Fluoxetina
Furosemida	Gemfibrozilo	Hidroclorotiazida	Ibuprofeno
Indometacina	Ketoprofeno	Ketorolaco	Ácido Mefenámico
Mepivacaina	Urbason	Metoprolol	Metronidazol
N-acetil-4-aminoantipirina	Naproxeno	N-formil-4-aminoantipirina	Nicotina
(4-AAA)	Omeprazol	(4-FAA)	Paroxetina
Ofloxacina	Ranitidina	Paraxantina	Sotalol
Propranolol	Terbutalina	Salbutamol	Ácido Fenofíbrico
Sulfametoxazol	Amitriptilina	Trimetoprima	Citalopram
Carb. Epoxi	Clomipramine	Azitromicina	Ifosfamida
Claritromicina 1	Ioprimida	Cotinina	Loratadina
Iopamidol	Fenacetina	Lincomicina	Primidona
Nadolol	Sulfametazina	Pravastatina	Sulfatiazol
Ácido Salicílico		Sulfapiridina	
Productos de cuidado personal			
2,7/2,8-diclorodibenzo-p-dioxina	3,4-metilbenzilideno-canfor	Benzofenona-3	Bifenol
Celestolida	Clorofeno	Etilhexil	Galaxolida
Octocrileno	Clorofeno	Metoxicinamato	Tonalida
Traseolida	Octiltiazona	Fantolida	6-dimetil-3,5-dinitro-4-butilacetofenona (musk ketone)
5-terbutil-2,4,6-trinitro-m-xileno (musk xylene)	Triclosan	BHT	

PAHs			
2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxin	Acenafteno	Acenaftileno	Antraceno
Benzo(b)fluoranteno	Benzo(a)fluoranteno	Benzo(a)pireno	Benzo(k)fluoranteno
Criseno	Fluoranteno	Fluoreno	Naftaleno
Fenantreno	Pireno		
Otros contaminantes prioritarios			
α -endosulfan	β -endosulfan	Clorfenvinfos	Clorpirifos metilo
Diuron	Endosulfan	Isoproturon	Simacina
Atracina	fosfato		

El número de muestras positivas junto con el rango en el que oscila la concentración de cada contaminante y su valor medio, tanto para el influente como el efluente de la EDAR, se muestra en la Tabla 4.9. Hay que destacar que en dicha tabla se indican solamente los compuestos que han sido detectados al menos en uno de los muestreos realizados, que suman un total de 66 microcontaminantes, lo que significa que hay compuestos incluidos en el protocolo analítico que no se llegaron a detectar en ninguna ocasión. De hecho 25 de los 68 fármacos analizados no se detectan en ninguno de los muestreos, de los 18 productos de cuidado personal solo se detectan 8, de los contaminantes prioritarios 14 no aparecen, mientras que de los PAHs analizados solo aparecen 2, siendo 2 también los metales pesados detectados de los 4 analizados. En la mayoría de los casos los compuestos detectados en el influente de la EDAR siguen apareciendo en el efluente, ya que por lo general los tratamientos convencionales aplicados en las EDARs no son capaces de eliminar este tipo de compuestos de forma eficaz [52, 55-57].

Tabla 4.9 Concentración de los micro-contaminantes emergentes detectados al menos en uno de los muestreos realizados, en el influente y efluente de la EDAR de Vuelta Ostrera y % de eliminación alcanzado en la EDAR.

	Influente EDAR			Efluente EDAR			% R _{EDAR}		
	Nº muestras positivas	Valor Min.	Valor Max.	Valor Medio	Nº muestras positivas	Valor Min.		Valor Max.	Valor Medio
<i>Fármacos (ng/L)</i>									
4-aminoantipirina (4-AA)	5	191	427	294	6	74	288	213	27,4
4-MAA	6	45	2935	1094	7	5	850	369	66,2
Acetaminofeno	4	8162	47680	23781	1	126	126	126	99,5
Atenolol	7	48	1872	778	7	314	3494	882	
Bezafibrato	6	76	442	208	7	62	926	207	0,58
Cafeína	7	93	31980	17725	7	128	8285	5781	67,4
Carbamazepina	4	10	118	56	7	75	141	96	
Carb,Epoxi	1	49	49	49	4	15	33	24	51,3
Ciprofloxacina	5	32	381	163	7	68	120	97	41,0
Ac. Clofibrico	2	23	30	27	3	5	6	8	71,2
Codeína	5	19	629	422	7	63	580	347	17,8
Diazepan	2	6	11	8	7	4	11	7	15,2
Diclofenaco	6	198	1935	560	7	205	7043	1281	
Ác. Fenofibrico	1	139	139	139	2	151	277	135	
Fluoxetina	1	230	230	230	0	n.d.	n.d.	n.d.	100

	Influyente EDAR			Efluente EDAR				% R _{EDAR}	
	Nº muestras positivas	Valor Min.	Valor Max.	Valor Medio	Nº muestras positivas	Valor Min.	Valor Max.		Valor Medio
<i>Fármacos (ng/L)</i>									
Furosemina	6	425	2690	1302	7	330	2825	981	24,7
Gemfibrozilo	6	652	99574	18504	7	447	12697	3567	80,7
Hidroclorotiazida	6	16628	59565	16628	7	1000	7864	2398	85,6
Ibuprofeno	5	1128	4080	2514	3	209	915	581	76,9
Indometacina	2	31	39	35	7	19	34	29	17,0
Ketoprofeno	5	152	589	439	7	319	471	419	4,6
Mepivacaina	3	4	16	9	6	3	11	6	30,1
Metoprolol	1	21	21	21	6	12	21	16	25,1
Metronidazol	5	36	176	95	7	17	102	53	44,2
N-acetil-4-aminoantipirina (4-AAA)	7	357	20200	7364	7	2189	6609	4015	45,5
Naproxeno	6	1406	2672	2672	7	206	2518	2949	
N-formil-4-aminoantipirina (4-FAA)	6	109	2374	1327	7	905	1326	1128	15,0
Nicotina	7	23	26694	10954	7	53	755	205	98,1
Ofloxacina	5	13	181	94	7	25	85	81	38,4
Omeprazol	1	15	15	15	2	6	8	7	52,8
Paraxantina	6	56	32627	11786	7	116	5699	1195	89,9
Propranolol	2	9	20	15	7	10	23	16	

	Influyente EDAR				Efluente EDAR				% R _{EDAR}
	Nº muestras positivas	Valor Min.	Valor Max.	Valor Medio	Nº muestras positivas	Valor Min.	Valor Max.	Valor Medio	
<i>Fármacos (ng/L)</i>									
Ranitidina	4	14	523	233	5	78	466	260	
Salbutamol	3	12	16	14	5	7	14	11	22,0
Sotalol	2	22	32	27	6	12	38	27	1,2
Sulfametoxazol	5	386	1319	672	7	161	543	276	58,9
Trimetoprima	6	7	196	145	7	56	257	158	
Claritromicina 1	2	5	25	15	2	13	13	13	13,3
Cotina	2	20	688	354	2	43	392	218	38,4
Fenacetina	2	289	339	314	2	412	437	425	
Pravastatina	2	31	108	69	2	19	184	102	
Ac. Salicílico	2	96	172	134	2	31	52	42	68,7
Sulfapiridina	1	60	60	60	1	77	77	77	
Benzofenona-3	4	15	314	165	3	49	55	87	47,3
Celestolida	1	5	5	5	0	n.d.	n.d.	n.d.	100
Etilhexil- metoxicinamato	3	52	333	154	3	9	44	22	85,7
Galaxolida	4	1848	5154	3653	3	1259	3303	2277	37,7
Octocrileno	3	338	771	509	2	20	54	37	92,73
Tonalida	4	183	635	332	3	56	158	108	67,5

	Influyente EDAR				Efluyente EDAR				% R _{EDAR}
	Nº muestras positivas	Valor Min.	Valor Max.	Valor Medio	Nº muestras positivas	Valor Min.	Valor Max.	Valor Medio	
Productos de Cuidad Personal (ng/L)									
Traseolida	1	9	9	9	0	n.d.	n.d.	n.d.	100
Triclosan	4	290	2570	1070	3	105	177	133	87,6
BHT	1	169	169	169	3	107	147	124	26,6
Xileno	1	425	425	425	1	59	59	59	86,1
Metales (µg/L)									
Ni	1	3	3	3	1	0,95	0,95	0,95	68,3
Cd	1	5	5	5	1	1,85	1,85	1,85	63,0
Contaminantes Prioritarios (ng/L)									
Hexaclorobenzeno	1	0,5	0,5	0,5	1	0,9	0,9	0,9	
Beta-hexaclorociclohexano	1	0,2	0,2	0,2	1	0,4	0,4	0,4	
Delta-hexaclorohexano	2	3	4,5	3,8	2	1,6	2,7	2,2	42,1
Tetra-bromo difenil éter	2	0,6	3	1,7	0	n.d.	n.d.	n.d.	
Atrazina	2	1	13	7	2	2	3	1,5	78,6
Clorfenvinfos	1	20	20	20	1	11	11	11	45,0
Diuron	6	57	747	322	7	52	862	215	33,2
Isoproturon	1	502	502	502	1	133	133	133	73,5
Simazina	1	81	81	81	0	n.d.	n.d.	n.d.	100

	Influyente EDAR			Efluente EDAR			% R _{EDAR}		
	Nº muestras positivas	Valor Min.	Valor Max.	Valor Medio	Nº muestras positivas	Valor Min.		Valor Max.	Valor Medio
<i>PAHs (ng/L)</i>									
Fluoranteno	1	1	1	1	0	n.d.	n.d.	n.d.	100
Pireno	1	3	3	3	0	n.d.	n.d.	n.d.	100

Entre los micro-contaminantes que aparecen en el influente de la EDAR la mayoría pertenecen al grupo de fármacos. Por ejemplo, entre los compuestos mayoritarios se encuentran el acetaminofeno, un analgésico muy utilizado para el dolor de cabeza, gripe y fiebre, que aparece en la mayor concentración encontrada, con un valor medio de 23781 ng/L, al que le siguen compuestos como el gemfibrozilo, la cafeína y la hidroclorotiazida con concentraciones de 18504, 17725 y 16628 ng/L, respectivamente. Valores en este rango han sido previamente publicados en la bibliografía; por ejemplo Rosal et al. (2010) [55], Lin et al. (2009) [58] y Phan y Proulx (1997) [59], encontraron valores promedio de 23200, 22800, 3500 y 2500 ng/L para acetaminofeno, cafeína, gemfibrozilo e hidroclorotiazida, respectivamente. Mientras que unos valores ligeramente inferiores, aunque también en el rango de los µg/L fueron publicados por Radjenović et al. (2009) [60] con valores entre los 14600 y los 31300 ng/L para acetaminofeno, entre 2000 y 5900 ng/L para gemfibrozilo y entre 2300 y 4800 ng/L para hidroclorotiazida. Entre los mayores niveles de concentración detectados, aparece también la paraxantina, que es un metabolito de la cafeína, y presenta un valor medio de 11786 ng/L. Los valores tan altos para cafeína y paraxantina pueden justificarse por el elevado consumo de bebidas que los contienen, como café, té, refrescos, etc. En el caso de la hidroclorotiazida, también es lógico que aparezca en las muestras, ya que se utiliza habitualmente en el tratamiento contra infartos. Y lo mismo ocurre con la nicotina, principio activo del tabaco, por lo que es normal que aparezca en las muestras analizadas en mayor concentración.

Compuestos, como el N-acetil-4-aminoantipirina (4-AAA), el ibuprofeno y el naproxeno, en el influente de la EDAR de Vuelta Ostrera, aparecen en un rango de concentraciones menor, entre 1000-10000 ng/L. El ibuprofeno y el naproxeno, antiinflamatorios comunes, son dos de los micro-contaminantes más estudiados, aunque con concentraciones variables de unas EDARs a otras. Existen trabajos en la bibliografía en los que consideran al ibuprofeno como el fármaco más utilizado y por tanto el más abundante en las EDARs, siendo

detectado en concentraciones de hasta 20000 ng/L, como en el estudio realizado por Lindqvist et al. (2005) [56] en Finlandia. Por otra parte, existen estudios en los que el ibuprofeno es detectado en concentraciones similares a los analizados en esta tesis. Es el caso por ejemplo de Carballa et al. (2004) [57] que muestra valores comprendidos entre 2600 y 5700 ng/L y 1800 y 4600 ng/L para ibuprofeno y naproxeno respectivamente, en efluentes de una EDAR situada también en el norte de España. Concentraciones todavía más bajas de estos compuestos han sido publicadas por Clara et al. (2005) [61], lo que permite concluir que es muy difícil comparar los resultados obtenidos en los distintos estudios, ya que los consumos de fármacos son diferentes dependiendo del lugar en el que se realice el estudio [62]. Por otra parte, las variaciones en el régimen de precipitaciones y en el tipo de red de saneamiento, es decir si las aguas pluviales se recogen conjuntamente con las aguas residuales en una única red, o si bien existen redes separativas, también tienen influencia en la concentración de contaminantes a la entrada de la EDAR, en función del grado de dilución alcanzado. De todas formas estos resultados confirman otros previamente publicados en la bibliografía en los que los fármacos aparecen como los micro-contaminantes mayoritarios en las EDARes, especialmente en ciudades con mucha población donde hay un elevado consumo de compuestos para combatir resfriados, bebidas con un alto contenido en cafeína, etc. [59, 63].

Aunque durante los tratamientos llevados a cabo en la EDAR se consiguen altas eficacias de eliminación para alguno de los micro-contaminantes, como es el caso del acetaminofeno y la nicotina, que presentan porcentajes de eliminación del 99,5 % y del 98,1% respectivamente, la mayoría de los compuestos siguen apareciendo en el efluente de la EDAR. Además, existen compuestos como por ejemplo la cafeína, que aunque presenta un porcentaje de eliminación de en torno al 70%, sigue apareciendo en el efluente de la EDAR, en concentraciones altas, mostrando un valor promedio de 5781 ng/L, la más alta observada en el efluente de la EDAR. Situaciones similares ocurren

con gemfibrozilo, hidroclorotiazida, ibuprofeno y paraxantina, que presentan porcentajes de eliminación en la EDAR de entre el 80 y el 90%, pero aparecen concentraciones significativas de los mismos en el efluente, debido a que su concentración en el influente presenta valores elevados.

Resulta muy difícil establecer una comparación entre las eliminaciones observadas en distintas EDARs, ya que los tratamientos llevados a cabo en cada una de ellas pueden ser distintos, y por tanto, el tipo de compuestos detectados en unas y otras también es diferente. Existen estudios en los que se obtienen porcentajes de eliminación similares o incluso mejores que los presentados en esta tesis, por ejemplo para el caso del ibuprofeno, Carballa et al. (2005)[57] presenta valores de eliminación entre el 60 y el 70%, Tauxe-Wuesch et al. (2005)[64] muestra valores de en torno al 80%, mientras que Radjenović et al. (2009) [63] y Clara et al. (2005) [61] consiguieron la completa eliminación del mismo. Pero hay otros trabajos en los que se establece que compuestos como la hidroclorotiazida no se elimina en absoluto durante el tratamiento llevado a cabo en una EDAR, como es el caso de Castiglioni et al, (2006) [65] y Rajenović et al. (2009)[60]. Lo mismo que ocurre con el ibuprofeno y la hidroclorotiazida, también se observa con el diclofenaco, que en este caso aparece en concentraciones incluso superiores a la salida de la EDAR respecto al valor que presenta a la entrada y sin embargo Clara et al. (2005)[61] obtenían porcentajes de eliminación de en torno al 70% y Lindqvist et al. (2005) [56] conseguían solo porcentajes de eliminación en torno al 20%. Estas discrepancias pueden atribuirse a diferencias en el tipo de tratamiento convencional realizado en la EDAR, como puede ser la edad de los lodos, la composición tanto de los lodos como de las aguas residuales, el tiempo de residencia, etc. [60]. De cualquier forma lo que es común a todos es que se observa que son muchos los compuestos que siguen apareciendo en el efluente de la EDAR, bien sea porque han sido parcialmente eliminados o por no ser eliminados en absoluto, como ocurre en esta tesis por ejemplo con el naproxeno, el atenolol y el ácido fenofíbrico y por ello resulta necesaria una

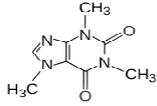
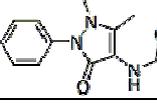
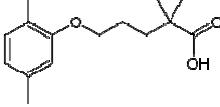
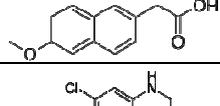
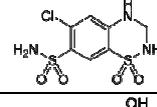
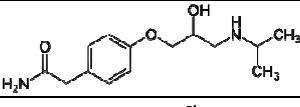
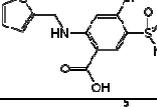
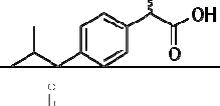
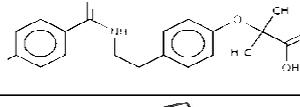
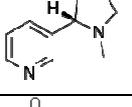
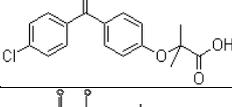
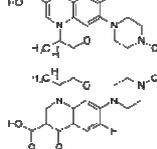
etapa adicional de tratamiento para conseguir la eliminación de este tipo de compuestos.

Micro-contaminantes en las distintas etapas del tratamiento terciario:

A partir del estudio de presencia de contaminantes emergentes en el influente y efluente de la EDAR se lleva a cabo el análisis de presencia de este tipo de compuestos en las distintas etapas del tratamiento terciario. Para ello se procede a la selección de un grupo más reducido de micro-contaminantes que pueda representar a la globalidad de los mismos. Según la bibliografía consultada existen varios criterios aplicables a la hora de seleccionar los micro-contaminantes más representativos, entre los que se encuentran: i) el riesgo que presentan para la salud humana, ii) la posibilidad de aparición de los mismos en altas concentraciones, iii) la percepción del riesgo que presenta sobre los usuarios e iv) la baja eficacia de eliminación en el tratamiento del agua [66].

En este caso se han seleccionado un grupo de 12 micro-contaminantes adoptando principalmente el criterio de aparición en altas concentraciones pero además se han elegido otros compuestos que aparecen en menor concentración para poder evaluar si la concentración inicial del compuesto limita el proceso de eliminación. El listado de los 12 compuestos junto con su estructura molecular se presenta en la Tabla 4.14.

Tabla. 4.14 Estructura química de los micro-contaminantes analizados en las distintas etapas del tratamiento avanzado.

Compuesto	Estructura Química	Fórmula
Cafeína		$C_8H_{10}N_4O_2$
N-acetil-4-aminoantipirina (4-AAA)		$C_{13}H_{15}N_3O_2$
Gemfibrozilo		$C_{15}H_{22}O_3$
Naproxeno		$C_{14}H_{14}O_3$
Hidroclorotiazida		$C_7H_8ClN_3O_4S_2$
Atenolol		$C_{14}H_{22}N_2O_3$
Furosemida		$C_{12}H_{11}ClN_2O_5S$
Ibuprofeno		$C_{13}H_{18}O_2$
Bezafibrato		$C_{13}H_{20}ClNO_4$
Nicotina		$C_{10}H_{14}N_2$
Acido Fenofibrico		$C_{17}H_{15}ClO_4$
Ofloxacina		$C_{18}H_{20}FN_3O_4$

En la Figura 4.23 se muestra la concentración promedio de los 12 compuestos seleccionados en las distintas etapas del tratamiento combinado de UF y OI. En cuanto al comportamiento de los micro-contaminantes durante la etapa de UF se puede decir que los mayores porcentajes de eliminación alcanzados se dan para el gemfibrozilo y la nicotina, mostrando porcentajes de eliminación entre el 60 y el 70%. Los siguientes porcentajes de eliminación más elevados aparecen para el bezafibrato, la furosemida y el naproxeno, con valores entre el 12 y el 21%, y para el resto de los compuestos analizados se puede concluir que la UF no es un tratamiento suficientemente eficaz para poder contribuir a su eliminación, coincidiendo con la bibliografía donde se establecen porcentajes de eliminación en torno al 40% en los mejores casos, pero generalmente los valores obtenidos son muy bajos [61, 67-69]. Por lo tanto, surge la necesidad de añadir una etapa más al tratamiento, en este caso una etapa de OI, donde se espera que vayan a ser eliminados [70-74]. Como puede observarse en la Figura 4.23 y en la Tabla 4.10, donde se presentan los valores mínimos y máximos obtenidos en el permeado de la UF (alimentación de la planta de OI), junto con los valores de cada uno de los compuestos en el permeado y concentrado de la OI para los dos valores de productividad a los que se ha estado operando el tratamiento de OI presenta una alta eficacia en la eliminación de los compuestos seleccionados, con valores de eliminación en el permeado de la OI superiores al 95% en todos los casos a excepción de la nicotina que se elimina en un 77%. Se consigue la completa eliminación del ácido fenofibrico, la furosemida y el bezafibrato, y un porcentaje de eliminación del 99,5% para la cafeína y el atenolol. Entre el 98-99% de eliminación se consigue para el 4-AAA, el gemfibrozilo y el naproxeno, y entre el 95,4 y 97% para el ibuprofeno y la ofloxacina.

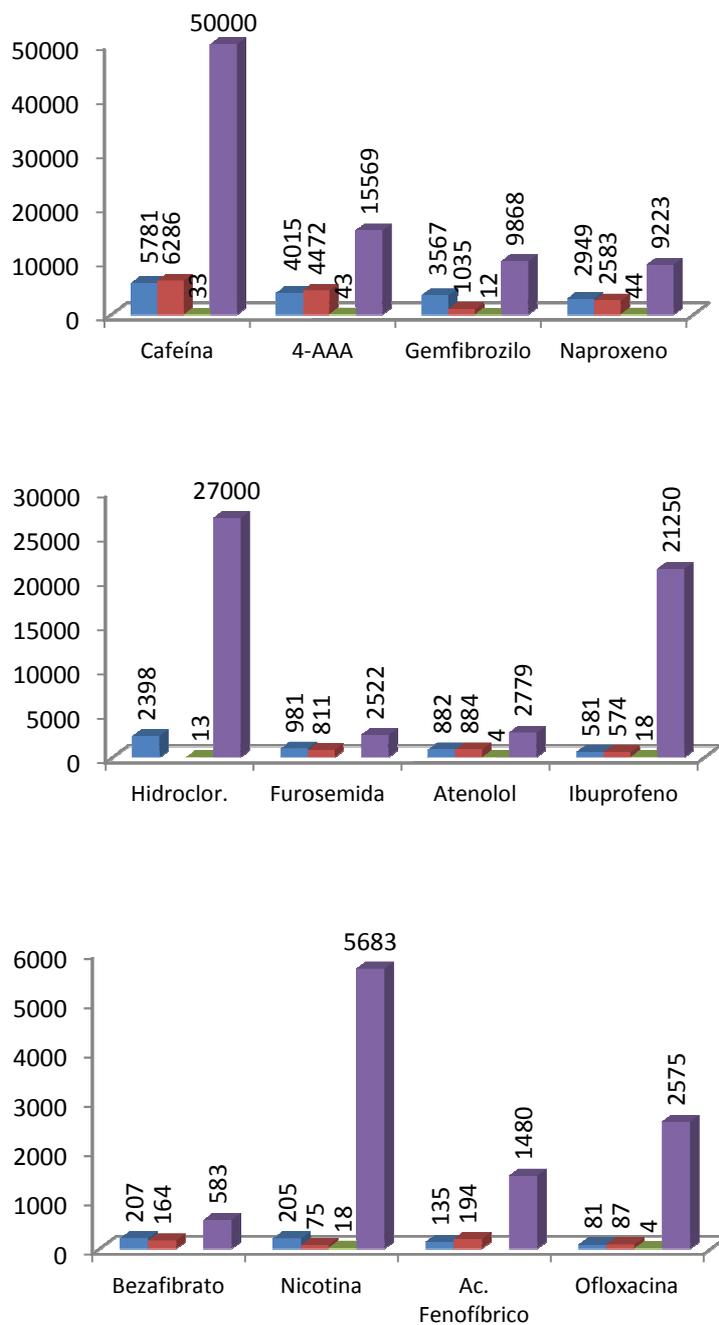


Fig. 4.23 Concentración en ng/L de los 12 micro-contaminantes estudiados en las distintas etapas de tratamiento: ■ Efluente EDAR; ■ Permeado UF; ■ Permeado OI; ■ Concentrado OI.

Tabla 4.10 Concentración en ng/L de los 12 micro-contaminantes analizados en la etapa de OI. C1: operación de la OI con un 50% de productividad; C2: operación de la OI con un 70% de productividad.

Compuesto	Permeado UF = Alimentación OI			Permeado OI			Concentrado OI		
	Muestras Positivas	Min. (ng/L)	Max. (ng/L)	Muestras Positivas	Muestra C1 (ng/L)	Muestra C2 (ng/L)	Muestras Positivas	Muestra C1 (ng/L)	Muestra C2 (ng/L)
Atenolol	2	884	1203	2	3	4	2	1452	2779
Bezafibrato	1	164	164	0	n.d.	n.d.	2	500	583
Cafeína	2	5934	6637	2	3	33	2	33939	50000
Ac. Fenofibrico	2	144	244	0	n.d.	n.d.	2	800	1480
Furosemida	1	811	811	0	n.d.	n.d.	1	2522	2522
Gemfibrozilo	1	1035	1035	2	11	12	2	5921	9868
Hidroclorotiazida	1	239	239	2	9	13	2	18750	27000
Ibuprofeno	1	574	574	2	13	18	2	10416	21250
4-AAA	2	2617	6326	2	20	43	2	11847	15569
Naproxeno	2	856	4309	2	15	44	2	4161	9223
Nicotina	2	30	120	2	13	18	1	5683	5683
Ofloxacina	2	79	95	1	4	4	1	2575	2575

n.d.: no detectado.

A pesar de los elevados porcentajes de eliminación alcanzados en la etapa de OI, como se ha citado previamente uno de los principales inconvenientes que presenta este tratamiento, reside en la formación de una corriente de concentrado, donde aparecen los contaminantes en una mayor concentración que en la corriente de alimentación, lo que hace necesaria una etapa adicional de tratamiento para acondicionar dicha corriente de forma que ésta pueda ser vertida cumpliendo con los límites establecidos en la legislación o incluso pueda ser reutilizada y se minimiza el impacto de su vertido sobre el medio natural.

4.2.2 Tratamientos químicos. Tratamiento del concentrado de la OI.

Para llevar a cabo el tratamiento del concentrado procedente de la unidad de OI del tratamiento avanzado instalado en la EDAR de Vuelta Ostrera, y acondicionar dicha corriente para su posterior vertido o incluso su posterior reutilización, se ha seleccionado la tecnología de electro-oxidación con electrodos de DDB. Un diagrama del tratamiento propuesto se muestra en la Figura 4.24.



Fig. 4.24 Diagrama del tratamiento del concentrado procedente de la unidad de OI.

Los experimentos se llevan a cabo con los 2 concentrados obtenidos, muestras C1 y C2. La caracterización físico-química de ambos concentrados se presenta en la Tabla 4.11.

Tabla 4.11 Principales características del concentrado de la unidad de OI para los dos niveles de productividad aplicados. Se recogen los valores mínimo, máximo y el valor medio de todos los muestreos realizados.

Parámetro	Valor	
	Muestra C1	Muestra C2
COT (mg/L)	14.4-25.4 (19.9)	17-30,1 (26,6)
NH ₄ ⁺ (mg/L)	18.0	63-300,6 (207,5)
Conductividad (mS/cm)	2.3-3.6 (1.7)	3,5-5,1 (4,8)
TSS (mg/L)	0	0
Bicarbonato (mg/L)	543-1403 (767)	1226-2059 (1699)
Turbidez (NTU)	0-0.63 (0)	0-9,4 (3,9)
pH	7.4-7.7 (7.6)	7,5-8,1 (7,9)
Cl ⁻ (mg/L)	155-460 (327.7)	442-830 (630)
ClO ₃ ⁻ (mg/L)	n.d.	n.d.
NO ₂ ⁻ (mg/L)	n.d.	n.d.
NO ₃ ⁻ (mg/L)	n.d.	0-12,3 (11,5)
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	177.3-422 (302)	514-641 (584)

Como puede verse en la Tabla 4.12, los micro-contaminantes eliminados durante la etapa de OI se concentran en la corriente de concentrado, mostrando diferentes valores de concentración, que dependen de varios factores como por ejemplo las condiciones de operación de la planta, y del

agua de entrada, las características de cada compuesto y por supuesto de las características de la membrana [75, 76].

Tabla 4. 12 Caracterización en términos de concentración de micro-contaminantes de los dos concentrados a tratar, C1 y C2.

Compuesto	Concentrado OI		
	Muestras Positivas	Muestra C1 (ng/L)	Muestra C2 (ng/L)
Atenolol	2	1452	2779
Bezafibrato	2	500	583
Cafeína	2	33939	50000
Ac. Fenofibrico	2	800	1480
Furosemida	1	2522	2522
Gemfibrozilo	2	5921	9868
Hidroclorotiazida	2	18750	27000
Ibuprofeno	2	10416	21250
4-AAA	2	11847	15569
Naproxeno	2	4161	9223
Nicotina	1	5683	5683
Ofloxacina	1	2575	2575

Para evaluar la eficacia de la electro-oxidación para el tratamiento de la corriente de concentrado, se realiza un estudio de eliminación de: i) contaminantes mayoritarios y b) contaminantes minoritarios.

En relación al análisis de contaminantes mayoritarios durante el tratamiento electroquímico se realiza la evaluación de la concentración de la materia orgánica, expresada como DQO y del nitrógeno amoniacal, en función de la densidad de corriente aplicada, J , analizándose también la formación de determinados iones, producto de la oxidación de los compuestos contenidos en la corriente a tratar. Las principales condiciones de operación se resumen a continuación en la Tabla 4.13.

Respecto al estudio de eliminación de contaminantes emergentes, se han llevado a cabo distintos experimentos que han permitido establecer la influencia de la densidad corriente, J y de la concentración inicial del contaminante, C_0 en su eliminación. Las condiciones de operación de los distintos experimentos se presentan en la Tabla 4.14.

Todos los experimentos se realizan a escala de laboratorio utilizando la celda electroquímica DiaCell 110-PP, formada por un ánodo de DDB y un cátodo de acero inoxidable, cuyas características principales se muestran en la Tabla 3.1, conectada a la fuente de alimentación Agilent 6654 A.

Tabla 4.13 Condiciones de operación de los experimentos de electro-oxidación para la eliminación de contaminantes mayoritarios presentes en el concentrado de la OI.

Exp. No.	J (A/m ²)	Intensidad (A)	Volumen (L)	T ^a (°C)	Duración (h)	[DQO] ₀ (mg/L)	[NH ₄ ⁺] ₀ (mg/L)	[Cl ⁻] ₀ (mg/l)
1 / 2	100	0,7	1	20	6	140,8/140,8	108,0/97,2	825,9/803,7
3 / 4	200	1,4	1	20	6	134,4/147,2	104,4/109,2	800,2/800,0
5 / 6	50	0,35	1	20	8	128,0/121,6	106,8/110,4	815,3/802,5

Tabla 4.14 Condiciones de operación de los experimentos de electro-oxidación para la eliminación de los microcontaminantes presentes en el concentrado de la OI.

Exp. No.	Muestra a tratar	J (A/m ²)	Intensidad (A)	Volumen (L)	T ^a (°C)	Duración (min.)
1	Concentrado C1	20	0,14	2	20	60
2		50	0,35	2	20	
3		100	0,7	2	20	
4	Concentrado C2	20	0,14	2	20	60
5		50	0,35	2	20	
6		100	0,7	2	20	

Eliminación de contaminantes mayoritarios

A continuación se muestran los principales resultados obtenidos en el estudio de eliminación de los contaminantes mayoritarios presentes en el concentrado de OI obtenido en el tratamiento terciario del efluentes de la EDAR de Vuelta Ostrera al operar a un porcentaje de productividad del 70 %, es decir para la muestra denominada C2, cuyas características de composición se ofrecen en la Tabla 4.11.

Los datos experimentales que se muestran son valores promedio de los experimentos realizados por duplicado, que presentan un error experimental del 4.1%.

En la Figura 4.25 se muestra la evolución de la DQO con el tiempo de operación para cada valor de J aplicado. En todos los casos la concentración de DQO disminuye con el tiempo de operación observándose un aumento en la velocidad de eliminación al aumentar la densidad de corriente aplicada, de tal forma que para conseguir la completa eliminación de DQO son necesarias 4, 6 y 7 h para valores de J de 50, 100 y 200 A/m^2 , respectivamente.

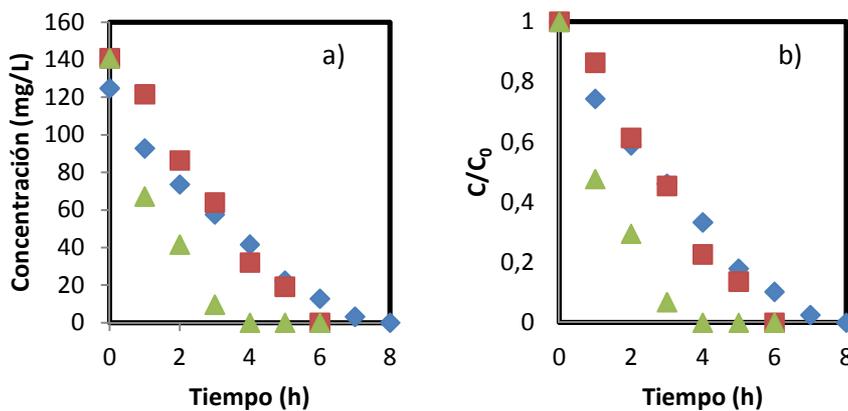


Fig. 4.25 Evolución de la: a) concentración de DQO y b) concentración adimensional de DQO con el tiempo para J : \blacklozenge 50 A/m^2 ; \blacksquare 100 A/m^2 ; \blacktriangle 200 A/m^2 .

Existen diferentes modelos para describir el mecanismo de oxidación de la materia orgánica utilizando electrodos de DDB. El primer modelo de desarrollado fue el propuesto por el grupo del profesor Comninellis, considerando únicamente oxidación directa y oxidación a través de los radicales hidroxilo generados en el ánodo [77, 78]. El modelo propuesto describe dos tipos de comportamiento en función de la densidad de corriente límite. La densidad de corriente límite para la mineralización de materia orgánica puede ser calculada a través de la siguiente expresión:

$$J_{lim} = 4 \cdot F \cdot K_m \cdot [DQO] \quad (eq.4.10)$$

donde J_{lim} (A/m^2) es la densidad de corriente límite, 4 es el número de electrones intercambiados en la reacción de mineralización de la materia orgánica, F es la constante de Faraday (C/mol) y km es el coeficiente de transporte de materia en la capa límite del líquido circulante adyacente al electrodo.

Los regímenes de operación definidos para el modelo de Comninellis son los siguientes:

- $J_{aplicada} < J_{limite} \rightarrow$ el proceso se encuentra controlado por la corriente eléctrica aplicada.
- $J_{aplicada} > J_{limite} \rightarrow$ la dinámica del proceso se encuentra controlada por la transferencia de materia.

Por lo tanto según el modelo planteado, al operar a densidades de corriente superiores a la densidad de corriente límite, la densidad de corriente aplicada no ejerce influencia en la velocidad de eliminación de materia orgánica. En este caso concreto, para los valores iniciales de DQO que presentan las aguas a tratar, la densidad de corriente límite presenta valores entre 30 – 34 A/m^2 , por lo que en todos los casos el régimen de operación se corresponde con $J_{aplicada} > J_{limite}$, por lo que según el modelo planteado la densidad de corriente no debería ejercer influencia en la velocidad de eliminación de DQO. Sin

embargo, esa influencia si es observada en este caso. En la Figura 4.25 se observa que al aumentar la J aplicada de 50 a 100 A/m^2 la velocidad de eliminación de DQO no se ve afectada. Sin embargo, al utilizar una J mayor, de 200 A/m^2 , sí aumenta la dinámica de eliminación de DQO. Este hecho puede ser atribuido a la presencia de otros compuestos en el medio, como por ejemplo iones amonio y cloruro. En presencia de cloruro, el exceso de corriente por encima de la J límite de la DQO es utilizada para oxidar el cloruro, generándose hipoclorito al pH de trabajo. En presencia de cloruro y amonio, el hipoclorito generado presenta una mayor afinidad por el amonio que por la materia orgánica, lo que hace que a J 200 A/m^2 la velocidad de oxidación de la materia orgánica no aumente [79]. Pero al aumentar J hasta 200 A/m^2 el exceso de hipoclorito no consumido en la reacción con el amonio pasa a ser utilizado en la oxidación indirecta de la DQO.

La evolución de la concentración de amonio con el tiempo de operación para los tres valores de J aplicados se muestra en la Figura 4.26. Igual que ocurre con la materia orgánica, el amonio disminuye con el tiempo de operación, aunque lo hace de forma ligeramente más lenta, observándose también una influencia positiva de la densidad de corriente en su velocidad de eliminación. En este caso, se ve que para conseguir la completa eliminación de amonio son necesarias 5 horas de tratamiento si se aplica una densidad de corriente de 200 A/m^2 , mientras que si se aplica una densidad de corriente menor, 50 A/m^2 , tras 8 horas de operación se consigue una reducción de la concentración de amonio del 60 %. A medida que disminuye la concentración de amonio, se produce un aumento en la concentración de nitrato, como se muestra en la Figura 4.27, de acuerdo con la reacción (9), ya que como se explica en el apartado 4.1, la oxidación de amonio tiene lugar principalmente mediante un mecanismo de oxidación indirecta [34, 44, 80-84]. Además se observa un aumento en la formación de nitrato cuanto mayor es la densidad de corriente aplicada, al ser eliminada una mayor concentración de amonio.

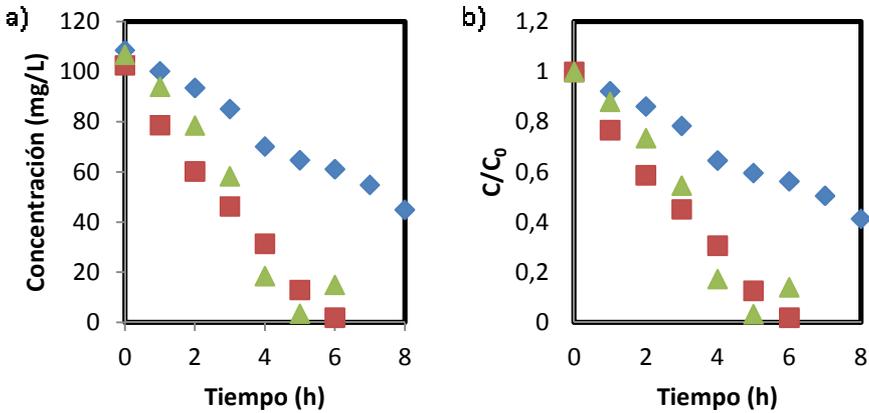


Fig. 4.26 Evolución de la: a) concentración de amonio y b) concentración adimensional de amonio, con el tiempo para J : \blacklozenge 50 A/m²; \blacksquare 100 A/m²; \blacktriangle 200 A/m².

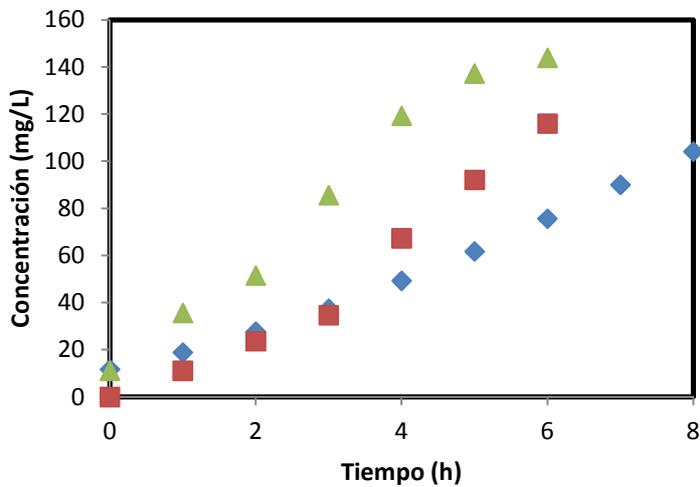


Fig. 4.27 Evolución de la concentración de nitrato con el tiempo para J : \blacklozenge 50 A/m²; \blacksquare 100 A/m²; \blacktriangle 200 A/m².

El razonamiento anterior también es aplicable para explicar los resultados mostrados en la Figura 4.26. Al aumentar la J aplicada de 50 a 100 A/m², mejora la cinética de eliminación de amonio por disponer de una mayor concentración de hipoclorito en el medio. Sin embargo un aumento de J a 200

A/m^2 no redundante en una mejora cinética por estar la reacción entre el amonio y el hipoclorito ya saturada de este último reactivo.

De acuerdo a los resultados mostrados en el apartado anterior y a la bibliografía consultada, el aumento en la concentración de nitrato se produce hasta que se consigue la completa eliminación del amonio o del cloruro [85], ya que el proceso tiene lugar a través de la reacción (9) en la que intervienen tanto el amonio como el cloruro. Igual que se indicaba en el apartado anterior a medida que aumenta la densidad de corriente aplicada, aumenta la selectividad hacia la formación de nitrógeno frente a la formación de nitrato, es decir se ve favorecida la reacción (8) frente a la reacción (9).

Para el caso de eliminación de amonio aplicando el mayor valor de J , 200 A/m^2 , se observa que tras conseguirse la completa eliminación del amonio, si se continúa operando, en la siguiente muestra tomada se observa un aumento en la concentración de amonio. Este hecho puede explicarse, por la posible reducción del nitrato formado por la oxidación del amonio, dando de nuevo lugar a la formación de amonio, como se ha explicado en el apartado 4.1 [7, 86-88].

Las tendencias observadas tanto para el amonio como para la DQO se corresponden con los datos publicados previamente por otros autores, durante el tratamiento de aguas sintéticas y lixiviados, en los que se describe una influencia positiva de la densidad de corriente en la eliminación de ambos parámetros [1, 7, 34, 81, 89].

Como se indica en la Tabla 4.13 la concentración de cloruro en los concentrados utilizados en estos experimentos oscila entre 800 y 826 mg/L. Como ocurre durante los experimentos de eliminación de amonio (apartado 4.1) a medida que transcurre el tiempo de operación tiene lugar la oxidación de cloruro, lo que hace que disminuya su concentración con el tiempo (Figura

4.28), dando lugar a la formación de cloro libre, que incluye el hipoclorito (Figura 4.29) y a la formación de clorato (Figura 4.30) [28, 90].

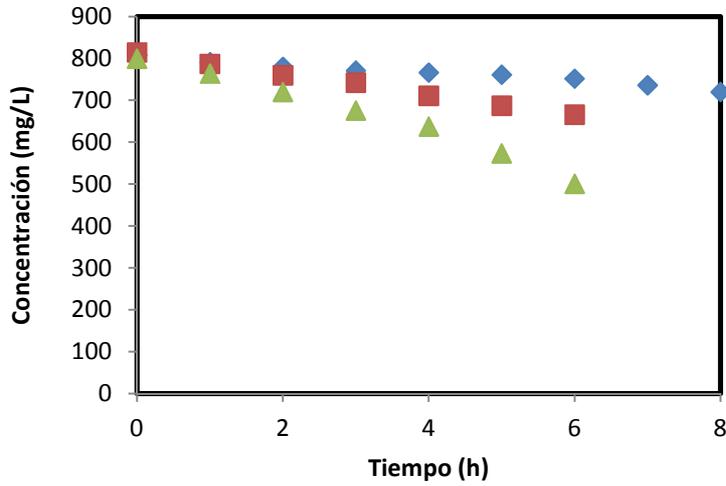


Fig. 4.28 Evolución de la concentración de cloruro con el tiempo para J : \blacklozenge 50 A/m²; \blacksquare 100 A/m²; \blacktriangle 200 A/m².

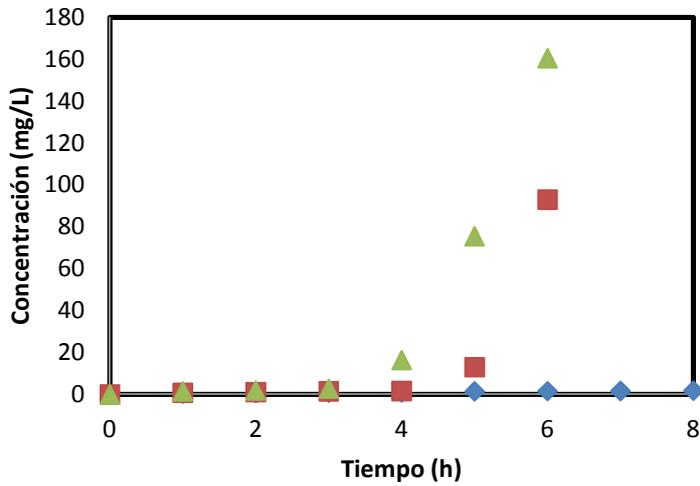


Fig. 4.29 Evolución de la concentración de cloro libre con el tiempo para J : \blacklozenge 50 A/m²; \blacksquare 100 A/m²; \blacktriangle 200 A/m².

Mientras existe amonio en el medio de reacción el cloruro consumido por la reacción (5), se regenera parcialmente mediante la reacción (6) de formación de ácido hipocloroso y las reacción (8) y (9) con el amonio. Cuando deja de haber amonio, las reacciones (8) y (9) no tienen lugar y disminuye la concentración de cloruro a la par que aumenta la de cloro libre, debido a la reacción (5).

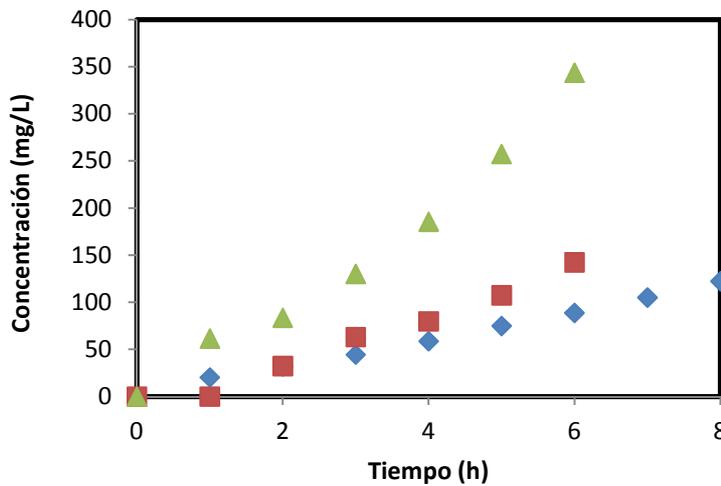


Fig. 4.30 Evolución de la concentración de clorato con el tiempo para J : \blacklozenge 50 A/m²; \blacksquare 100 A/m²; \blacktriangle 200 A/m².

Se observa un aumento en la velocidad de oxidación de cloruro al aumentar la densidad de corriente aplicada, detectándose al mismo tiempo un aumento en la concentración de clorato formado, igual que ocurre durante los experimentos de eliminación de amonio del apartado 4.1, Bloque 3, para bajas concentraciones iniciales de cloruro (0-2000 mg/L). Sin embargo en este caso la velocidad de oxidación del cloruro es menor, ya que las densidades de corriente aplicadas también son menores (400 A/m²). De tal forma que al aplicar una densidad de corriente de 50 A/m², tras 8 horas de tratamiento se obtiene una reducción de la concentración de cloruro de tan solo el 11%, mientras que si se aplica una densidad de corriente de 200 A/m², en 6 horas de tratamiento la concentración de cloruro se ve reducida un 37%. Durante la

realización de estos experimentos no se analizó la presencia de perclorato. De todos modos se espera que éste no se forme, ya que su formación tiene lugar mediante la oxidación del clorato, y en este caso la concentración de clorato aumenta durante todo el experimento. Si se alargara el tiempo de operación de forma que el cloruro sea eliminado por completo, el clorato comenzaría entonces a ser oxidado, dando lugar a la formación de perclorato, como se ha visto que ocurría en los experimentos de eliminación de amonio del apartado 4.1. En cuanto al comportamiento del cloro libre, sus concentraciones son muy bajas mientras hay amonio en disolución. En el momento en el que se consigue la completa eliminación del amonio se produce un aumento muy acusado en la concentración de cloro libre, como se veía en el caso de eliminación de amonio a altas concentraciones de cloruro (apartado 4.1), indicando de nuevo que el cloro libre formado es el encargado de oxidar el amonio, y en el momento en el que no hay amonio con el que reaccionar se acumula, observándose un aumento pronunciado de su concentración. Así, al aplicar una $J = 50 \text{ A/m}^2$ no se consiguió eliminar por completo el amonio durante el tiempo de ejecución del experimento, y en ese caso no se observó crecimiento de la concentración de cloro libre (Figura 4.29), y en cambio trabajando con valores de J de 100 y 200 A/m^2 , en los que se consiguió eliminar el amonio, sí se ve ese aumento.

Como resultado de la presencia de cloruro en las aguas, puede tener lugar la formación de los denominados “subproductos de desinfección (SPDs)”, que se definen como aquellos compuestos que se forman en el agua por combinación de la materia orgánica y los derivados halogenados presentes en ella [91-94]. La presencia de sales disueltas, principalmente cloruro, se considera como la principal causa de formación de este tipo de compuestos, ya que el cloruro es capaz de oxidarse a cloro y éste de reaccionar con la materia orgánica, dando lugar a SPDs.

Entre los posibles SPDs encontrados en las aguas los trihalometanos (THMs) reciben especial atención debido a su consideración de potencialmente cancerígenos [41, 95, 96], cuya concentración máxima en el agua potable se encuentra regulada. Por ello es el parámetro que se ha seleccionado en esta tesis como indicador de la formación de los subproductos de desinfección. Las especies que se analizan en este caso son: Cloroformo (CHCl_3), Bromodiclorometano (CHBrCl_2), Clorodibromometano (CHBr_2Cl) y Bromoformo (CHBr_3).

La concentración total de THMs se define como la suma de la concentración de las cuatro especies estudiadas en cada muestra, según se indica en la ecuación 4.11.

$$THMs_{\text{totales}} = [\text{CHCl}_3] + [\text{CHBrCl}_2] + [\text{CHBr}_2\text{Cl}] + [\text{CHBr}_3] \quad (\text{eq. 4.11})$$

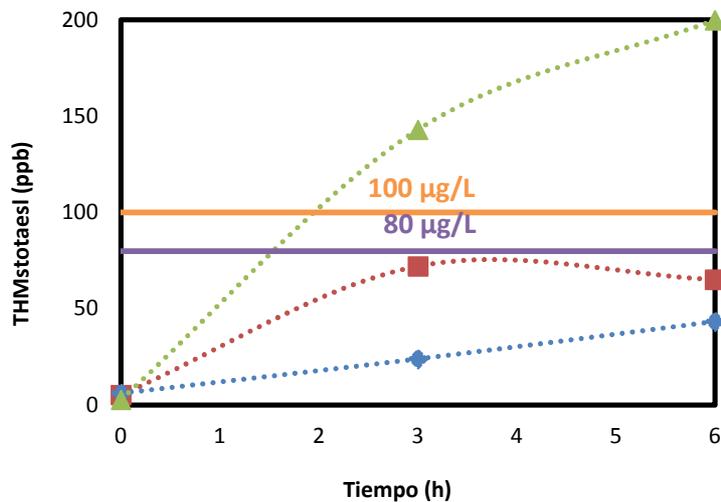


Fig. 4.31 Evolución de la concentración total de THMS con el tiempo para J : ◆ 50 A/m^2 ; ■ 100 A/m^2 ; ▲ 200 A/m^2 . — Límite establecido por la legislación europea en aguas potables; — Límite establecido por la EPA en aguas potables.

Por ello, en este caso se ha llevado a cabo el control de la formación de THMs, midiéndose la concentración de los mismos en la muestra inicial, y tras 3 y 6 horas de operación para los 3 valores de J aplicados. En la Tabla 4.16 se muestran las concentraciones de CHCl_3 , CHBrCl_2 , CHBr_2Cl y CHBr_3 en cada una de las muestras, mientras que en la Figura 4.31 se muestra la evolución de la concentración de THMs totales con el tiempo para cada valor de J , junto con los límites establecidos por la legislación europea [97] y por la EPA [51] para el agua potable. Como puede apreciarse, el cloroformo es el compuesto que aparece inicialmente en mayor concentración y el que más aumenta su concentración con el tiempo, alcanzando valores al final de cada experimento entre 41 y 188 $\mu\text{g/L}$ dependiendo de la densidad de corriente aplicada. Le sigue el bromodiclorometano con concentraciones entre los 2,6 y los 8,2 $\mu\text{g/L}$. Mientras que para los otros dos compuestos, bromodiclorometano y bromoformo, las concentraciones alcanzadas son bastante inferiores, no superando en ningún caso los 3 $\mu\text{g/L}$. Todos los compuestos presentan una tendencia similar, en las primeras horas aumentan rápidamente, pero a medida que transcurre el tiempo se observa una disminución en su velocidad de formación. De acuerdo a la Figura 4.31, se puede establecer que un aumento en la densidad de corriente aplicada produce un aumento en la formación de THMs totales, de tal forma que al aplicar un valor de J inferior a los 100 A/m^2 , la concentración de THMs totales formados se encuentra por debajo de los 80 $\mu\text{g/L}$, límite más restrictivo de las legislaciones consideradas, pero para valores de J mayores, se superan tanto los límites establecidos por la legislación americana como por la europea. Por lo tanto la densidad de corriente es un parámetro a controlar para evitar o al menos reducir la formación de THMs de forma que puedan cumplirse los límites establecidos por la legislación. De ahí la importancia de optimizar el proceso buscando un compromiso entre el tiempo y la densidad de corriente aplicada para conseguir el grado de descontaminación deseado, de forma que se mejore la eficacia del proceso y se reduzca la formación de productos no deseados.

Tabla 4.16 Concentración en $\mu\text{g/L}$ de las 4 especies de THMS medidas en los experimentos realizados a $J= 50, 100$ y 200 A/m^2 .

	$J = 50 \text{ A/m}^2$				$J = 100 \text{ A/m}^2$				$J = 200 \text{ A/m}^2$			
Tiempo (h)	CHCl_3	CHBrCl_2	CHBr_2Cl	CHBr_3	CHCl_3	CHBrCl_2	CHBr_2Cl	CHBr_3	CHCl_3	CHBrCl_2	CHBr_2Cl	CHBr_3
0	5,48	0,65	0,08	0	4,66	0,62	0,03	0	2,27	0,27	0,07	0,22
3	21,47	2,26	0,28	0	63,34	6,65	1,19	0,87	135,5	6,15	0,72	0,49
6	40,56	2,61	0,22	0	54,02	6,20	2,58	2,30	187,8	8,21	0,98	2,71

Eliminación de micro-contaminantes

En este caso, los experimentos de eliminación de los microcontaminantes presentes en el concentrado de la unidad de OI se llevan a cabo con los dos concentrados denominados muestras C1 y C2. De esta etapa, se muestran los valores obtenidos para 10 de los 12 compuestos estudiados en las etapas anteriores. No mostrándose datos ni de bezafibrato ni de ofloxacina.

En las Figuras 4.32-4.41 se muestra la evolución de la concentración de cada uno de los micro-contaminantes estudiados con el tiempo operación, para cada valor de J aplicado (20, 50 y 100 A/m²), y para cada uno de los concentrados tratados (muestras C1 y C2). Como puede observarse la concentración de los micro-contaminantes disminuye con el tiempo de operación en todos los casos estudiados.

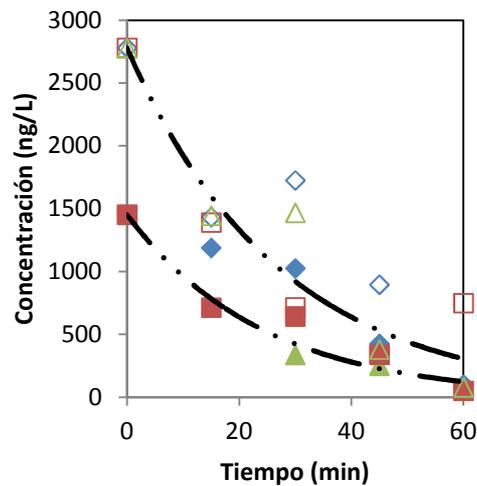


Fig. 4.32 Evolución de la concentración de atenolol con el tiempo para los valores de J : \blacklozenge 20 A/m²; \blacksquare 50 A/m²; \blacktriangle 100 A/m²; para las muestras C1 (símbolos sólidos) y C2 (Símbolos huecos).

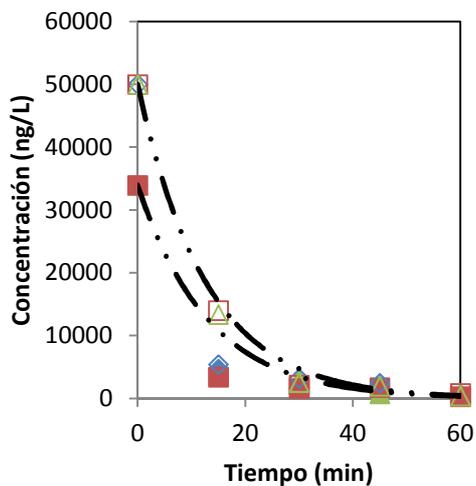


Fig. 4.33 Evolución de la concentración de cafeína con el tiempo para los valores de J : \blacklozenge 20 A/m²; \blacksquare 50 A/m²; \blacktriangle 100 A/m²; para las muestras C1 (símbolos sólidos) y C2 (Símbolos huecos).

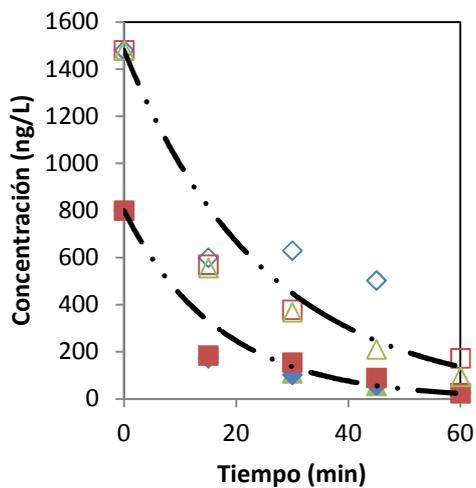


Fig. 4.34 Evolución de la concentración de ácido fenofibrico con el tiempo para los valores de J : \blacklozenge 20 A/m²; \blacksquare 50 A/m²; \blacktriangle 100 A/m²; para las muestras C1 (símbolos sólidos) y C2 (Símbolos huecos).

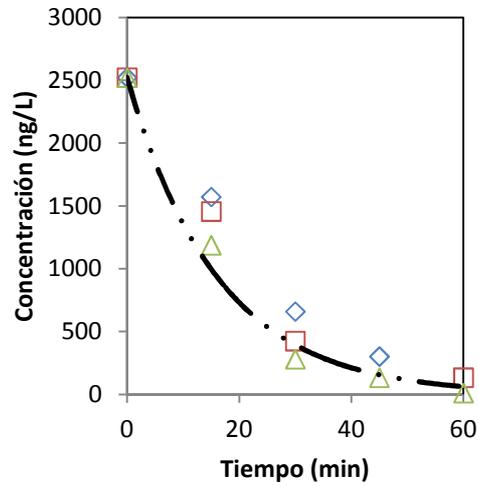


Fig. 4.35 Evolución de la concentración de furosemida con el tiempo para los valores de J : \blacklozenge 20 A/m²; \blacksquare 50 A/m²; \blacktriangle 100 A/m²; para las muestras C2.

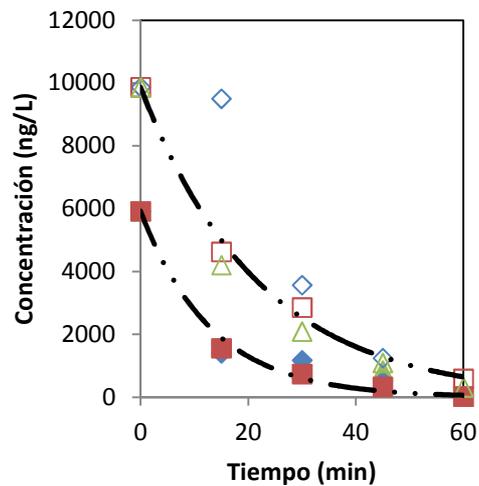


Fig. 4.36 Evolución de la concentración de gemfibrozilo con el tiempo para los valores de J : \blacklozenge 20 A/m²; \blacksquare 50 A/m²; \blacktriangle 100 A/m²; para las muestras C1 (símbolos sólidos) y C2 (Símbolos huecos).

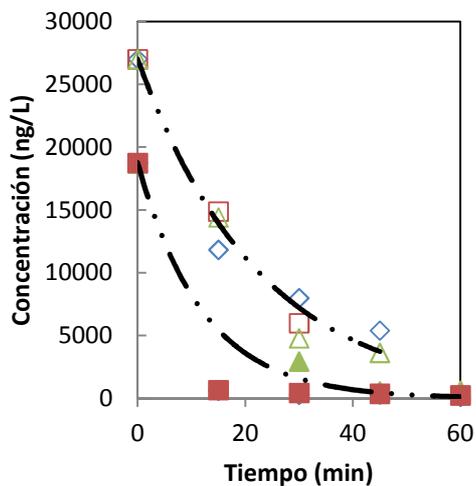


Fig. 4.37 Evolución de la concentración de hidroclorotiazida con el tiempo para los valores de J : \blacklozenge 20 A/m^2 ; \blacksquare 50 A/m^2 ; \blacktriangle 100 A/m^2 ; para las muestras C1 (símbolos sólidos) y C2 (Símbolos huecos).

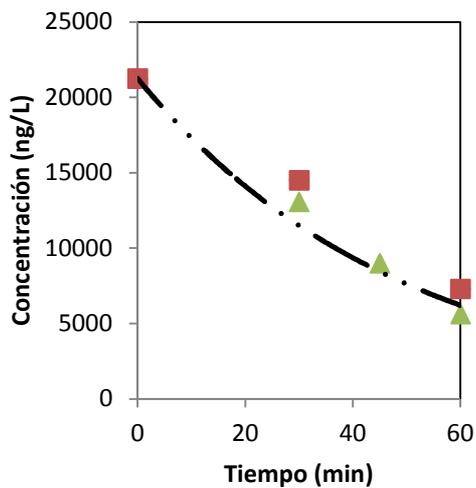


Fig. 4.38 Evolución de la concentración de ibuprofeno con el tiempo para los valores de J : \blacklozenge 20 A/m^2 ; \blacksquare 50 A/m^2 ; \blacktriangle 100 A/m^2 ; para las muestras C1.

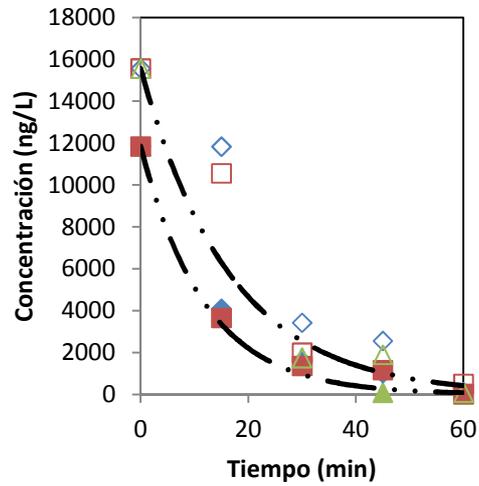


Fig. 4.39 Evolución de la concentración de 4-AAA con el tiempo para los valores de J : \blacklozenge 20 A/m²; \blacksquare 50 A/m²; \blacktriangle 100 A/m²; para las muestras C1 (símbolos sólidos) y C2 (Símbolos huecos).

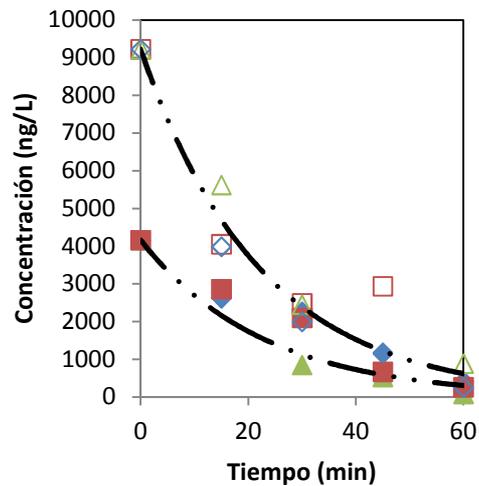


Fig. 4.40 Evolución de la concentración de naproxeno con el tiempo para los valores de J : \blacklozenge 20 A/m²; \blacksquare 50 A/m²; \blacktriangle 100 A/m²; para las muestras C1 (símbolos sólidos) y C2 (Símbolos huecos).

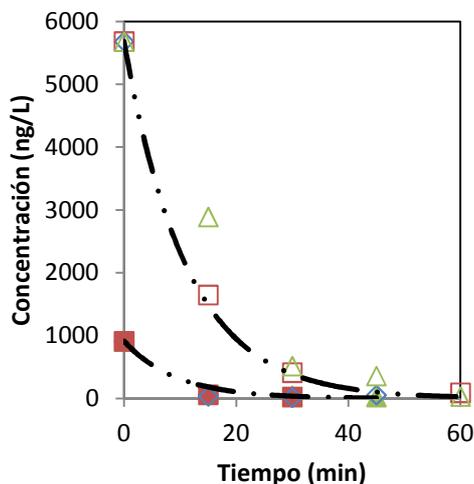


Fig. 4.41 Evolución de la concentración de nicotina con el tiempo para los valores de J : \blacklozenge 20 A/m²; \blacksquare 50 A/m²; \blacktriangle 100 A/m²; para las muestras C1 (símbolos sólidos) y C2 (Símbolos huecos).

Los datos representados permiten establecer la influencia de la densidad de corriente y de la concentración inicial del contaminante en la degradación de este tipo de compuestos. Como puede observarse, la densidad de corriente en el rango estudiado no ejerce influencia en la velocidad de eliminación, prácticamente se solapan los puntos obtenidos para las distintas J . Por otra parte, puede apreciarse también cómo la concentración inicial tampoco ejerce una influencia significativa en la cinética de eliminación. Este comportamiento se corresponde con el esperado teniendo en cuenta que para todos los microcontaminantes seleccionados la concentración inicial se encuentra en un rango de valores muy bajo, siendo el mayor valor de concentración detectado el de la cafeína que se encuentra en torno a los 50000 ng/L, lo que provoca que el proceso esté controlado principalmente por el transporte de materia desde la disolución a la superficie del ánodo.

En la Tabla 4.17 se muestran los valores finales y el porcentaje de eliminación promedio alcanzado para cada uno de los micro-contaminantes durante el tratamiento de electro-oxidación. Como puede apreciarse, en todos los casos se consiguen porcentajes de eliminación muy elevados, entre 90-99 %, a excepción del ibuprofeno, que aparece como el compuesto más resistente a este tipo de tratamiento, presentando un porcentaje de eliminación de tan solo el 55%, lo que en principio haría necesario un aumento del tiempo de tratamiento para conseguir unos porcentajes de eliminación tan altos como para el resto de micro-contaminantes. Porcentajes de eliminación tan elevados concuerdan con otros previamente publicados en la bibliografía para este tipo de compuestos, mediante la aplicación de la tecnología de electro-oxidación con electrodos de DDB [98] o combinación de ésta con otras tecnologías [99].

Tabla 4.17 Concentración final y porcentajes de eliminación de los micro-contaminantes emergentes estudiados en el tratamiento de electro-oxidación.

Compuesto	Concentración Final (ng/L)	% Eliminación durante la electro-oxidación
Atenolol	327	92,3
Cafeína	878	98,9
Ac. Fenofíbrico	68	95,4
Furosemida	33	98,0
Gemfibrozilo	307	96,5
Hidroclorotiazida	619	97,2
Ibuprofeno	5952	55,1
4-AAA	666	99,1
Naproxeno	379	94,9
Nicotina	38	98,8

Realizando el ajuste de los datos experimentales a una expresión cinética de primer orden del tipo:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -K \cdot t \quad (\text{eq. 4.12})$$

donde C es la concentración del micro-contaminante para cada tiempo, C_0 es la concentración inicial del micro-contaminante, K es la constante cinética aparente y t el tiempo, se pueden estimar los valores de K para cada compuesto a partir de los datos experimentales, obteniéndose valores dentro de un rango que oscila entre $2,0 \cdot 10^{-2}$ y $5,9 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ para el caso de los fármacos, mientras que se obtiene un valor superior para el caso de los estimulantes, cafeína y nicotina, en torno a $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$, como puede verse en la Tabla 4. 18. Valores dentro de ese rango han sido publicadas en la bibliografía para disruptores endocrinos [91].

Tabla 4.18 Valores de las constantes cinéticas de primer orden del proceso de electro-oxidación para el grupo de contaminantes emergentes seleccionados.

Compuesto	Constante cinética, K (min^{-1})
Atenolol	$3,9 \cdot 10^{-2} \pm 2,7 \cdot 10^{-3}$
Cafeína	$1,0 \cdot 10^{-1} \pm 2,5 \cdot 10^{-4}$
Ac. Fenofibrico	$5,0 \cdot 10^{-2} \pm 1,0 \cdot 10^{-2}$
Furosemida ^a	$5,3 \cdot 10^{-2}$
Gemfibrozilo	$5,1 \cdot 10^{-2} \pm 4,3 \cdot 10^{-3}$
Hidroclorotiazida ^a	$5,0 \cdot 10^{-2}$
Ibuprofeno ^a	$2,0 \cdot 10^{-2}$
4-AAA	$5,9 \cdot 10^{-2} \pm 3,6 \cdot 10^{-3}$
Naproxeno	$4,4 \cdot 10^{-2} \pm 4,5 \cdot 10^{-4}$
Nicotina	$8,6 \cdot 10^{-2} \pm 1,5 \cdot 10^{-2}$

^a Datos obtenidos solamente para uno de los dos concentrados.

En este apartado se ha demostrado la viabilidad técnica de la eliminación de contaminantes emergentes de las aguas procedentes del tratamiento biológico de una EDAR mediante el diseño y funcionamiento de un proceso constituido por una unidad de ultrafiltración y otra de osmosis inversa. En las distintas etapas del tratamiento con membranas se consiguen altas eficacias de eliminación de los contaminantes, consiguiéndose un agua que cumple con los requisitos más exigentes de reutilización, siendo el principal inconveniente la acumulación de dichos contaminantes en la corriente de concentrado, de la etapa de ósmosis inversa pero de acuerdo con los resultados obtenidos en esta tesis, el tratamiento electroquímico con electrodos de DDB aparece como una buena alternativa para la mineralización de los contaminantes presentes en las corrientes de concentrado, ya que permite la eliminación tanto de contaminantes mayoritarios, DQO y amonio, así como de contaminantes emergentes, fármacos, productos de cuidado personal, etc., alcanzando porcentajes de eliminación muy elevados. Asimismo, se ha evaluado la posible formación de subproductos de desinfección, analizando la concentración de THMs con el tiempo de operación, observándose que en ningún caso se superan los límites establecidos por la legislación de agua potable.

Tras este estudio preliminar el siguiente paso a abordar en lo referente al tratamiento de concentrados procedentes de unidades de filtración con membranas sería la optimización del proceso, estableciendo las condiciones de operación más adecuadas para alcanzar los objetivos de mineralización de los contaminantes necesarios minimizando a la vez la formación de subproductos de desinfección.

4.3 Desinfección de efluentes secundarios

De acuerdo con la legislación relativa a la reutilización de agua regenerada, RD 1620/2007, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas, los parámetros microbiológicos a controlar son *E.coli*, *Legionella* y *Nematodos Intestinales*. En este caso concreto, donde se pretende regenerar el efluente secundario de una EDAR para su posterior reutilización es necesario llevar a cabo la desinfección del agua tratada y para ello se plantea la aplicación de la tecnología de electro-oxidación con electrodos de DDB. En la Tabla 4.19 se muestran los requisitos de calidad exigidos para la reutilización de las aguas regeneradas en usos industriales.

Por lo general, los tratamientos convencionales (primario y secundario) permiten altas eliminaciones de la materia orgánica contenida en las aguas residuales, sin embargo suelen ser menos eficaces en la eliminación de microorganismos [92]. La utilización de biocidas químicos suele ser un método bastante eficaz en la eliminación de microorganismos, siendo además una de las opciones de tratamiento más baratas, sin embargo en algunos casos como es la cloración, se presenta el inconveniente de generar subproductos peligrosos, lo que lleva a que siendo el método de desinfección más común por su alta eficacia, su uso esté disminuyendo porque conduce a la formación de sub-productos tóxicos (compuestos organoclorados), cancerígenos o mutagénicos [92-94]. Por otro lado, las tecnologías físicas suelen ser más caras, y por ejemplo la utilización de radiación ultravioleta (UV) puede resultar ineficaz cuando las aguas a tratar presenten turbidez o contengan colorantes que provoquen un efecto de bloqueo, inactivando o reduciendo la eficacia de la radiación [100-102]. Por todo ello, en esta tesis se investiga la aplicación de la tecnología de electro-oxidación con electrodos de DDB para la desinfección de un efluente secundario procedente de una EDAR para la obtención de agua regenerada que cumpla con los requisitos de reutilización en usos industriales.

Tabla 4.19 Criterios de calidad para la reutilización de las aguas en usos industriales.

USO DEL AGUA PREVISTO	VALOR MÁXIMO ADMISIBLE (VMA)				
	<i>Nematodos Intestinales</i>	<i>Escherichia Coli</i>	<i>Sólidos en Suspensión</i>	<i>Turbidez</i>	<i>Otros Criterios</i>
USOS INDUSTRIALES					
a) Aguas de proceso y limpieza excepto en la industria alimentaria. b) Otros usos industriales	No se fija límite	10000 ufc/100 mL	35 mg/L	15 UNT	<i>Legionella spp.</i> : 100 ufc/L
c) Aguas de proceso y limpieza para uso en la industria alimentaria	1 huevo/10L	1000 ufc/100 mL	35 mg/L	No se fija límite	<i>Legionella spp.</i> : 100 ufc/L.
d) Torres de refrigeración y condensadores evaporativos.	1 huevo/10L	Ausencia ufc/100 mL	5 mg/L	1 UNT	<i>Legionella spp.</i> : Ausencia ufc/L.

El efluente secundario tratado procede de la EDAR de Vuelta Ostrera y los experimentos de desinfección se realizaron *in-situ* en la EDAR en la instalación contenida en un contenedor ubicado al lado de la arqueta de salida de la EDAR, como se muestra en la Figura 4.42. La caracterización físico-química del efluente secundario de la EDAR se muestra en el apartado 4.2.1, en la Tabla 4.5.



Fig. 4.42 Vista de la ubicación del sistema experimental de desinfección en la EDAR de Vuelta Ostrera.

Durante el periodo de muestreo indicado anteriormente, además de llevar a cabo la caracterización físico-química indicada anteriormente, se realizaron análisis de presencia de *Legionella* coincidiendo con dos épocas distintas del año, primavera y verano. Para ello, se tomó 1 L de muestra tanto del influente como del efluente de la EDAR, en botes de vidrio previamente esterilizados en un autoclave. En ningún caso se detectó presencia de *Legionella*. Por este motivo, durante el tratamiento de electro-oxidación el parámetro a controlar ha sido la concentración de *E.coli* con el tiempo de operación.

Como se ha indicado en el Capítulo 3, los experimentos de desinfección se realizan en un sistema compacto de electro-oxidación cuyas características se describen en dicho capítulo. En este caso el volumen a tratar es un volumen mayor que en los casos anteriores, 20L y el área de electrodo es bastante menor, 12,5 cm².

En primer lugar se realizó una serie de experimentos, Bloque 1 con el objetivo de estudiar la influencia de la densidad de corriente, J , en la velocidad de eliminación de *E.coli* durante el tratamiento de desinfección electroquímica, aplicando distintos valores de J (40 - 120 mA/cm²). Todos los experimentos se realizan al menos por duplicado, indicándose las condiciones experimentales de cada uno de ellos en la Tabla 4.20. Aprovechando la propia salinidad que presenta el efluente, no es necesario añadir ningún otro compuesto que actúe como electrolito. En cada experimento se tratan 20 L de efluente secundario, con unos valores de temperatura y pH que se mantienen entre $T = 18,1 \pm 1.8$ °C, $pH = 7,4 \pm 0,1$.

Tabla 4.20 Condiciones de operación del Bloque 1 de experimentos de desinfección de efluente de EDAR mediante electro-oxidación con ánodos de DDB.

Exp.	Réplica	J (mA/cm ²)	Duración (min)	[Cl] ₀ (mg/L)	[E.coli] ₀ (ufc/100 mL)
1	A	40	40	39.8	95900
2	B	40	40	54.3	13500
3	C	40	40	53.0	13400
4	A	80	40	50.0	129600
5	B	80	40	48.3	127400
6	A	120	40	77.3	166400
7	B	120	40	61.1	163100
8	C	120	40	62.5	77100

Una vez estudiada la influencia de J en la velocidad de eliminación de *E.coli*, se realiza otro bloque de experimentos, Bloque 2 con el objetivo de establecer la influencia de la concentración inicial de cloruro en la velocidad de eliminación de *E.coli* durante el tratamiento de desinfección electroquímica. Para ello se realizaron experimentos a una densidad de corriente de 80 mA/cm^2 , tratando un volumen de 20 L, igual que en el bloque 1 pero añadiendo distintas cantidades de NaCl al efluente secundario de la EDAR, hasta alcanzar concentraciones de 1000 mg/l de Cl^- . Concentraciones tan altas pueden encontrarse en EDARs situadas en zonas costeras, debido a la intrusión de agua de mar en los sistemas de tratamiento. Todos los experimentos se realizan por duplicado. En la Tabla 4.21 se presentan las condiciones de operación de este bloque de experimentos, denominado bloque 2.

Tabla 4.21 Condiciones de operación del Bloque 2 de experimentos sobre electro-desinfección de efluentes de EDAR utilizando ánodos de DDB.

Exp.	Réplica	J (mA/cm^2)	Duración (min)	$[\text{Cl}^-]_0$ (mg/L)	$[\text{E.coli}]_0$ ($\text{ufc}/100 \text{ mL}$)
1	A	80	60	60	445 000
2	B	80	60	60	520 000
3	A	80	60	90	405 000
4	B	80	60	90	300 000
5	A	80	60	280	160 000
6	B	80	60	280	130 000
7	1	80	60	560	175 000
8	B	80	60	560	90 000
9	C	80	60	560	120 000
10	A	80	60	1050	235 000

4.3.1 Influencia de la densidad de corriente, J en la velocidad de inactivación de *E.coli*.

Como se ha indicado previamente, aunque la desinfección electroquímica es capaz de eliminar un amplio espectro de microorganismos [102-104], en esta tesis se ha elegido la concentración de *E.coli* como parámetro indicador de desinfección, ya que de acuerdo a lo establecido en el RD 1620/2007, es el parámetro microbiológico a controlar en el caso de producir agua regenerada para su posterior reutilización en usos industriales, junto con la *Legionella*, que como ya se ha indicado en el apartado anterior no ha sido detectada en ninguno de los muestreos realizados. De todos modos, en la bibliografía existen trabajos en los que se demuestra que la tecnología de electro-oxidación es capaz de eliminar *Legionella*, aún siendo ésta más resistente que *E.coli* [105, 106].

Al tratar aguas reales tomadas directamente de la EDAR, la concentración inicial de *E.coli* varía ampliamente de unos experimentos a otros como puede verse en las Tablas 4.20 y 4.21. Por esta razón para poder comparar los resultados obtenidos en cada experimento en la Figura 4.43 se muestra la evolución de la concentración adimensional de *E.coli* con el tiempo para cada valor de J aplicado, así como también, con línea continua se muestra el valor medio para cada valor de J . La concentración de *E.coli* disminuye con el tiempo en todos los casos.

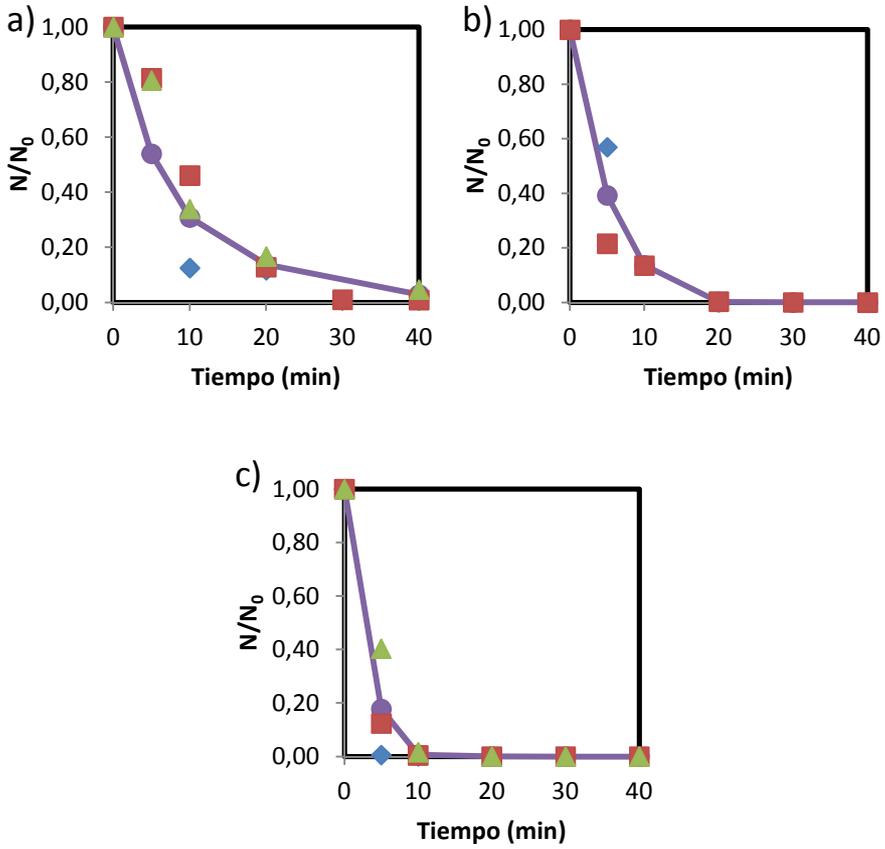


Fig. 4.43 Evolución de la concentración de microorganismos viables para los distintos valores de J aplicados: a) 40 mA/cm^2 ; b) 80 mA/cm^2 y c) 120 mA/cm^2 . Réplica: \blacklozenge A; \blacksquare B; \blacktriangle C; \bullet Valor medio.

Para establecer la influencia de la densidad de corriente en la velocidad de eliminación de *E.coli* de una forma más clara, en la Figura 4.44 se representan los valores medios de la concentración adimensional de *E.coli* para cada uno de los valores de J estudiados. Como puede verse en la gráfica, una mayor densidad de corriente aplicada se traduce en un aumento en la velocidad de eliminación de *E.coli*, observándose que tras 40 minutos de operación al aplicar un valor de J de 40 mA/cm^2 la concentración de *E.coli* se ve reducida en un alto porcentaje, pero se sigue detectando su presencia, mostrando un valor medio de 234 ufc/100 mL, mientras que al aplicar un valor de J de 120 mA/cm^2 tras 20 minutos de operación no se detecta su presencia. Una tendencia similar fue observada por Schmalz et al. (2009) [107] durante la desinfección de aguas residuales dopadas con colonias de *E.coli* utilizando electrodos de DDB. En ese caso realizan pruebas a distintos valores de J entre 2,5 y 250 mA/cm^2 , observando un aumento en la velocidad de inactivación de *E.coli* al aumentar el valor de J , hecho que puede estar justificado por un aumento en la velocidad de formación de especies oxidantes que favorecen el proceso de desinfección. Posterior a la publicación de estos resultados, existen también referencias en la bibliografía en las que confirman esta influencia positiva de la densidad de corriente en la velocidad de inactivación de *E.coli*, entre las que se encuentra el trabajo de Cano et al. (2011) [108] en el que llevan a cabo la desinfección electroquímica de un efluente de una EDAR con electrodos de DDB, al igual que en la presente tesis.

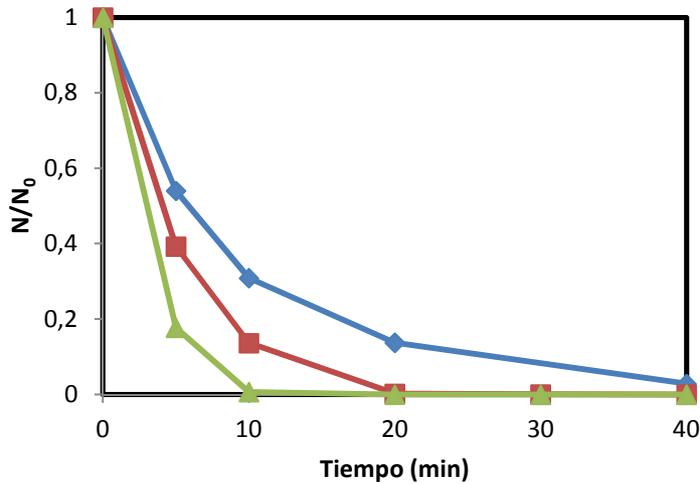


Fig. 4.44 Comparación de la evolución de la concentración viable de *E.coli* con el tiempo para cada valor de J aplicado: \blacklozenge 40 mA/cm²; \blacksquare 80 mA/cm²; \blacktriangle 120 mA/cm².

Existen diferentes modelos que describen la cinética de inactivación de los microorganismos durante la desinfección [109, 110]. La primera descripción matemática de la velocidad de eliminación de microorganismos fue descrita por Chick, planteando la desinfección como un proceso análogo a una reacción química donde los microorganismos y el desinfectante son los reactivos [109, 110], estableciendo así que la velocidad de eliminación de *E.coli* se puede calcular mediante una ley denominada *ley de Chick*, descrita por la ecuación 4.13, donde N_0 es la concentración inicial de *E.coli*, N es la concentración de *E.coli* viable para un tiempo dado, es decir la concentración de *E.coli* que sobreviven al tratamiento para ese tiempo, K es la constante cinética de inactivación y t es el tiempo.

$$\ln \left(\frac{N}{N_0} \right) = -K \cdot t \quad (\text{eq. 4.13})$$

Si se ajustan los datos experimentales obtenidos a dicha expresión, de la pendiente de la recta que resulta al representar el $\ln(N/N_0)$ vs t (Figura 4.45),

se obtienen las constantes cinéticas de inactivación para cada valor de J aplicado, valores que se muestran en la Tabla 4.22. Se observa un buen ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de primer orden propuesto. Tal y como cabe esperar, se obtiene un valor de K mayor cuanto mayor es la densidad de corriente aplicada, J [107], pudiéndose establecer una correlación lineal entre ambas variables (ecuación 4.14).

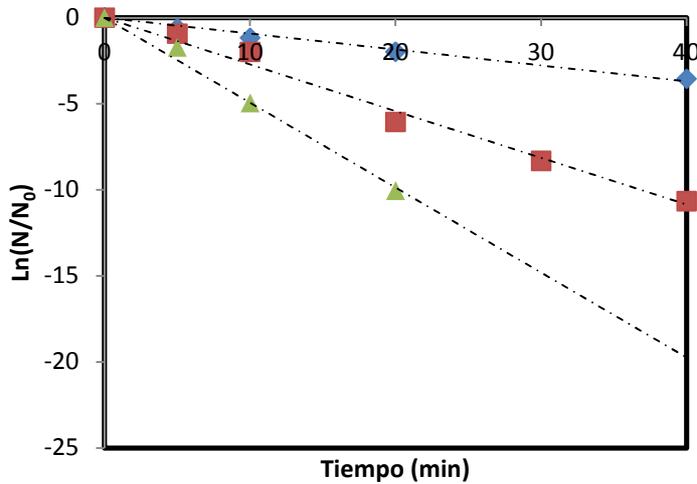


Fig. 4.45 Ajuste de los datos cinéticos de eliminación de *E.coli* obtenidos para las distintas J aplicadas (\diamond 40 mA/cm^2 ; \blacksquare 80 mA/cm^2 ; \blacktriangle 120 mA/cm^2) a la Ley de Chick, para la obtención de los valores de la constante cinética de inactivación.

Tabla 4.22 Constantes cinéticas de inactivación, K , obtenidas experimentalmente para cada valor de J estudiado.

$J \text{ (mA/cm}^2\text{)}$	$K \text{ (min}^{-1}\text{)}$
40	0.108
80	0.281
120	0.510

$$K \text{ (min}^{-1}\text{)} = 3,9 \cdot 10^{-3} \times J \text{ (mA/cm}^2\text{)} \quad (\text{eq. 4.14})$$

Los resultados obtenidos en esta tesis se han comparado con otros previamente publicados en la bibliografía. En concreto, se ha realizado una comparación con los datos de Polcaro et al. (2007) [111], de su trabajo sobre desinfección con electrodos de DDB, en el que preparan disoluciones sintéticas con un contenido de *E.coli* de $1 \cdot 10^4$ ufc/100 mL, (valor típico que presentan las aguas subterráneas y con los datos de Cano et al. (2011) [108] quien también utiliza electrodos de DDB para el tratamiento de unas aguas con una concentración inicial de *E.coli* inferior, de alrededor de 2500 ufc/100 mL. En ambos casos los autores trabajan con áreas de electrodo mayores, 30 cm² y 78 cm², frente a los 12,5 cm² utilizados en esta tesis, y tratan distintos volúmenes de disolución, 0,25L y 0.6 L, frente a los 20 L utilizados en esta tesis. Con el fin de establecer una relación entre los datos de ambos trabajos se define un parámetro nuevo denominado K' , con unidades de m/min (ecuación 4.15).

$$K' = K \times \frac{V}{A} \quad (\text{eq. 4.15})$$

Por lo tanto, si transformamos los valores de K , tanto de esta tesis como de los trabajos de Polcaro et al. (2007)[111] y Cano et al. (2011)[111] en K' , se puede establecer una correlación entre ellos descrita por la ecuación 4.16. Dicha correlación presenta un coeficiente de correlación $r^2 = 0,98$ y el ajuste de los datos puede verse en la Figura 4.46.

$$K'(\text{m/min}) = 0,063 \times J(\text{mA/cm}^2) \quad (\text{eq. 4.16})$$

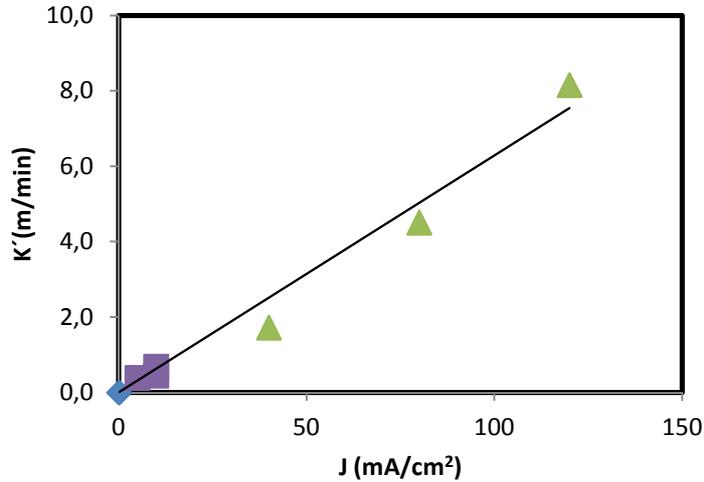


Fig. 4.46 Relación de la constante de inactivación K' (m/min) con J (mA/cm²). Comparación con la bibliografía (◆ Cano et al., 2011; ■ Polcaro et al., 2007 ▲ Tesis).

4.3.2 Influencia de la concentración inicial de cloruro

De acuerdo a la planificación experimental realizada, tras el estudio de influencia de la densidad de corriente en la velocidad de inactivación de *E.coli*, se procede a la realización del Bloque 2 de experimentos donde se analiza la influencia de la concentración inicial de cloruro en la velocidad de inactivación de *E.coli*.

Como se indica en la Tabla 4.23, todos los experimentos se realizan a 80 mA/cm² con concentraciones de Cl⁻ que oscilan entre los 60 mg/L, cantidad promedio de Cl⁻ que presenta el efluente secundario de la EDAR de Vuelta Ostrera y los 1000 mg/L, que se consiguen mediante la adición de NaCl. En todos los casos se observa una alta eficacia de eliminación, de hecho tras 15 minutos de tratamiento, tiempo al que se toma la primera muestra, se obtienen elevados porcentajes de reducción de la concentración de microorganismos viables, como se indica en la Tabla 4. 23.

Tabla. 4.23 Influencia de la concentración de cloruro en la cinética de inactivación de *E.coli* a $J = 80 \text{ mA/cm}^2$.

Exp.	Réplica	$[\text{Cl}^-]_0$ (mg/L)	$[\text{E.coli}]_0$ (ufc/100 mL)	$[\text{E.coli}]_{15 \text{ min}}$ (ufc/100 mL)	% Eliminación <i>E.coli</i> para $t = 1 \text{ h}$.
1	A	60	445000	10800	> 99,5 %
2	B	60	520000	5600	
3	A	90	405000	225	
4	B	90	300000	470	
5	A	280	160000	76	
6	B	280	130000	55	
7	1	560	175000	16	
8	B	560	90000	7	
9	C	560	120000	3	
10	A	1050	235000	7	

Igual que en el Bloque 1 de experimentos, se realiza la representación de los datos experimentales en la Figura 4.47, limitándola al valor inicial y la primera muestra debido a las muy bajas o nulas concentraciones observadas en muestreos posteriores para la mayoría de las condiciones experimentales. Además de quedar demostrada la alta eficacia de desinfección obtenida para todos los casos estudiados, se puede observar como un aumento en la concentración inicial de cloruro se traduce en un aumento de la velocidad de inactivación de *E.coli*. Por lo tanto se puede establecer que el cloruro juega un papel fundamental en la desinfección electroquímica porque actúa como catalizador en la formación de oxidantes, ya que se trata de un precursor de la producción de cloro y sus productos derivados, (reacción 5) [102, 107, 112, 113].

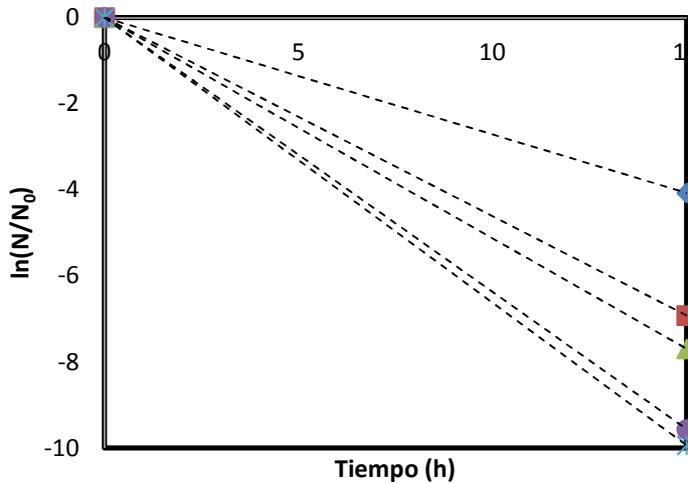


Fig. 4.47 Influencia de la concentración de cloruro en la velocidad de inactivación de *E.coli*, para una J aplicada = 80 mA/cm²: ◆ 60 mg/L; ■ 100 mg/L; ▲ 300 mg/L; ● 600 mg/L; × 1050 mg/L.

El principal inconveniente que presentan las aguas con alto contenido en cloruro es la posibilidad de formación de los denominados productos de desinfección (SPDs) [115, 116] como se indicaba en el apartado anterior durante el tratamiento de concentrados de osmosis inversa.

Por ello en este caso, estos compuestos han sido analizados en las muestras iniciales así como también en las muestras tomadas a 15 y 30 minutos de operación, cuando ya se ha alcanzado prácticamente la completa eliminación de *E.coli* para todos los casos estudiados.

Inicialmente la concentración total de THMs se encuentra en un rango que oscila entre 0,36 y 0,51 µg/L. De entre las 4 especies estudiadas el cloroformo aparece como el compuesto mayoritario con una concentración promedio de 0,35 µg/L. El bromoformo y el dibromoclorometano no se detectan inicialmente en ninguna de las muestras, mientras que el bromodichlorometano aparece con una concentración promedio en torno a los 0,09 µg/L.

En la Figura 4.48 se muestra la evolución de la concentración total de THMs para: i) el caso en el que no se añade cloruro, simplemente la concentración que presenta el efluente secundario de la EDAR cuyo valor promedio se encuentra en torno a los 60 mg/L, ii) para una concentración intermedia de 280 mg/L y iii) para la mayor concentración estudiada 1050 mg/L. Para bajas concentraciones iniciales de cloruro, la concentración total de THMs permanece aproximadamente constante mostrando valores bastante bajos en torno a los 0,5 µg/L. Al aumentar la concentración inicial de cloruro, se observa un aumento progresivo en la concentración total de THMs, de hecho cuando se pasa de los 60 mg/L de Cl⁻ a 250 mg/L, la concentración total de THMs tras 30 minutos de operación alcanza valores de en torno a 2 µg/L, mientras que si se aumenta hasta los 1050 mg Cl⁻/L la concentración total de THMs alcanza valores superiores a los 4 µg/L. De todas formas, en ningún caso se superan los límites establecidos ni por las legislaciones europeas [97], que establecen un máximo de concentración total de THMs de 100 µg/L para agua potable, ni siquiera regulaciones establecidas por la EPA [51] que son ligeramente más estrictos, 80 µg/L. Además se puede destacar que para la mayor concentración de cloruro aplicada, 1050 mg/L, se consigue prácticamente la completa eliminación de *E.coli* en 15 minutos, tiempo para el cual la formación de THMs totales es todavía menor, oscilando en torno a los 2 µg/L, muy lejos de los valores establecidos en la legislación. Por lo tanto se puede establecer que en este caso la formación de productos de desinfección, en base a la concentración de THMs, no aparece como una desventaja del tratamiento de desinfección electroquímica con electrodos de DDB, de efluentes secundarios procedentes de EDAR.

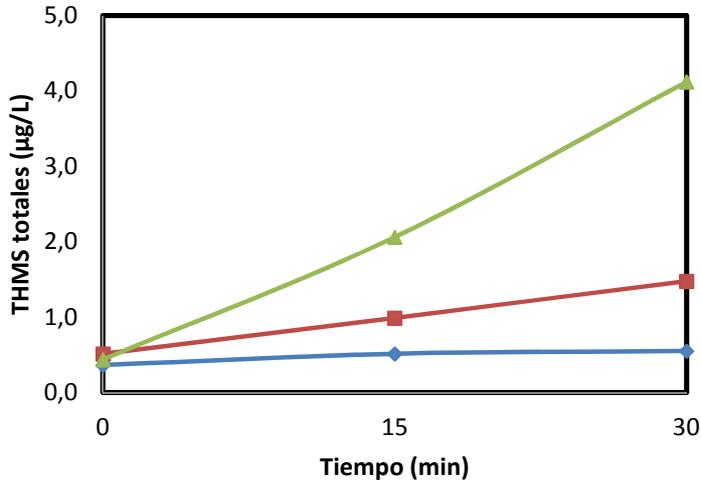


Fig. 4.48 Evolución de la concentración total de THMs durante el tratamiento de desinfección electroquímica en función de la concentración inicial de cloruro a una J aplicada = 80 mA/cm²: ◆ 60 mg/L; ■ 280 mg/L; ▲ 1050 mg/L.

Como ha quedado demostrado a partir de los resultados presentados, el tratamiento electroquímico con electrodos de DDB, permite conseguir la casi completa inactivación de *E.coli* presente en el efluente secundario de una EDAR, observándose que un aumento en la densidad de corriente aplicada así como de la concentración inicial de cloruro se traduce en un aumento en la velocidad de inactivación de *E.coli*. Un aspecto importante a tener en cuenta en futuros trabajos consistiría en utilizar la tecnología de electro-oxidación para llevar a cabo de forma integrada tanto la desinfección como la eliminación de parámetros físico-químicos y obtener así agua de calidad suficiente para su reutilización. Este estudio implicaría la selección de las condiciones que permitan el cumplimiento de ambos objetivos y el diseño del proceso más eficiente considerando la integración de diferentes tecnologías.

4.4 Referencias

- [1] Li, M., Feng, C., Zhang, Z., Lei, X., Chen, R., Yang, Y., Sugiura, N. 2009. Simultaneous reduction of nitrate and oxidation of by-products using electrochemical method. *Journal of Hazardous Materials* **171**, 724-730.
- [2] Li, M., Feng, C., Zhang, Z., Sugiura N. 2009. Efficient electrochemical reduction of nitrate to nitrogen using Ti/IrO₂-Pt anode and different cathodes. *Electrochimica Acta* **54**, 4600-4606.
- [3] Reyter, D., Bélanger, D., Roué, L. 2006. Electrocatalytic reduction of nitrate on copper electrodes prepared by high-energy ball milling. *Journal of Electroanalytica Chemistry* **596**, 13-24.
- [4] Hasnat, M.A., Agui, R., Hinokuma, S., Yamaguchi, T., Machida, M. 2009. Different reaction routes in electrocatalytic nitrate/nitrite reduction using an H⁺-conducting solid polymer electrolyte. *Catalysis Communications* **10**, 1132-1135.
- [5] Tada, K., Shimazu, K. 2005. Kinetic studies of reduction of nitrate ions at Sn-modified Pt electrodes using a quartz crystal microbalance. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **577**, 303-309.
- [6] Cheng, H., Scott, K., Christensen, P.A. 2005. Paired electrolysis in a solid polymer electrolyte reactor- Simultaneously reduction of nitrate and oxidation of ammonia. *Chemical Engineering Journal* **108**, 257-268.
- [7] Li, L., Liu, Y. 2009. Ammonia removal in electrochemical oxidation: Mechanism and pseudo-kinetics. *Journal of Hazardous Materials* **161**, 1016-1016.
- [8] Kim, K.W., Kim, Y.J., Kim, I.T., Park, G., Lee, E.H. 2005. The electrolytic decomposition mechanism of ammonia to nitrogen at an IrO₂ anode. *Electrochimica Acta* **50**, 4356-4364.

- [9] Kapoor, A., Viraraghavan, T. 1997. Nitrate removal from drinking water-Review. *Journal of Environmental Engineering* **123**,371-379.
- [10] Shrimali, M., Singh, K.P. 2001. New methods of nitrate removal from water. *Environmental Pollution* **112**, 351-359.
- [11] Terry, P.A. 2009. Removal of nitrates and phosphates by ion exchange with hydrotalcite. *Environmental Engineering Science* **26**, 691-696.
- [12] Orlando, U.S., Baes, W., Nishijima, W., Okada, M. 2002. Preparation of agricultural residue anion exchangers and its nitrate maximum adsorption capacity. *Chemosphere* **48**, 1041-1046.
- [13] Primo, O., Rivero, M.J., Urriaga, A.M., Ortiz, I. 2009. Nitrate removal from electro-oxidized landfill leachate by ion Exchange. *Journal of Hazardous Materials* **164**, 389-393.
- [14] Schoeman, J. J., Steyn, A. 2003. Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa. *Desalination* **155**, 15-26.
- [15] Ghafari, S., Hasan, M., Aroua, M. 2008. Bio-electrochemical removal of nitrate from water and wastewater-A review. *Bioresource Technology* **99**, 3965-3974.
- [16] Fernández-Nava, Y., Marañón, E., Soons, J., Castrillón, L. 2008. Denitrification of wastewater containing high nitrate and calcium concentrations. *Bioresource Technology* **99**, 7976-7981.
- [17] Mateju, V., Cizinska, S., Krejci, J., Janoch, T. 1992. Biological water denitrification –A review. *Enzyme and Microbial Technology* **14**, 170-183.
- [18] Katsounaros, I., Dorstsiou, M., Kyriacou, G. 2009. Electrochemical reduction of nitrate and nitrite in simulated liquid nuclear wastes. *Journal of Hazardous Materials* **171**, 323-327.

- [19] Kim, K.W., Kin, Y.J., Kim, I.T., Park, G., Lee, E. 2006. Electrochemical conversion characteristics of ammonia to nitrogen. *Water Research* **40**, 1431-1441.
- [20] Katsounaros, I., Kyriacou, G. 2007. Influence of the concentration and the nature of the supporting electrolyte on the electrochemical reduction of nitrate on tin cathode. *Electrochimica Acta* **52**, 6412-6420.
- [21] Hu, H.Y., Goto, N., Fujie, K. 2001. Effect of pH on the reduction of nitrite in water by metallic iron. *Water Research* **25**, 2789-2793.
- [22] Rychen, P., Pupunat, L., Haenni, W. and Santoli, E. (2003) Water treatment applications with BDD electrodes and the DiaCell concept. *New Diamond and Frontier Carbon Technology* **13**, 109-117.
- [23] Katsounaros, I., Dorstoi, M., Kyriacou, G. 2009. Electrochemical reduction of nitrate and nitrite in simulated liquid nuclear wastes. *Journal of Hazardous Materials* **171**, 323-327.
- [24] Lacasa, E., Llanos, J., Cañizares, P., Rodrigo, M.A. 2012. Electrochemical denitrification with chlorides using DSA and BDD anodes. *Chemical Engineering Journal* **184**, 66-71.
- [25] Dash, B.P., Chaudhari, S. 2005. Electrochemical denitrification of simulated ground water. *Water Research* **39**, 4065-4072.
- [26] Li, M., Feng, C., Zhang, Z., Shen, Z., Sugiura, N. 2009. Electrochemical reduction of nitrate using various anodes and a Cu/Zn cathode. *Electrochemistry Communications* **11**, 1853-1856.
- [27] Pérez, G., Saiz, J., Ibañez, R., Urtiaga, A.M., Ortiz, I. 2012. Assessment of the formation of oxidation by-products during the electrocatalytic treatment of ammonium from landfill leachates. *Water Research* **46**, 2579-2590.

- [28] Murata, M., Ivandini, R.A., Shibata, M., Nomura, S., Fujishima, A., Einaga, Y. 2008. Electrochemical detection of free chlorine at highly boron-doped diamond electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **612**, 29-36.
- [29] Polcaro, A.M., Vacca, A., Mascia, M., Ferrara, F. 2008. Product and by-product formation in electrolysis of dilute chlorine solutions. *Journal of Applied Electrochemistry* **38**, 979-984.
- [30] Kapalka, A., Joss, L., Anglada, A., Comninellis, C., Udert, K.M. 2010. Direct and mediated electrochemical oxidation of ammonia on boron-doped diamond electrode. *Electrochemistry Communications* **12**, 1714-1717.
- [31] Bergmann, M.E.H., Rollin, J., Iourtchouk, T. 2009. The occurrence of perchlorate during drinking water electrolysis using BDD anodes. *Electrochimica Acta* **54**, 2102-2107.
- [32] Sanchez-Carretero, A., Sáez, C., Cañizares, P., Rodrigo, M.A. 2011. Electrochemical production of perchlorates using conductive diamond electrolyses. *Chemical Engineering Journal* **166**, 710-714.
- [33] Jung, Y.J., Baek, K.W., Oh, B.S., Kang, J.W. 2010. An investigation of the formation of chlorate and perchlorate during electrolysis using Pt/Ti electrodes: The effects of pH and reactive oxygen species and the results of kinetic studies. *Water Research* **44**, 5345-5355.
- [34] Cabeza, A., Urriaga, A., Rivero, J.J., Ortiz, I. 2007. Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation. *Journal of Hazardous Materials* **144**, 715-719.
- [35] Díaz, V., Ibañez, R., Gómez, P., Urriaga, A.M., Ortiz, I. 2011. Kinetics of electro-oxidation of ammonia-N, nitrites and COD from a recirculating aquaculture saline water system using BDD anodes. *Water Research* **45**, 125-134.

- [36] Bringas, E., Saiz, J., Ortiz, I. 2011. Kinetics of ultrasound-enhanced electrochemical oxidation of diuron on boron-doped diamond electrodes. *Chemical Engineering Journal* **172**, 1016-1022.
- [37] Pérez, G., Fernández-Alba, A.R., Urtiaga, A.M., Ortiz, I. 2010. Electro-oxidation of reverse osmosis concentrates generated in tertiary water treatment. *Water Research* **44**, 2763-2772.
- [38] Zhu, X., Ni, J., Lai, P. 2009. Advanced treatment of biologically pretreated coking wastewater by electrochemical oxidation using boron-doped diamond electrodes. *Water Research* **43**, 4347-4355.
- [39] Urtiaga, A., Rueda, A., Anglada, A., Ortiz, I. 2009. Integrated treatment of landfill leachates including electro-oxidation of pilot plant scale. *Journal of Hazardous Materials* **166**, 1530-1534.
- [40] Anglada, A., Urtiaga, A., Ortiz, I., Mantzavinos, D., Diamadopoulos, E. 2011. Boron-doped diamond anodic treatment of landfill leachate: Evaluation of operating variables and formation of oxidation by-products. *Water Research* **45**, 828-838.
- [41] Bergmann, M.E.H., Rollin, J. 2007. Product and by-product formation in laboratory studies on disinfection electrolysis of water using boron-doped diamond anodes. *Catalysis Today* **124**, 198-203.
- [42] Black & Veatch Corporation (Ed.). 2010. *White's handbook of chlorination and alternative disinfectants*, 5th Edition, Wiley, New Jersey.
- [43] Jafvert, C.T., Valentine, R. 1992. Reaction Scheme for the chlorination of ammoniacal water. *Environmental Science & Technology* **26**, 577-586.
- [44] Vanlangendock, Y., Corbisier, D., Van Lierde, A. 2005 Influence of operating conditions on the electro-oxidation rate in wastewaters from power plants (ELONITA™ technique). *Water Research* **39**, 3028-3034.

- [45] Kapalka, A., Katsaounis, A., Michels, N.L., Leonidova, A., Souentie, S., Comninellis, C., Udert, K.M. 2010. Ammonia oxidation to nitrogen mediated by electrogenerated active chlorine on Ti/PtOx-IrO₂. *Electrochemistry Communications* **12**, 1203-1205.
- [46] Ravazzini, A. M, Van Nieuwenhuijzen, A., Van der Graaf, J. 2005. Direct ultrafiltration of municipal wastewater: comparison between filtration of raw sewage and primary clarifier effluent. *Desalination* **178**, 51-62.
- [47] Qin, J. J., Oo, M. H., Lee, H., Kolkman, R. 2004. Dead-end ultrafiltration for pretreatment of RO in reclamation of municipal wastewater effluent. *Journal of Membrane Science* **243**, 107-113.
- [48] Alonso, E., Santos, A., Solis, G. J., Riesco, P. 2001. On the feasibility of urban wastewater tertiary treatment by membranes: a comparative assessment. *Desalination* **141**, 39-51.
- [49] Reith, C. and Birkenhead, B. 1998. Membranes enabling the affordable and cost effective reuse of wastewater as an alternative water source. *Desalination* **117**, 203-209.
- [50] Organización Mundial de la salud: Guías para la calidad del agua potable: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwg/guidelines/es/
- [51] US EPA, National Primary Drinking Water Regulations: Disinfectants and Disinfection Byproducts, Final Rule, 40 CFR Part 9, 141 and 142, 1998.
- [52] Ternes, T. A. and Joss, A. 2006. Human pharmaceuticals, hormones and fragrances: the challenge of micropollutants in urban water management. Intl Water Assn.
- [53] Verliefde, A.R. 2008. Rejection of organic micropollutants by high pressure membranes (NF/RO). Tesis Doctoral. Universidad Católica de Lovaina, Bélgica.

[54] <http://www.mare.es/Fichainstalacion?IdContent=11065B5B-08FF-428B-BCD4-47511A75B6B4&Prev=146>.

[55] Rosal, R., Rodríguez, A., Perdigón-Melón, J.A., Petre, A., García-Calvo, E., Gómez, M.J., Agüera, A., Fernández-Alba, A.R. 2010. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Research* **44**, 578-588.

[56] Linqvist, N., Tuhkanen, T., Kronberg, L. 2005. Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters. *Water Research* **39**, 2219-2228.

[57] Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., Lompart, M., García-Jares, C., Rodríguez, I., Gómez, M., Ternes, T. 2004. Behaviour of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research* **38**, 2918-2926.

[58] Lin, A.Y., Yu, T., Lateef, S.K. 2009. Removal of pharmaceuticals in secondary wastewater treatment processes in Taiwan. *Journal of Hazardous Materials* **167**, 1163-1169.

[59] Pham, T., Proulx, S. 1997. PCBs and PAHs in the Montreal urban community (Quebec, Canada) wastewater treatment plant and in the effluent plume in the St Lawrence River. *Water Research* **31**, 1887-1896.

[60] Radjenović, J., Petrović, M., Barceló, D. 2009. Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Research* **43**, 831-841.

[61] Clara, M., Strenn, B., Grans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N., Kroiss, H. 2005. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research* **39**, 4797-4807.

- [62] Maeng, S.K., Sharma, S.K., Lekkerkerker-Teunissen, K., Amy, G.L. 2011. Occurrence and fate of bulk organic matter and pharmaceutically active compounds in managed aquifer recharge: A review. *Water Research* **45**, 3015-3033.
- [63] Al-Rifai, J.H., Gabelish, C.L., Schäfer, A.I. 2007. Occurrence of pharmaceutically active and non-steroidal estrogenic compounds in three different wastewater recycling schemes in Australia. *Chemosphere* **69**, 803-815.
- [64] Tauxe-Wuersch, A., De Alencastro, L.F., Grandjean, D., Tarradellas, J. 2005. Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment. *Water Resarch* **39**, 1761-1722.
- [65] Castiglioni, S., Bagnati, R., Fanelli, R., Pomati, F., Calamari, D., Zuccato, E. 2006. Removal of pharmaceuticals in seawater treatment plants in Italy. *Environmental Science and Technology* **40**, 357-363.
- [66] Verliefde, A., Cornelissen, E., Amy, G., Van der Bruggen, B., Van Dijk, H. 2007. Priority organic micropollutants in water sources in Flanders and the Netherlands and assessment of removal possibilities with nanofiltration. *Environmental Pollution* **146**, 281-289.
- [67] Snyder, S. A., Adham,S., Redding, A.,M., Cannon, F.S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E.C., Yoon, Y. 2009. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination* **202**, 156-181.
- [68] Sui, Q., Huang, J., Deng, S., Yu, G., Fan, Q. 2010. Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China. *Water Research* **44**, 417-426.

- [69] Yoon, Y., Westerhoff, P., Snyder, S.A., Wert, E.C. 2006. Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products. *Journal of Membrane Science* **270**, 88-100.
- [70] Radjenović, J., Petrović, M., Ventura, F., Barceló, D. 2008. Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. *Water Research* **42**, 3601-3610.
- [71] Kim, S.D., Cho, J., Kim, I.S., Vanderford, B.J., Snyder, S.A. 2007. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research* **41**, 1013-1021.
- [72] Sahar, E., David, I., Gelman, Y., Chikurel, H., Aharoni, A., Messalem, R., Brenner, A. 2011. The use of RO to remove emerging micropollutants following CAS/UF or MBR treatment of municipal wastewater. *Desalination* **273**, 142-147.
- [73] Drewes, J.E., Bellona, C., Oedekoven, M., Xu, P., Kim, T. Amy, G. 2005. Rejection of wastewater-derived micropollutants in high-pressure membrane applications leading to indirect potable reuse. *Environmental Progress* **24**, 400-409.
- [74] Xu, P., Drewes, J.E., Bellona, C., Amy, G., Kim, R.U., Adam, M., Heberer, T. 2005. Rejection of emerging organic micropollutants in nanofiltration-reverse osmosis membrane applications. *Water Environment Research* **77**, 40-48.
- [75] Khan, S., Wintgens, R., Sherman, P., Zaricky, J., Schäfer, A. 2005. A performance comparison of individual and combined treatment modules for water recycling. *Environmental Progress* **24** (84), 383-391.
- [76] Van der Bruggen, B., Vandecasteele, C. 2003. Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible

applications in the drinking water industry. *Environmental Pollution* **122**, 435-445.

[77] Panizza, M.; Michaud, P.A.; Cerisola, G., Comninellis, C. (2001) Anodic oxidation of 2-naphtol at boron-doped diamond electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **507**, 206-214.

[78] Comninellis, C., Chen, G. *Electrochemistry for the environment*. Springer. 2010. Nueva York. Capítulo 1: Kapalka, A., Fóti, G., Comninellis, C. *Basic Principles of the Electrochemical Mineralization*.

[79] Anglada, A. 2010. *Electrooxidation on boron-doped diamond anodes of ammonia and organic pollutants in landfill leachate*. Tesis Doctoral. Dep. Ingeniería Química y QI. Universidad de Cantabria.

[80] Szpyrkowicz, L., Kaul, S.N., Neti, R.N., Satyanarayan, S. 2005. Influence of anode material on electrochemical oxidation for the treatment of tannery wastewater. *Water Research* **39**, 1601-1613.

[81] Cabeza, A., Urtiaga, A. M., Ortiz, I. 2007. Electrochemical treatment of landfill leachates using a boron-doped diamond anode. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **46**, 1439-1446.

[82] Comninellis, C., Nerini, A. 1995. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. *Journal of Applied Electrochemistry* **25**, 23-28.

[83] Anglada, A., Ibañez, I., Urtiaga, A., Ortiz, I. 2010. Electrochemical oxidation of saline industrial wastewaters using boron-doped diamond anodes. *Catalysis Today* **151**, 178-184.

[84] Rajkumar, D., Palanivelu, K. 2004. Electrochemical treatment of industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials* **B113**, 123-129.

- [85] Anglada, A., Urriaga, A., Ortiz, I. 2009. Pilot scale performance of the electro-oxidation of landfill leachate at boron-doped diamond anodes. *Environmental Science & Technology* **43**, 2035-2040.
- [86] Yu, J., Kupferle, M.J. 2009. Impact of cathode conditions on coupled electrochemical treatment of nitrate brine concentrates. *Water, Air & Soil Pollutions: Focus* **9**, 245-251.
- [87] Corbisier, D., Verelst, L., Vanlangendonck, Y., Van Lierde, A. 2006. Electrodegradation of nitrate ions and ammonia from power station effluents. The ELONITA Technique. *VGB Power Technology* **4**, 98-101.
- [88] Paidar, M., Bouzek, K., Bergmann, H. 2002. Influence of cell construction on the electrochemical reduction of nitrate. *Chemical Engineering Journal* **85**, 99-109.
- [89] Anglada, A., Urriaga, A.M., Ortiz, I. 2010. Laboratory and pilot plant scale study on the electrochemical oxidation of landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials* **181**, 729-735.
- [90] Anglada, A., Urriaga, A., Ortiz, I., 2009. Contributions of electrochemical oxidation to wastewater treatment: Fundamentals and review of applications. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **84**, 1747-1757.
- [91] Frontistis, Z., Brevou, C., Venieri, D., Mantzavinos, D., Katsaounis. 2011. BDD anodic oxidation as tertiary wastewater treatment for the removal of emerging micropollutants, pathogens and organic matter. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **86**, 1233-1236.
- [92] Hassen, A., Mahrouk, M., Ouzari, H., Cherif, M., Boudabous, A., Damelincourt, J.J. 2000. UV disinfection of treated wastewater in a large-scale pilot plant and inactivation of selected bacteria in a laboratory UV device. *Bioresource Technology* **72**, 85-93.

- [93] Collivignarelli, C., Bertanza, G. and Pedrazzani, R. 2000. A comparison among different wastewater disinfection systems: Experimental Results. *Environmental Technology* **21**, 1-16
- [94] Koivunen, J. and Heinone-Tanski, H. 2005. Inactivation of enteric microorganisms with chemical disinfectants, UV irradiation and combined chemical/UV treatments. *Water Research* **39**, 1519-1526.
- [95] Matamoros V., Mujeriego R. and Bayona J.M. 2007. Trihalomethane occurrence in chlorinated reclaimed water at full-scale wastewater treatment plant in NE Spain. *Water Research* **41**, 3337-3344.
- [96] Uyak V., Toroz, I. and Meriç, S. 2005. Monitoring and modelling of trihalomethanes for water treatment plant in Istanbul. *Desalination* **176**, 91-101.
- [97] EEC Directive (European Economic Community Directive), Amended proposal for a Council Directive concerning the quality of water intended for human consumption common position. In: Proc. Council of the European Union, Directive 80/778/ECC, Com (97)228, Final 95/0010 SYN, Brussels, 1997.
- [98] Murugananthan, M., Yoshihara, S., Rakuma, R., Shirakashi, T. 2008. Mineralization of bisphenol A (BPA) by anodic oxidation with boron-doped diamond (BDD) electrode. *Journal of Hazardous Materials* **154**, 213-220.
- [99] Menapace, H.M., Díaz, N., Weiss, S. 2008. Electrochemical treatment of pharmaceutical wastewater by combining anodic oxidation with ozonation. *Journal of Environmental Science and Health* **43**, 961-968.
- [100] Arrojo, S., Benito, Y., Martínez-Tarifa, A. 2008. A parametrical study of disinfection with hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry* **15**, 903-908.

- [101] Hua, I., Thompson, J.E. 2000. Inactivation of Escherichia Coli by sonication at discrete ultrasonic frequencies. *Water Research* **34**, 3888-3893.
- [102] Li, X.Y., Ding, F., Lo, P.S.Y., Sin, S.H.P. 2002. Electrochemical disinfection of saline wastewater effluent. *Journal of Environmental Engineering* **128**, 697-704.
- [103] Patermarakis G. and Fountoukides, E. 1990. Disinfection of water by electrochemical treatment". *Water Research* **24**, 1491-1496.
- [104] Chen, G. 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology* **38**, 11-41
- [105] Delaedt, Y., Daneels, A., Declerck, P., Jonas, Behets, J., Ryckeboer, J., Peters, E. and Ollevier, F. 2008. The impact of electrochemical disinfection on Escherichia Coli and Legionella pneumophila in tap water. *Microbiological Research* **163**, 192-199.
- [106] Feng, C., Suzuki, K., Zhao, S., Sugiura, N., Shimada, S., Maekawa, T. 2004. Water disinfection by electrochemical treatment. *Bioresource Technology* **94**, 21-25.
- [107] Schmalz, V., Dittmar, T., Haaken, D., Worch, E. 2009. Electrochemical disinfection of biologically treated wastewater from small treatment systems by using boron-doped diamond (BDD) electrodes – contribution for direct reuse of domestic wastewater. *Water Research* **43**, 5260-5266.
- [108] Cano, A., Cañizares, P., Barrera, C., Sáez, C., Rodrigo, M.A. 2011. Use of low current densities in electrolyses with conductive-diamond electrochemical - Oxidation to disinfect treated wastewater for reuse. *Electrochemistry Communications* **13**, 1268-1270.

[109] Letterman, Raymond D. 2002. Calidad y tratamiento del agua: manual de suministros de agua comunitaria. American Water Works Association. McGraw-Hill Interamericana de España. Madrid.

[110] Haas, C.N., Kaymak, B. 2003. Effect of initial microbial density on inactivation of *Giardia muris* by ozone. Water Research **37**, 2980-2988.

[111] Polcaro, A.M., Vacca, A., Mascia, M., Palmas, S., Pompei, R., Laconi, S. (2007) Characterization of a stirred tank electrochemical cell for water disinfection processes. Electrochimica Acta **52**, 2595-2602.

[112] Tyrrel, S.A., Rippey, S.R. and Watkins, W.D. 1995. Inactivation of Bacterial and Viral indicators in secondary sewage effluents, using chlorine and ozone. Water Research **29**, 2483-2490.

[113] Vacca, A., Mascia, M., Palmas, S., Da Pozzo, A. 2011. Electrochemical treatment of water containing chlorides under non-ideal flow conditions with BDD anodes. Journal of Applied Electrochemistry **41**, 1087-1097.

5. Conclusiones



La conclusión general que se puede extraer tras la elaboración de esta tesis es el gran potencial que presenta la tecnología de electro-oxidación con electrodos de diamante dopado con boro en el tratamiento de aguas y aguas residuales por la elevada eficacia en la eliminación de un gran número de compuestos (materia orgánica, nitrógeno amoniacal, microcontaminantes, microorganismos, etc.) hasta niveles de concentración difícilmente alcanzables por otras tecnologías.

Por otra parte, tras la optimización de las aplicaciones consideradas, donde se ha buscado un compromiso entre grado de eliminación del contaminante, tiempo de operación y densidad de corriente aplicada, se ha puesto de manifiesto que se puede minimizar la formación de sub-productos de desinfección como por ejemplo los trihalometanos o las cloraminas, cumpliendo con los límites establecidos por la legislación para agua potable.

A continuación se presenta una exposición de las conclusiones específicas obtenidas en este trabajo.

5.1 Eliminación de compuestos de nitrógeno en aguas contaminadas

Tras el estudio experimental sobre la eliminación de las especies de nitrógeno: nitrato, nitrito y amonio, en disoluciones acuosas con distintas concentraciones iniciales de cloruro, mediante la aplicación de la tecnología electroquímica con electrodos de diamante dopado con boro se obtienen las siguientes conclusiones:

- ✓ En ausencia de cloruro, las reacciones de oxidación tienen lugar de forma más rápida que las reacciones de reducción, siendo la reacción de oxidación de nitrito la más rápida.
- ✓ El cloruro ejerce una influencia positiva claramente observada en las reacciones de oxidación tanto de nitrito como de amoniaco. Sin embargo, esa influencia no es tan clara en el caso de la reducción de nitrato. Inicialmente, se observa una aparente influencia negativa de la concentración de cloruro en la velocidad de reducción de nitrato, sin embargo ese hecho puede explicarse por la influencia acoplada del nitrito, que hace que en presencia de nitrito éste sea oxidado prácticamente de forma instantánea a nitrato, aumentando la concentración de éste en el medio.
- ✓ En trabajos anteriores se han descrito influencias tanto positivas como negativas de la concentración de cloruro en la reducción de nitrato, pero en este trabajo se avanza la influencia acoplada de la concentración de cloruro junto con la influencia de otros compuestos de nitrógeno disueltos en el medio.
- ✓ Se plantea un modelo cinético compuesto por ecuaciones de pseudo-primer orden para describir el comportamiento de las distintas especies de nitrógeno durante el tratamiento electroquímico.

- ✓ A partir del ajuste cinético de los resultados experimentales a las ecuaciones del modelo, se obtienen las constantes cinéticas del mismo.
- ✓ La comparación entre los datos experimentales y los datos simulados ha puesto de manifiesto la precisión del modelo y parámetros cinéticos.

Los resultados obtenidos del estudio cinético de eliminación de amonio permiten establecer las siguientes conclusiones:

- ✓ El amonio puede ser eliminado de forma eficaz durante el tratamiento electroquímico con electrodos de DDB en presencia de iones cloruro a través de un mecanismo de oxidación indirecta con el cloro libre generado.
- ✓ Se ha estudiado la influencia de la eliminación de amonio para dos niveles de concentración inicial de cloruro con el objetivo de simular el contenido de cloruro en distintos tipos de aguas residuales industriales y lixiviados.
- ✓ En todos los casos estudiados el nitrógeno gas aparece como el principal producto de oxidación del amonio.
- ✓ La concentración inicial de cloruro ejerce una influencia positiva tanto en la cinética de eliminación de amonio como en la selectividad hacia la formación de nitrógeno gas.
- ✓ En ningún caso se detecta la presencia de nitrito, hecho atribuible a su alta velocidad de oxidación.
- ✓ Las especies de cloro muestran un comportamiento distinto para los dos niveles de concentración estudiados.

- ✓ Para bajas concentraciones de cloruro (0-2000 mg/L) éste se oxida rápidamente dando lugar a la formación de cloro libre, que es el responsable de la oxidación indirecta del amonio. Así mismo se forma también clorato, que posteriormente es oxidado dando lugar a la formación de perclorato. Se observa que cuanto mayor sea la concentración inicial de cloruro, mayores son las concentraciones de clorato y perclorato formados. Durante el tiempo de operación tiene lugar la formación de cloraminas, cuya concentración alcanza un máximo y a continuación empieza a disminuir.
- ✓ Para altas concentraciones de cloruro (5000-20000 mg/L) se puede establecer que en presencia de amonio, el cloruro permanece prácticamente constante ya que éste es regenerado de acuerdo a las reacciones de oxidación indirecta del amonio. Una vez que se consigue la completa eliminación del amonio (punto final del tratamiento electroquímico) la concentración de cloruro empieza a disminuir a mayor velocidad, y se produce un incremento bastante acusado de la concentración de cloro libre, comenzando a detectarse también presencia de clorato. En ningún caso se llega a observar la formación de perclorato, lo que permite establecer que a altas concentraciones de cloruro las reacciones de formación de clorato y perclorato están desfavorecidas.
- ✓ Los resultados obtenidos en este trabajo contribuyen a la comprensión del complejo mecanismo de reacciones envueltas en la oxidación electroquímica del amonio en presencia de cloruro, y tiene una gran importancia desde un punto de vista práctico, ya que puede utilizarse para evaluar el impacto ambiental de la aplicación de la tecnología electroquímica con electrodos de DDB muy útil a la hora de seleccionar unas condiciones de operación óptimas.

5.2 Tratamiento terciario de un efluente de una EDAR mediante un proceso integrado de UF/OI/Electro-oxidación

Los resultados obtenidos en este apartado de la tesis permiten establecer que la tecnología de oxidación electroquímica con electrodos de DDB se muestra como prometedora para el tratamiento de concentrados de osmosis inversa procedentes del tratamiento terciario de aguas residuales municipales.

A partir de los experimentos de eliminación de contaminantes mayoritarios presentes en los concentrados de osmosis inversa se puede concluir:

- ✓ Tanto la materia orgánica, expresada como DQO como el amonio pueden ser eliminados de forma exitosa mediante la tecnología de electro-oxidación con electrodos de DDB.
- ✓ En ambos casos la oxidación indirecta juega un papel fundamental, observándose una disminución de la concentración con el tiempo de electro-oxidación, estando la cinética de eliminación fuertemente influenciada por la densidad de corriente aplicada.
- ✓ Durante el tiempo de electro-oxidación se ha llevado a cabo el control de la formación de THMs, observándose una importante influencia de las condiciones de operación. La mayor densidad de corriente aplicada se traduce en una mayor concentración de THMs, por lo que buscando un compromiso entre densidad de corriente aplicada, tiempo de operación y porcentaje de eliminación del contaminante se puede minimizar la formación de THMs de forma que se cumpla con los requisitos establecidos por la legislación de agua potable.

En relación a la eliminación de contaminantes minoritarios se concluye:

- ✓ El grupo de contaminantes emergentes seleccionados es eliminado prácticamente por completo mediante el tratamiento electroquímico con electrodos de DDB.
- ✓ En todos los casos se consiguen porcentajes de eliminación superiores al 92% tras 1 hora de tratamiento a excepción del ibuprofeno, para el que se consigue un porcentaje de eliminación de en torno al 55 %, apareciendo como el compuesto más recalcitrante a la oxidación electroquímica.
- ✓ La evaluación preliminar de la cinética de electro-oxidación de los contaminantes emergentes permite establecer que la etapa limitante en el proceso de oxidación de este tipo de compuestos reside en el transporte de materia, etapa controlante.
- ✓ Realizándose el ajuste cinético de los datos experimentales a una expresión cinética de primer orden, se obtiene que las constantes cinéticas más elevadas corresponden a la eliminación de estimulantes, con valores en torno a $1.1 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$, mientras que para el resto de fármacos oscilan entre $2,0 \cdot 10^{-2}$ y $8,6 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

5.3 Desinfección de efluentes secundarios

A partir de los resultados obtenidos en los experimentos de desinfección electroquímica con electrodos de DDB del efluente secundario de la EDAR de Vuelta Ostrera se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- ✓ La tecnología de electro-oxidación con electrodos de DDB es capaz de eliminar de forma eficaz (porcentajes de eliminación superiores al 99.5 %) los microorganismos presentes en el efluente secundario, expresados como concentración de *E.coli*.

- ✓ El estudio de influencia de la densidad de corriente aplicada, J , en el rango 40-120 mA/cm² indica que la velocidad de inactivación de *E.coli* se ve favorecida cuanto mayor es la densidad de corriente aplicada.
- ✓ En todos los casos estudiados se consigue la completa eliminación de *E.coli*, alcanzando así los requisitos más exigentes de reutilización para usos industriales.
- ✓ La cinética de desinfección se ajusta a la *Ley de Chick*, observándose una relación lineal entre la constante cinética y la densidad de corriente aplicada.
- ✓ La influencia de la concentración de cloruro en el rango 60-1050 mg/L, demuestra una influencia positiva de la concentración de cloruro en la velocidad de inactivación de *E.coli*.
- ✓ Durante el tiempo de desinfección se realiza el control de la formación de productos de desinfección, expresados como concentración de THMs, observándose que se mantiene a bajos niveles para todos los casos, muy por debajo de los límites establecidos para agua potable.

Anexos



Difusión de resultados

La realización de la presente tesis doctoral ha dado lugar a la publicación de 4 publicaciones científicas en revistas internacionales de reconocido prestigio, así como a diversas contribuciones a congresos nacionales e internacionales. Un resumen tanto de los artículos publicados así como de las contribuciones a congresos se presenta en las Tablas 6.1 y 6.2, respectivamente.

Tabla 6.1 Publicaciones en revistas científicas.

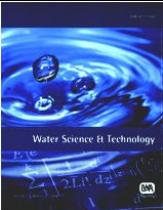
 <p>Índice de impacto: 3,681</p>	<p>Pérez, G., Ibañez, R., Urriaga, A.M., Ortiz, I. 2012. Kinetic study of the simultaneous electrochemical removal of aqueous nitrogen compounds using BDD electrodes. <i>Chemical Engineering Journal</i> 197, 475-482.</p>
 <p>Índice de impacto: 4,865</p>	<p>Pérez, G., Saiz, J., Ibañez, R., Urriaga, A.M., Ortiz, I. 2012. Assessment of the formation of inorganic oxidation by-products during the electrocatalytic treatment of ammonium from landfill leachates. <i>Water Research</i> 46, 2579-2590.</p> <p>Pérez, G. Fernández-Alba, A.R., Urriaga, A.M., Ortiz, I. 2010. Electro-oxidation of reverse osmosis concentrates generated in tertiary water treatment. <i>Water Research</i> 44, 2763-2772.</p>
 <p>Índice de impacto: 1,122</p>	<p>Pérez, G., Gómez, P. Ibañez, R., Ortiz, I., Urriaga, A.M. 2010. Electrochemical disinfection of secondary wastewater treatment plant (WWTP) effluent. <i>Water Science & Technology</i> 62, 892-897.</p>

Tabla 6.2 Contribuciones a congresos

Congreso	Título / Autores	Tipo de contribución
<p>International congress of Chemical Engineering (ANQUE-ICCE 2012) Sevilla (España) 24-27 Junio 2012.</p> 	<p>Kinetics of the simultaneous electrochemical removal of nitrate and nitrite ions Pérez, G., Urtiaga, A.M., Ortiz, I.</p>	<p>Poster.</p>
<p>International Congress on Membranes and Membrane Processes. ICOM 2011. Amsterdam (Holanda) 23-29 Julio 2011.</p> 	<p>Removal of pharmaceutical compounds in the ultrafiltration/reverse osmosis treatment of the secondary effluent of a WWTP. Pilot scale monitoring. Urtiaga, A.M., Pérez, G., Ortiz, I.</p>	<p>Presentación Oral.</p>

Congreso	Título / Autores	Tipo de contribución
<p>European Symposium on Electrochemical Engineering (9th-ESEE). Chania (Grecia) 19-23 Junio 2011.</p> 	<p>Tertiary water treatment employing BDD electrodes. Electrooxidation of emerging micropollutants. Pérez, G., Ortiz, I., Urtiaga, A.M.</p>	<p>Presentación Oral.</p>
<p>7th ANQUE International Congress. International Water Cycle: Present and Future “A Shared Commitment”. Oviedo (España) 13-16 Junio 2010.</p> 	<p>Design of an electro-oxidation process for disinfection of secondary effluents of wastewater treatment plants (WWTP). Pérez, G., Ortiz, I., Urtiaga, A.M.</p>	<p>Poster.</p>
<p>VIIth Ibero-American Conference on Membrane Science and Technology (CITEM). Sintra (Portugal) 11-14 Abril 2010.</p>	<p>UF-RO pilot plant treatment of the secondary effluent of a WWTP for industrial water reuse. Urtiaga, A.M., Ibañez, R., Gómez, P., Plaza, A., Pérez, G., Ortiz, I.</p>	<p>Presentación Oral.</p>

Congreso	Título / Autores	Tipo de contribución
<p>Euromembrane 2009 Montpellier (Francia) 6-10 Septiembre 2009.</p> 	<p>Assessment of a membrane process for regeneration of secondary wastewater treatment plant (WWTP) Effluents. Pilot plant operation. Pérez, G., Gómez, P., Plaza, M.A., Ibañez, R., Ortiz, I., Urtiaga, A.M.</p>	<p>Presentación oral.</p>
<p>8th World Congress of Chemical Engineering Montreal (Canadá) 23-29 Agosto 2009.</p> 	<p>Sustainable technologies for reclaimed water production. Electrooxidation treatment of the reverse osmosis concentrate. Pérez, G., Gómez, P., Ibañez, R., Urtiaga, A.M., Ortiz, I.</p>	<p>Presentación Oral.</p>
<p>AOP5-5th IWA Specialist conference on Oxidation technologies for water and wastewater treatment. Berlin (Alemania) 29 Marzo- 2 Abril 2009.</p> 	<p>Electrochemical disinfection of secondary wastewater treatment plant (WWTP) effluent. Pérez, G., Gómez, P., Ibañez, R., Ortiz, I., Urtiaga, A.M.</p>	<p>Póster.</p>

Congreso	Título / Autores	Tipo de contribución
<p>11th Mediterranean Congress of Chemical Engineering. Barcelona (España) 21-24 Octubre 2008.</p> 	<p>Electrochemical disinfection of secondary wastewater effluent. Pérez, G., Urriaga, A.M., Ortiz, I.</p>	<p>Presentación Oral</p>
<p>II Congreso Internacional Smallwat 07 Sevilla (España) 11-15 Noviembre 2007.</p> 	<p>Indirect electrochemical oxidation of landfill leachates. Anglada, A., Pérez, G., Urriaga, A.M., Ortiz, I.</p>	<p>Presentación Oral</p>
<p>European Congress of Chemical Engineering-6 Copenhague (Dinamarca) 16-20 Septiembre 2007.</p> 	<p>Pilot plant study of the electrooxidation of landfill leachates using BDD anodes. Urriaga, A.M., Cabeza, A., Anglada, A., Pérez, G., Ortiz, I.</p>	<p>Presentación Oral</p>

