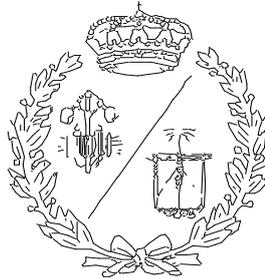


**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN**

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Proyecto Fin de Carrera

**Estudio de tratabilidad de agua residual
de industria textil a escala laboratorio
(Treatability study of textile wastewater in
laboratory scale)**

Para acceder al Título de

**INGENIERO TÉCNICO INDUSTRIAL
ESPECIALIDAD EN QUÍMICA INDUSTRIAL**

Autor: Begoña Perea Mora

Septiembre - 2012

Tabla de contenido

Resumen	4
Planteamiento: Estudio del estado de la técnica	5
1 Industria Textil.....	5
1.1 Procesos.....	5
1.2 Materias primas	7
1.2.1 Fibras.....	7
1.2.2 Productos químicos y auxiliares.....	8
1.2.3 Tipo de tintes.....	8
1.3 Problemática ambiental	11
2 Aguas Residuales Textiles	12
2.1 Caracterización.....	12
2.2 Métodos de tratamiento aplicables a las ARI textiles	17
3 Mejores Técnicas Disponibles para el tratamiento de aguas residuales de la Industria Textil.....	45
Desarrollo: Estudio de tratabilidad del efluente y alternativas de tratamiento.	47
1 Definición de la situación de partida: depuración de las aguas residuales en TS 47	
1.1 Caracterización del agua residual industrial: efluente final del proceso textil afluente a la ETARI.....	47
1.2 Descripción de la ETARI	49
1.3 Análisis de los consumos de agua primaria y de operación de la ETARI...51	
1.4 Caracterización del efluente final de la ETARI	58
2 Estudio de las necesidades de Pretratamiento.....	59
2.1 Introducción.....	59
2.2 Metodología.....	59
2.3 Resultados.....	60
3 Tratabilidad físico-química.....	62
3.1 Estudios de las características físico-químicas.....	62
3.2 Metodología de muestreos y de ensayos de tratabilidad físico-química	63
3.3 Resultados.....	66

4	Tratabilidad biológica	72
4.1	Estudio teórico de los procesos biológicos aplicables.....	72
4.2	Ensayos biológicos	73
4.2.1	Ensayo respirométrico de caracterización del ARI.....	73
4.2.2	Ensayos de degradación de la DQO con el fango aerobio.....	80
4.2.3	Ensayo de producción de metano en condiciones anaerobias.....	85
5	Estudio de alternativas de tratamiento	92
5.1	Evaluación y análisis de las diferentes alternativas de tratamiento de las aguas residuales	92
5.2	Diseño de planta a escala laboratorio	97
6	Experimentación a escala laboratorio	99
	Conclusiones	107
	Bibliografía	109

Resumen

El siguiente proyecto pretende elaborar un tratamiento a escala laboratorio para un agua residual perteneciente a una industria textil, debido a la necesidad de mejora del actual tratamiento de depuración de la empresa Textil Santanderina. Esta empresa contiene aguas residuales con grandes variaciones tanto de carga como de caudal, lo cual genera un problema a la depuradora que tienen en sus instalaciones.

Inicialmente se realizó una búsqueda bibliográfica, para poder identificar los procesos que se realizaban en industrias textiles, las características de sus efluentes, sus posibles tratamientos, etc.

Una vez identificadas las características teóricas, se pasó al estudio de las condiciones actuales de la depuradora de la propia empresa, con sus consumos de reactivos, producción de fangos, gastos generales, condiciones tanto del afluente como del efluente, etc.

Con toda la información obtenida se plantearon unas propuestas de alternativa a escala laboratorio. Se realizaron cuatro posibles tratamientos para observar su efecto en este tipo de aguas residuales.

- Necesidades de pretratamiento en el propio efluente, planteando la posibilidad de realizar un tamizado previo al tratamiento para la eliminación de fibras textiles.
- Las necesidades de tratamiento físico-químico previo a través de ensayos batch de coagulación-floculación con diferentes dosis de reactivos seguidos por test de sedimentación
- Tratabilidad biológica bien con ensayos respirométricos como con pruebas en batch de degradación de la materia orgánica por inóculo bacteriano aerobio
- Tratabilidad biológica anaerobia con ensayos de medida de biogás y por degradación de materia orgánica.

Después de una evaluación de alternativas y definición de parámetros de operación según estado del arte y experiencia propia se formuló una propuesta de tren de tratamiento que se ensayó en batch a escala laboratorio.

El un último apartado se recogieron las conclusiones obtenidas durante todo el proyecto.

Planteamiento: Estudio del estado de la técnica

1 Industria Textil

La industria textil es uno de los sectores más antiguos y complejos dentro de las industrias manufactureras. Su complejidad reside en el hecho de que se trata de un sector muy fragmentado y heterogéneo, y formado principalmente por pequeñas y medianas empresas, algunas de ellas muy especializadas en procesos concretos.

Tanto el sector textil como el de la confección están compuestos por un gran número de subsectores que cubren todo el ciclo productivo, desde la producción de materias primas y productos intermedios, hasta la elaboración de los productos finales.

Uno de los factores a los que se debe la complejidad del sector textil es la gran cantidad de materias primas que se utilizan en la preparación de las fibras (algodón, lana, seda, lino, materiales sintéticos, etc.), así como la diversidad de procesos de producción existentes para su manipulación. Así, dentro del sector textil se pueden establecer los siguientes subsectores:

- Hilo y fibra
- Tejido
- Acabado de tejido
- Productos de menaje
- Tejidos industriales y otros
- Material de punto y complementos.

1.1 Procesos

La configuración más común en la industria textil consiste en los siguientes procesos (EPA 1997) (Dos Santos *et al.* 2006)

- **Encolado (Sizing)** - Proceso para la preparación del tejido proporcionando resistencia y flexibilidad a las fibras. Las principales sustancias utilizadas como encolantes son: almidones y almidones modificados, carboximetil celulosa (CMC), alcohol de polivinilo (PVA), acetato de polivinilo y polímeros acrílicos. Las recetas de encolado pueden contener uno o varios productos, según sea la calidad del hilo a aprestar.
- **Chamuscado (Singeing)** - La fibra libre de la superficie del tejido le da un mal aspecto superficial y produce un efecto conocido como escarcha cuando se tiñe. Por ese motivo, la combustión de las fibras superficiales se realiza pasando el tejido a una cierta distancia de una llama de gas. Inmediatamente

después se trata en agua fría para extinguir las llamas y refrescar el tejido. Durante el chamuscado se producen emisiones de olores, polvo y componentes orgánicos.

- **Desencolado (Desizing)** – Proceso para el ennoblecimiento de la fibra. Se eliminan los encolantes añadidos anteriormente. Estos encolantes pueden ser eliminados mediante hidrólisis, solubilización u oxidación. Si son hidrosolubles se eliminan mediante un lavado utilizando un detergente adecuado. En el caso de encolantes a base de fécula de almidón, deben ser tratados con una enzima de la familia de las amilasas, que transforma el almidón en azúcares que son eliminados mediante posterior lavado.
- **Descrudado (Scouring)** – Tratamiento mediante el cual se eliminan las impurezas del tejido a través de la adición de una solución alcalina que elimina, mediante hidrólisis alcalina los polisacáridos o por saponificación, las ceras, grasas y aceites naturales.
- **Mercerizado (Mercerizing)** – Se trata de un proceso químico en continuo que incrementa la capacidad de tintado, el lustre y la apariencia de la fibra. Para ello se utiliza una solución alcalina concentrada aplicada sobre la fibra y un lavado ácido posterior.
- **Blanqueo (Bleaching)** – Tratamiento cuyo objetivo es la eliminación del color amarillento del algodón que dificulta su posterior tintura con colores claros. Para el blanqueo de las fibras de celulosa el tejido es tratado en una solución que contiene peróxido de hidrógeno, sosa cáustica y estabilizadores en un pH de 10,5-12. En algunos casos particulares se emplea peróxido de hidrógeno en combinación con clorito sódico. También en casos muy específicos se utiliza hipoclorito sódico
- **Tintado (Dyeing)** – Proceso mediante el cual se dota de color a la fibra. Este proceso necesita grandes volúmenes de agua durante el proceso de tintado propiamente dicho y durante el proceso posterior de lavado. Dependiendo del proceso de tintado se utilizan unos productos químicos u otros: metales, sales, surfactantes, sulfuros y formaldehído.

Teñir implica el empleo de diferentes sustancias químicas y auxiliares. Las sustancias auxiliares, en general, no permanecen sobre el sustrato después de la tintura y se encuentran, en última instancia, en las emisiones. La tintura consta de cuatro etapas diferentes:

1. En primer lugar, el colorante debe ser disuelto o dispersado en el baño de tintura.
2. La segunda etapa consiste en la acumulación del colorante en la superficie del material textil.

3. En tercer lugar, el colorante migra hacia el interior de la fibra. En el caso de las fibras hidrófilas, penetra por los microporos disponibles, mientras que en las fibras hidrófobas, las cavidades tienen que ser desarrolladas para hacer posible la penetración. En general, el acceso a la fibra es realizado con temperatura.
4. Por último, el colorante se fija. Se conocen diferentes mecanismos de fijación, desde la reacción química del colorante con la fibra para formar una unión covalente (colorantes reactivos) a la formación de fuerzas Van der Waals y otras fuerzas de gama corta entre la fibra y el colorante (colorantes directos). Hay que tener en cuenta las reacciones de solidificación cuando se trata de colorantes ácidos y básicos (aniónicos y catiónicos).

Existen dos modalidades de tintura: continua y semicontinua. En ambos el baño de tintura es aplicado al textil por impregnación o bien usando otros sistemas de aplicación (vertido, rociado, inyectado, etc.). De manera común, el textil es alimentado continuamente a través de un fular lleno de baño de tintura. El sustrato absorbe una cantidad de solución de colorante, antes de salir del tanque, a través de los cilindros, los cuales controlan la recogida del baño. La fijación del colorante se realiza generalmente en una etapa posterior mediante el uso de sustancias químicas o calor.

La operación final es el lavado. La única diferencia entre los procesos de tintura continua y semicontinua es el hecho de que en el segundo caso la tintura se realiza de manera continua, mientras que la fijación y el lavado son discontinuos.

- **Estampado (Printing)** - La estampación es otro proceso para la aplicación de color a un sustrato, pero en lugar de colorear el sustrato entero, el color se aplica sólo a unas áreas definidas. Esto implica el uso de técnicas y maquinaria diferentes, aunque los procesos físicos y químicos entre el colorante y la fibra son idénticos que en los procesos de tintura.
- **Acabado (finish)** - El acabado es el proceso que se realiza sobre el tejido para modificar su comportamiento, tacto o apariencia, ya que durante los procesos como hilatura, tejeduría, lavado o teñido se eliminan ceras y grasas naturales que tienen las fibras así como otros aditivos usados para procesarlos, con lo que resulta un textil con tacto nada agradable y débil.

1.2 Materias primas

1.2.1 Fibras

La industria textil utiliza distintos tipos de fibras (Ministerio de Medio Ambiente 2004), como se recoge en la *Tabla 1*.

Tabla 1. Fibras utilizadas en la industria textil

Origen natural	Origen animal	Lana, pelo, seda	
	Origen vegetal	Algodón, cáñamo, lino, ramio, yuste	
	Origen mineral	Asbesto	
	Fibras artificiales	Polímeros naturales	Acetato, cupro, liocel, triacetato, viscosa
Origen Químico	Fibras sintéticas	Polímeros orgánicos	Acrílico, elastano, poliamida, poliéster, polipropileno
		Polímeros inorgánicos	Metal (fibra de metal)
			Vidrio (fibra de vidrio)

1.2.2 Productos químicos y auxiliares

En la industria textil se aplica un elevado número de colorantes, pigmentos y productos auxiliares. Básicamente se pueden clasificar en:

- Colorantes y pigmentos
- Reactivos básicos que incluyen todos los productos químicos inorgánicos y los agentes orgánicos reductores u oxidantes, así como los ácidos orgánicos alifáticos
- Productos auxiliares que contienen compuestos principalmente orgánicos, a excepción de aquellos que se consideran en el apartado anterior. También se conocen como especialidades y se desconoce su composición exacta.

1.2.3 Tipo de tintes

Las sustancias colorantes usadas en procesos industriales se dividen en dos grupos:

1. Pigmentos: insolubles en el medio de aplicación
2. Tintes: solubles en el medio en el que son aplicados. Se trata de sustancias coloreadas que al ser aplicadas sobre la fibra proporcionan un color permanente, siendo resistentes a la acción degradadora de la luz, del agua y del jabón. Existen dos condiciones importantes para que una sustancia coloreada pueda actuar como tinte:
 - Presencia de grupo cromóforo: se trata de un grupo que origina color debido a su capacidad para absorber luz en un punto cercano al ultravioleta. Alguno de los cromóforos más importantes son: $N=O$, $-NO_2$, $-N=N-$, $-C=O$, $C=S$, $-C=N$ y $(CH-CH)_n$.

- Presencia de auxocromo: el tinte se debe adherir a la fibra por medio de enlaces químicos estables y estos enlaces se forman por grupos de naturaleza ácida o básica. Algunos ejemplos de auxocromos son -OH, -COOH, -SO₃H (ácidos) y -NH₂, -NHR, -NR₂ (básicos). Algunos tintes no necesitan este grupo para unirse a las fibras, son los llamados tintes directos. El color de los tintes directos es más apagado que los proporcionados por los tintes reactivos y su persistencia en el tejido mejor (“no destiñen”). Su única ventaja es que son más resistentes a la degradación por la luz que los tintes reactivos.

Las **FIBRAS DE CELULOSA** pueden ser teñidas con un amplio rango de colorantes: reactivos, directos, tina, sulfurosos y azoicos.

- Colorantes reactivos

Dos tercios de los colorantes usados para fibras de celulosa son colorantes reactivos. En la tintura discontinua, el colorante, el álcali (hidróxido sódico o carbonato de sodio o bicarbonato) y la sal se agregan al baño de tintura al principio del proceso o bien de forma gradual. Su cantidad se determina por la reactividad del sistema y el matiz deseado. En la tintura continua, el colorante y el álcali suelen agregarse en el baño de tintura separadamente, ya que existe el riesgo de que el colorante, después de un largo tiempo en la cubeta, sea hidrolizado por el álcali antes de reaccionar con la fibra.

Tienen unas solidez a la luz medias y un comportamiento en los lavados bueno. Son mejores que los colorantes directos, ya que si en el lavado final de la tintura se jabonan adecuadamente en colores medios no sangran sobre el blanco.

Su amplia gama y sus características hacen que hoy en día sean los colorantes más utilizados en el mundo para la tintura de fibras celulósicos.

- Colorantes directos

Los colorantes directos también son importantes en la tintura de las fibras de celulosa. El 75 % del consumo total de estos colorantes se utiliza para la tintura de algodón o viscosa. Se aplican directamente en el baño de tintura junto con la sal y agentes auxiliares, que aseguran un continuo efecto humectante y dispersante de sólidos.

Se emplean para productos que no tengan unas exigencias muy elevadas de solidez, principalmente al lavado, ya que al ser solubles en agua cuando los hilados tintados con estos colorantes se mezclan con varios colores o con blanco, sangran y manchan unos a otros.

- Colorantes tina

Los colorantes tina tienen unas propiedades de solidez excelentes y, a menudo, se usan para los tejidos que serán sometidos a un lavado severo y a condiciones de blanqueo. Los colorantes de tina son insolubles en agua, pero se convierten en solubles y colorantes directos para la fibra después de su reducción en condiciones alcalinas. Después, vuelven a su forma original insoluble por oxidación y de este modo permanecen fijos en la fibra.

- Colorantes sulfurosos

Los colorantes sulfurosos son también insolubles en agua y, en condiciones alcalinas reductoras, se convierten en solubles y presentan una alta afinidad para la fibra. Después de la adsorción en la fibra, el colorante se oxida y regresa a su estado original insoluble.

Se emplean para fibras celulósicas únicamente. También llamados al azufre, es la gama más antigua. Se han utilizado fundamentalmente para colores oscuros de gama no muy amplia. Son muy económicos pero de resultados pobres en matices.

- Colorantes azoicos

Los colorantes azoicos consiguen unos colores con una firmeza excepcional, pero su uso ha disminuido debido a sus gastos de aplicación y a la complejidad del proceso para la preparación del colorante.

Mientras que las **FIBRAS DE LANA** se tiñen con los siguientes tintes:

- Colorantes ácidos

Los colorantes ácidos se aplican en condiciones ácidas, pero la gama de pH usada varía según el tipo de colorante ácido. Cuanto mayor es la afinidad del colorante a la fibra, más se debe retardar la interacción hidrófoba fibra-colorante mediante la aplicación del colorante con pH más alto. En la tintura con colorantes ácidos, los igualadores desempeñan un papel muy importante.

- Colorantes con cromo

Para la aplicación de los colorantes con cromo, el proceso más utilizado es el cromado posterior, en el cual se aplica primero el colorante y la fibra es cromada por separado, utilizando el baño de tintura agotado y conservando el mismo baño.

La aplicación del colorante se realiza en un baño de tintura moderadamente ácido (un 1 % de ácido acético), a menudo, con posterior adición de ácido fórmico después del hervido para promover el agotamiento del tinte.

- Colorantes premetalizados

El uso de colorantes premetalizados en proporción de 1:1 se realiza con un pH de 1,8 a 2,5 mediante el uso de ácido sulfúrico, o con un pH de 3 a 4 con ácido fórmico, en presencia de sulfato sódico (5-10 %) y otros agentes de igualación orgánicos.

El uso de colorantes premetalizados en proporción de 1:2 se realiza en condiciones moderadamente ácidas. El pH se extiende, en este caso, entre 4 y 7 con uso de ácido acético en presencia de acetato amónico, para complejos débilmente polares, o entre 5 y 6 con utilización de ácido acético en presencia de sulfato amónico, para complejos polares. El uso de igualadores es muy común cuando se emplean colorantes premetalizados.

- Colorantes reactivos

Los colorantes reactivos generalmente se aplican en entornos de pH de entre 5 y 6, según la intensidad requerida, en presencia de sulfato amónico e igualadores específicos.

1.3 Problemática ambiental

Según la Guía de las Mejores Técnicas Disponibles en España en el Sector Textil, los principales aspectos medioambientales generados en la industria textil son los siguientes:

- Emisiones atmosféricas
- Consumo de agua y generación de aguas residuales
- Generación de residuos
- Consumo de energía

De todos ellos, posiblemente el que genera una mayor incidencia ambiental sobre el medio es el consumo de agua y generación de aguas residuales, dado que son numerosos los procesos que requieren importantes consumos de agua, así como los que pueden generar efluentes con elevadas cargas contaminantes, principalmente los procesos de limpieza del producto. Por otro lado y de forma absoluta, el aumento de la producción de la industria textil durante los últimos años ha supuesto una de las principales fuentes de contaminación de cursos de agua a lo largo de todo el planeta.

La emisión de efluentes de origen textil causa una coloración de las aguas naturales que los reciben. Aparte de los problemas estéticos de coloración artificial, la gran preocupación con los tintes es el cambio que producen en la absorción y reflexión de la luz solar de la luz que penetra en los cursos de agua. Esto interfiere en el crecimiento de las bacterias y de las plantas, provocando alteraciones en el ecosistema de estas aguas receptoras.

Por otro lado, los tintes presentan baja biodegradabilidad y una naturaleza bastante tóxica. Algunos tintes, sus precursores y los productos de su biodegradación, como

las aminas aromáticas, han resultado ser tóxicas, mutagénicas y carcinogénicas aparte de tener la capacidad de ser bioacumuladas a lo largo de la cadena trófica.

En lo que se refiere a la incidencia ambiental generada sobre el medio atmosférico, se pueden destacar los focos derivados de los procesos de combustión, así como los procesos en los que se utilizan disolventes.

En cuanto a la generación de residuos, cabe destacar la generación de los envases de materias primas y reactivos, las mermas generadas en los diferentes procesos, residuos de limpieza, lodos de depuradora, lodos de baños etc.

Por último, cabe mencionar el impacto generado por el elevado consumo de energía, debido principalmente a la necesidad de generar calor en muchos de los procesos, principalmente baños y procesos de secado y de polimerización.

2 Aguas Residuales Textiles

2.1 Caracterización

Las aguas residuales textiles suponen una parte importante de la carga contaminante vertida a los cursos de agua. Dentro de los procesos de la vía húmeda del ramo textil se consumen y contaminan grandes volúmenes de agua cuya carga contaminante procede de las impurezas de las propias materias primas y de los químicos usados en el proceso industrial.

La cantidad de agua consumida en el proceso de producción textil depende del tipo de material procesado (tipo de producto final). Debido a los procesos productivos variados que se llevan a cabo en una industria textil, las aguas residuales textiles presentan fluctuaciones importantes en muchos parámetros como la demanda química de oxígeno (DQO), la demanda biológica de oxígeno (DBO), pH, color y salinidad.

Dada la gran diversidad de materias primas y de esquemas productivos empleados en la industria textil es una tarea complicada el definir las características que va a tener un efluente de proceso así como las estrategias a emplear para el control de su contaminación asociada.

En el caso de los procesos por vía húmeda se requieren grandes cantidades de agua que al finalizar el proceso industrial presentan una variabilidad enorme en cuanto a composición y carga contaminante. De cualquier manera, el vertido de efluentes textiles es un problema, no solo por el color sino también por las características tóxicas y mutagénicas que tienen muchos tintes y sus productos de degradación.(Weisburger 2002)

Existe una categorización llevada a cabo por la EPA, (EPA 1978) en la que se agrupan en distintas categorías las distintas actividades industriales y de las características de las aguas residuales que generan. Ver *Tabla 2*.

Centrándonos en la industria de procesamiento del algodón, las operaciones que se llevan a cabo son las que se pueden ver en la *Figura 1* y la *Figura 2*.

Tabla 2. Actividades industriales y sus efluentes característicos

Parámetros	Categorías						
	Descrudado de lana	Manufactura de hilo y tejido	Acabado de lana	Acabado de tejido de hilo	Acabado de tejido de punto	Manufactura de alfombras	Tintado y acabado hilos
DBO ₅ /DQO	0.2	0.29	0.35	0.54	0.35	0.3	0.31
DBO ₅ (mg/l)	6000	300	350	650	350	300	250
SST (mg/l)	8000	130	200	300	300	120	75
DQO (mg/l)	30000	1040	1000	1200	1000	1000	800
Aceites y grasas (mg/l)	5500	-	-	14	53	-	-
Cromo total (mg/l)	0.05	4	0.014	0.04	0.05	0.42	0.27
Fenol (mg/l)	1.5	0.5	-	0.04	0.24	0.13	0.12
Sulfuros (mg/l)	0.2	0.1	8.0	3.0	0.2	0.14	0.09
Color (ADMI)	2000	1000	-	325	400	600	600
pH	8.0	7.0	10	10	8.0	8.0	11
Temperatura (°C)	28	62	21	37	39	20	38
Uso agua (l/kg)	36	33	13	113	150	69	150

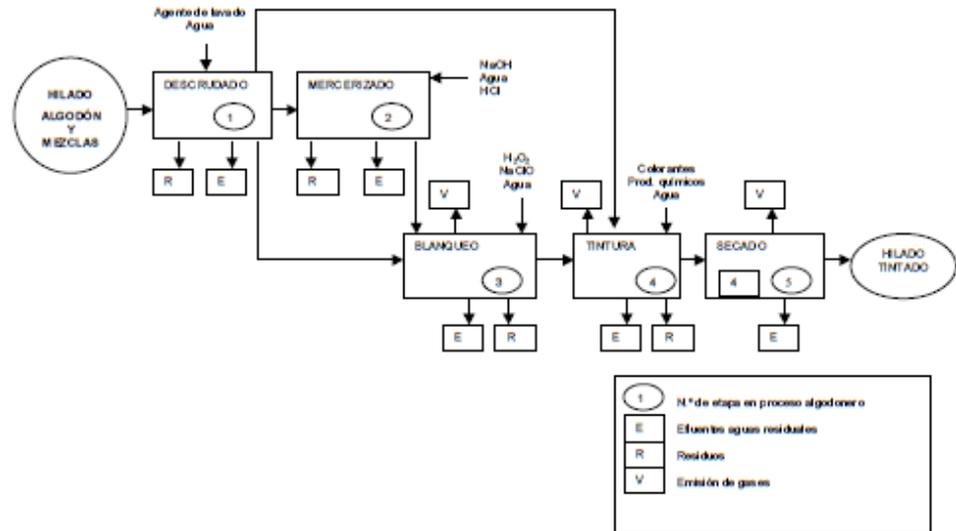


Figura 1. Diagrama del Proceso de Tintura de fibras e hilados de algodón

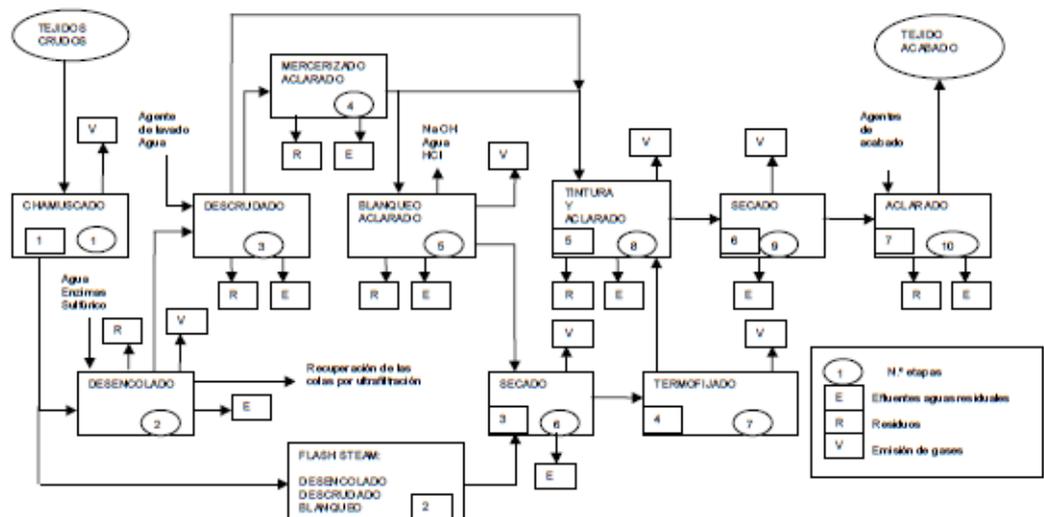


Figura 2. Diagrama del Proceso de Tintura y Acabado de Tejidos de algodón y sus mezclas

Por lo que a lo largo del proceso fabril textil se pueden destacar los siguientes focos:

1. Contaminación originada por las impurezas propias de la materia prima

Los residuos de pesticidas se pueden encontrar en el algodón y el lino, aun habiendo sido lavado. Estos son principalmente organofosfatos (OP), sintéticos (SP) y reguladores de crecimiento de los insectos (IGR), así como AOX. Según su carácter lipofílico, estos compuestos pueden ser liberados con las aguas residuales. También debido a su elevada volatilidad, algunos pesticidas pueden ser emitidos a la atmósfera.

Los lubricantes y otros agentes de preparación se eliminan durante el proceso de lavado y contribuyen al aumento de la carga de DQO y de la toxicidad de las aguas residuales.

2. Desencolado y descrudado

La generación de aguas residuales en esta operación proviene de las etapas de limpieza de los equipos y área de encolado así como del escurrido de la solución encolante del propio tejido. El volumen de agua residual generado es pequeño pero puede contener niveles altos de DQO, DBO y SST. Se debe tener en consideración la carga de DQO en las aguas residuales asociada a la eliminación de los lubricantes y de los agentes de preparación, y las propiedades de biodegradación de estos compuestos.

3. Mercerizado

El mercerizado es el proceso responsable de la presencia de álcalis en las aguas residuales, los cuales deben ser neutralizados. El proceso de mercerizado en frío genera mayores emisiones que el proceso en caliente. Asimismo, cabe señalar el mercerizado con amonio, proceso que generador de emisiones a la atmósfera.

4. Blanqueo

La descomposición del peróxido de hidrógeno que tiene lugar en la reacción de blanqueo forma solamente agua y oxígeno. Sin embargo, se deben tener en consideración los estabilizadores usados que son complejos con muy poca capacidad de bioeliminación. Si se utiliza el hipoclorito sódico, muy limitado en Europa, se pueden producir reacciones secundarias que formen componentes orgánicos halogenados y emisiones atmosféricas de dioxinas y cloro. El clorito sódico también puede generar AOX en las aguas residuales, sin embargo, en una proporción muy inferior.

5. Tintado

El consumo de agua y de energía en los procesos de tintura depende de la técnica, de las operaciones realizadas y de la maquinaria empleada. (Easton 1995) estima que el 10% de los tintes producidos se pierde descargándose en los efluentes acuosos del proceso de tintado textil. La razón principal de esta pérdida es el agotamiento incompleto de los tintes durante el proceso de tintado. La cantidad de tinte que se pierde depende del tipo de tinte, del proceso de aplicación así como del tono de color deseado.

Tintura discontinua o en lotes

La tintura discontinua requiere un mayor consumo de agua, energía, sustancias químicas y auxiliares que en la tintura mediante proceso continuo. En un régimen manual la mayor parte del colorante se aplica en la primera fase para obtener un matiz que esté próximo a lo requerido en el producto final. Luego se realizan operaciones de adaptación en las que se añaden pequeñas cantidades de colorante

para alcanzar el matiz final. El matiz que es difícil de obtener puede requerir adiciones repetidas que conllevan una refrigeración y un nuevo calentamiento entre cada adición.

Tintura continua y semicontinua

Los procesos de tintura continua y semicontinua consumen menos agua cuando no se cambia de color. No obstante, siempre que se empieza un nuevo color, el baño residual debe ser desechado, generándose una mayor carga contaminante que en el proceso discontinuo, aunque el empleo de determinados equipos (tubos, bombas, etc.) ayudan a reducir la cantidad de baño que será desechado. Asimismo, también es posible reducir al mínimo la carga contaminante mediante el uso de sistemas automáticos de dosificación.

6. *Estampado*

Las aguas residuales se generan principalmente en los procesos de lavado final del tejido después de la fijación, de la limpieza de los sistemas de aplicación en las máquinas de estampación, por la limpieza del equipo de preparación del color y la limpieza de las cintas.

7. *Acabados*

Existen dos tipos de acabados, físicos, los cuales no generan ningún tipo de agua residual, y los químicos. Estos últimos sí producen aportación de agua residual ya que al tejido se le añaden reactivos y posteriormente se realizan lavados para eliminar el sobrante.

Tabla 3. Caracterización de las aguas resultado del procesamiento de algodón (vía húmeda) (Dos Santos et al. 2006)

<i>Proceso</i>	<i>DQO</i> (g/l)	<i>DBO</i> (g/l)	<i>ST</i> (g/l)	<i>STD</i> (g/l)	<i>pH</i>	<i>Color (ADMI)</i>	<i>Consumo agua (l/kg)</i>
Desencolado	4.6-5.9	1.7-5.2	16.0-32.0	-	-	-	3-9
Descrudado	8.0	0.1-12.9	7.6-17.4	-	10-13	694	26-43
Blanqueo	6.7-13.5	0.1-1.7	2.3-14.4	4.8-19.5	8.5-9.6	153	3-124
Mercerizado	1.6	0.05-0.1	0.6-1.9	4.3-4.6	5.5-9.5	-	232-308
Tintado	1.1-4.6	0.01-1.8	0.5-14.1	0.05 ^a	5-10	1450-4750	8-300

^a En el caso de algunos tintes reactivos la concentración de sales en el agua de tintado puede alcanzar concentraciones de 60-100 g/L. Por lo que los valores en la tabla pueden variar dependiendo del tipo de fibra y de la clase de tinte utilizado.

2.2 Métodos de tratamiento aplicables a las ARI textiles

Los procesos de producción textil consumen gran cantidad de agua y de energía. Este tipo de industria genera, por lo tanto, un elevado volumen de efluentes cuya contaminación proviene de los compuestos utilizados en los distintos procesos productivos que no han sido agotados.

Entre los parámetros de calidad de este tipo de aguas destacan: altas concentraciones de sales, de sólidos suspendidos totales, color, demanda química de oxígeno, nutrientes (nitrógeno y fósforo) y algunos compuestos tóxicos como pueden ser: surfactantes, metales pesados y compuestos orgánicos clorados.

No existe un tratamiento universal para las aguas residuales textiles, si bien la tendencia actual es la de utilizar procesos biológicos frente a procesos físico-químicos, fundamentalmente, por el problema que genera el destino de los lodos que se producen. Los lodos procedentes de un tratamiento biológico podrían, en su caso, ser utilizados.

En cuanto a las investigaciones acerca del tratamiento de efluentes de la industria textil podemos encontrar multitud de estudios acerca de la utilización de: **procesos físico-químicos** persiguiendo sobre todo la decoloración de efluentes textiles pero también acerca del aumento de la biodegradabilidad o de la detoxificación de dichos efluentes, **procesos biológicos** y **combinaciones de ambos**. A continuación se detalla un resumen de los mismos.

1. Procesos físico-químicos

La bibliografía describe un abanico variado de procesos físicos, químicos y físico-químicos aplicables al tratamiento de las aguas residuales textiles con el objetivo, todos ellos, de eliminación de color y DQO. A continuación se describen los más destacados.

Adsorción

Los procesos de adsorción son una alternativa efectiva para la eliminación de tintes de efluentes acuosos. Este proceso está afectado por distintas condiciones ambientales como pueden ser el pH, la concentración del tinte o la T^a por ejemplo.

(Gulnaz *et al.* 2006) estudiaron la aplicación de fango activo desecado para la eliminación de color en soluciones preparadas del tinte Negro Reactivo (RB5). Teniendo en cuenta parámetros como el pH inicial del fango, la concentración de tinte en la solución, la T^a y el grado de hidrólisis del tinte establecieron un modelo basado en la isoterma de Langmuir y la máxima capacidad de adsorción para distintas concentraciones de tinte y distintas T^a de trabajo, resultando que para las siguientes condiciones de trabajo se

eliminaba el color de las soluciones acuosas: pH inicial de 2, 20°C y 30 minutos de tiempo de contacto.

En otros trabajos (Arafat 2007) se prueba el uso de carbón activo tras coagulación con distintos reactivos, para estudiar la eliminación de DQO. Este investigador probó distintas dosis de carbón activo (1,6, 6 y 30 g/L) durante un tiempo de ensayo de 1 hora. Los mejores resultados (2 mg/L DQO) se obtuvieron para la dosis de 6 g/L de carbón activo.

Coagulación, Coagulación-floculación y Electrocoagulación

En la siguiente tabla se recogen las investigaciones más relevantes encontradas que han estudiado los procesos de coagulación para la eliminación de sólidos, DQO o color de aguas residuales industriales textiles.

Tabla 4. Resumen de investigaciones que aplican el proceso de coagulación para el tratamiento de efluentes textiles.

Autor	Coagulante	Dosis	Rendimiento SST	Rendimiento DQO	Color	Parámetros controlados
(Arafat 2007)	FeCl ₃	0.1, 1 y 1.8 g/L	90%		-	-
(Arafat 2007)	Al ₂ (SO ₄) ₃	0.8 g/L	90-95%	85%	-	pH
(Arafat 2007)	Al ₂ (SO ₄) ₃ + Ca(OH) ₂	1 + 1.5 g/L	90-95%	60%	-	pH
(Arafat 2007)	Ca(OH) ₂ + FeSO ₄	1.5 + 1.8 g/L	90-95%	45%	-	pH
(Gao <i>et al.</i> 2007)	Cloruro Poliférrico	10-30 mg/L	-	-	44%	pH
(Gao <i>et al.</i> 2007)	Cloruro polidimetildialilamonio	10-30 mg/L	-	-	55%	pH
(Gao <i>et al.</i> 2007)	Cloruro Poliférrico + Cloruro polidimetildialilamonio	10-30 mg/L	-	-	87%	pH

(Choo *et al.* 2007) estudiaron el efecto de distintos tipos de coagulantes en un proceso combinado de coagulación seguido de ultrafiltración. Alguno de los coagulantes usados fueron poliaminas, alumbre, cloruro de poliamonio y sales de hierro. Mientras que los coagulantes poliméricos agravaron el problema del ensuciamiento (*fouling*) en las membranas de ultrafiltración, los inorgánicos ayudaron a su reducción o control. El aluminio polimerizado resultó el coagulante más efectivo aunque la sal férrica (FeCl₃) produjo los mejores resultados en el control del ensuciamiento de las membranas.

La electrocoagulación es un proceso que consiste en la desestabilización de especies químicas suspendidas o disueltas presentes en una solución, producto de la aplicación de una diferencia de potencial eléctrico a través de un sistema cátodo-ánodo inmerso en la solución de agua a tratar. A consecuencia y en el transcurso de dicho proceso electrolítico, las especies catiónicas producidas en el ánodo entran a la solución, reaccionando con las demás especies formando óxidos metálicos y precipitando los respectivos hidróxidos. A diferencia de la coagulación química es el origen del coagulante, ya que, en la electrocoagulación el catión proviene de la

electrodisolución del ánodo metálico, normalmente fabricados de hierro o aluminio.

Este método ha sido usado durante casi todo el siglo XX, pero con un éxito bastante limitado. En los últimos años, con el progreso de los procesos electroquímicos y el aumento de las restricciones medioambientales en las descargas de efluentes de agua residual, ha vuelto a ganar relevancia y está siendo aplicado de nuevo. En la investigación llevada a cabo por (Aouni *et al.* 2009) el proceso de electrocoagulación se ha aplicado variando las intensidades de corriente y tiempo de ensayo. Tras la electrocoagulación se aplicó un tratamiento de nanofiltración, resultando ambos muy efectivos para la mejora de la calidad del efluente.

Para el proceso combinado se encontraron resultados superiores al 92% en eliminación de turbidez, DQO, sodio, magnesio, potasio, cloruro y sulfato. En cuanto a la eliminación del color, se encontraron rendimientos superiores al 95% para todas las intensidades de corriente aplicadas. El tratamiento conjunto electrocoagulación-nanofiltración proporcionó calidades de efluente aptos para la reutilización.

Proceso Fenton

Basado en la descomposición catalítica del agua oxigenada en medio ácido mediante sales de hierro como catalizador. Mediante este proceso la carga contaminante se trata con una combinación de peróxido de hidrógeno y sulfato ferroso (reactivo Fenton) típicamente a presión atmosférica y T^a entre 20°C y 40°C. En adecuadas condiciones el proceso puede alcanzar una significativa degradación de los contaminantes orgánicos, comprendiendo:

- Un cambio estructural de los compuestos orgánicos que posibilitan un eventual tratamiento posterior
- Una oxidación parcial que redundará en una disminución de la toxicidad del efluente
- Una oxidación total de los compuestos orgánicos en sustancias inocuas que posibilitan una descarga segura del efluente sin necesidad de un posterior tratamiento

Para el seguimiento y control de la oxidación las mediciones más relevantes son el potencial de oxidación-reducción (ORP), la temperatura y el nivel de acidez o pH. Idealmente, el pH debe mantenerse en un rango ácido entre 2 y 4 para evitar así la precipitación del catalizador, que tiene lugar cuando el pH es mayor de 5. Al final del tratamiento el exceso de catalizador puede eliminarse mediante precipitación con un agente floculante y así permitir su

recuperación. La velocidad de oxidación aumenta con el incremento de la temperatura. A presión atmosférica el rango recomendable de operación es entre 40-50°C, ya que sobrepasando los 50°C se produce la descomposición del peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua.

(Kang *et al.* 2002) estudiaron procesos de coagulación con sales de hierro y el proceso de oxidación Fenton para evaluar los rendimientos de eliminación de DQO y color de un efluente industrial textil sintético que contenía polivinilalcohol y el tinte reactivo (R94H). Variando las dosis de sal de hierro y peróxido de hidrógeno, el tiempo de reacción, la velocidad de mezclado y el contenido orgánico encontraron que el rendimiento en eliminación de color alcanzaba el 90% para un tiempo de reacción de 5 minutos bajo dosis bajas de H₂O₂ y Fe²⁺, por el contrario la DQO se eliminaba principalmente mediante el proceso de coagulación.

En el caso de la investigación llevada a cabo por (Perez *et al.* 2002) se estudió la aplicación de reactivo Fenton conjuntamente con radiación UVA y solar. Los parámetros controlados en este caso fueron la intensidad de luz, la temperatura, el pH y las concentraciones iniciales de Fe(II) y de H₂O₂. Las temperaturas que arrojaron mejores resultados en cuanto a eliminación de carga orgánica fueron las superiores a 25°C y hasta 70°C. En cuanto a las radiaciones que mejores efectos provocaron fueron las que proporcionaban menor flujo de fotones. La radiación solar resultó muy efectiva, abriendo la posibilidad de aplicación del proceso con bajos costes.

(Meric *et al.* 2004) estudiaron la aplicación del proceso Fenton para la degradación del tinte Negro Reactivo (RB5) en un agua sintética. Su propósito era estudiar la eliminación tanto de toxicidad, como DQO y color. Realizaron ensayos sistemáticos hasta encontrar las condiciones óptimas de operación: concentraciones de FeSO₄ y H₂O₂, pH y temperatura. Los datos de interés de la investigación se recogen en la *tabla 5*.

Tabla 5. Resumen condiciones experimentación de (Meric *et al.* 2004)

RB5 (mg/L)	FeSO ₄ (mg/L)	H ₂ O ₂ (mg/L)	pH	T ^a (°C)	Rendimiento Color (%)	Rendimiento DQO (%)	Rendimiento Toxicidad (%)
100	100	400	3	40	99	71	100
200	225	1000	3	40	99	84	100

Cambios en la concentración de FeSO₄ no afectaron a los rendimientos obtenidos en eliminación de DQO, sí que afectan más los cambios en el pH o en la T^a, que se revela como un parámetro clave en la eliminación de DQO;

la elevación de la T^a desde los 40°C encontrados óptimos en la experimentación hasta los 60°C provocó la desestabilización de los flóculos formados, lo que redundó en una liberación de iones Fe^{2+} que secuestraron los radicales hidroxilo propios de la reacción Fenton y consiguientemente en menores rendimientos de eliminación de DQO.

El estudio de las condiciones más propicias para la aplicación del proceso Fenton así como de las condiciones de trabajo que influyen de forma más importante en las cinéticas de consumo de H_2O_2 , reducción del color y de la DQO han sido estudiadas por (Alaton & Teksoy 2007). Los resultados obtenidos reflejan una eliminación del 30% de la DQO inicial y la decoloración casi completa del efluente con un rendimiento del 99% para una T^a de 50°C. Los estudios cinéticos revelaron la relación clara entre la eliminación de DQO y las tasas de utilización de H_2O_2 . De forma paralela realizaron estudios de toxicidad que revelaron la eliminación de ésta tras la aplicación del proceso Fenton al efluente objeto de estudio.

Ozonización

El ozono (O_3) es uno de los oxidantes químicos más potentes disponibles para el tratamiento de aguas. Su uso comenzó hacia 1990 y su aplicación fue el tratamiento de aguas potables. Hoy en día se aplica ampliamente también en el campo de las aguas residuales industriales.

El potencial de oxidación del ozono (2,07 V) es 1,52 veces superior al del cloro. El proceso de oxidación mediante ozono no lleva a la obtención de especies totalmente oxidadas hasta CO_2 y H_2O , pero sí logra una oxidación parcial formando ácidos orgánicos, aldehídos y cetonas, más fácilmente biodegradables.

La tasa de descomposición del ozono está afectada por el pH, la T^a y la concentración inicial de ozono. Una vez disuelto en agua, el ozono puede reaccionar con compuestos orgánicos mediante reacción directa a través del ozono molecular o mediante reacción indirecta por formación de oxidantes secundarios, radicales libres. Ambos tipos de reacciones pueden tener lugar dependiendo de la composición del agua residual a tratar.

Una de las mayores ventajas del empleo de ozono es que éste se aplica en forma gaseosa con lo que no aumenta la producción de fango o el volumen de agua a tratar. Su principal desventaja es la vida tan corta que tiene en el agua, se descompone rápidamente al cabo de unos 20 minutos de disolución y este tiempo puede ser aún menor si el agua presenta tintes. Su estabilidad también se ve afectada aparte de por el pH y la T^a , por la presencia de otras especies como son las sales.

Dependiendo del momento de aplicación del ozono al efluente dentro del tratamiento global al que a éste se someta, se puede hablar de preozonización. Esta aplicación se realiza de forma previa a otros tratamientos ya sean biológicos o físico-químicos. En el trabajo desarrollado por (Barredo-Damas *et al.* 2005) se estudió la influencia de la ozonización en procesos de coagulación-floculación posteriores. Para ello, se llevaron a cabo ensayos de jarras (jar-tests) con tiempos de reacción de 30 y 60 minutos resultando que tras un corto periodo de preozonización se mejoraban los resultados obtenidos en el proceso de coagulación, alcanzando, después de la sedimentación, reducciones en la DQO y turbidez del 57 y 95% respectivamente.

(Selcuk, H. and Meric, S. 2006) aplicaron el proceso de preozonización para estudiar la eliminación de color y toxicidad en un efluente textil. Aplicaron un flujo de ozono bajo ($9.6 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$) y estudiaron la influencia de la variación del pH en los rendimientos de depuración, por otro lado realizaron un estudio añadiendo H_2O_2 . La medida del color la llevaron a cabo en unidades de platino-cobalto midiendo a las longitudes de onda de 450, 500 y 550 nm haciéndolas coincidir con los picos de absorbancia del agua sin tratar.

Para el caso del tratamiento del agua al pH original (7,8) encontraron los siguientes rendimientos: 60 % eliminación de toxicidad aguda (*Daphnia magna*), 92% de color y 50% de eliminación de la DQO total para un tiempo de reacción de 30 min. La dosis de ozono absorbido fue de $105 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y el coeficiente de transferencia de $3,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. La variación del pH de efluente a tratar no redundó en grandes variaciones, el rendimiento en eliminación de toxicidad no mejoró y solamente mejoraron ligeramente la eliminación de DQO soluble y el color, y no a todos los pH. Cuando sí se encontró una mejora en la eliminación del color fue cuando se utilizó $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ de forma simultánea.

La aplicación de preozonización se ha estudiado en otro trabajo para conocer la relación entre las fracciones de la DQO y la toxicidad con este pretratamiento (Eremektar *et al.* 2007). Para ello se aplicó una dosis de $18,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ durante 30 minutos en dos muestras de agua. Tras la preozonización la DQO total no varió sustancialmente pero sí lo hizo la toxicidad del agua bruta al ser ozonizada.

Existen un sinnúmero de investigaciones que combinan la ozonización con otros procesos como puedan ser la adsorción sobre carbón activo (Soares *et al.* 2007) o tratamientos biológicos posteriores (de Souza, Selene Maria de Arruda,Guelli Ulson *et al.* 2010).

(Santana *et al.* 2009) llevaron a cabo la ozonización de un efluente textil sintético preparado mediante adición de tinte Naranja Reactivo 122 (RO122)

en condiciones ácidas y alcalinas. La eliminación del color y la degradación del tinte se evaluaron mediante seguimiento de las cinéticas de decoloración y de eliminación de DQO y TOC. Los resultados explicaron la influencia del pH en las cinéticas tanto de decoloración como de eliminación de materia orgánica. En condiciones alcalinas, la decoloración siguió una cinética de pseudo-primer orden, contrariamente a lo encontrado en condiciones ácidas, donde la cinética depende del tiempo de ozonización. Del estudio de la relación DQO/TOC establecen que la ozonización, bajo condiciones ácidas o alcalinas, aumenta la biodegradabilidad de la materia soluble del efluente.

En la reciente investigación llevada a cabo por (Colindres *et al.* 2010), se ha estudiado la eliminación del tinte Negro Reactivo 5 (RB5) hasta su decolorización total en un reactor semi-discontinuo. El rendimiento en la eliminación del colorante depende de la existencia en el agua residual de compuestos auxiliares comúnmente utilizados en el proceso de tintura textil, como por ejemplo, sulfato sódico (Na_2SO_4), carbonato sódico (Na_2CO_3) e hidróxido sódico (NaOH). El color desapareció tras 10 minutos de reacción cuando estos compuestos auxiliares estaban presentes. El agua así tratada se utilizó en nuevos procesos de tintado de algodón para comprobar su calidad frente a la reutilización (tintura con distintos tintes reactivos y directos), determinándose que la influencia de los subproductos generados en el proceso de ozonización depende de la naturaleza de los tintes usados en el proceso de tintura posterior.

Tabla 6. Resumen aplicaciones ozonización

Autor	Flujo O ₃ (mg/min)	Dosis O ₃ (mg/L)	Tiempo reacción (min)	Parámetros controlados	Rendimientos
(Selcuk, H. and Meric, S. 2006)	9,6	105	30	pH	60% toxicidad 92% color 50% DQO
(Eremektar <i>et al.</i> 2007)	-	9,5 11,2 18,5	30	T ^a	DQO Toxicidad
(Santana <i>et al.</i> 2009)	4,17	-	60	T ^a pH	70% DQO
(Colindres <i>et al.</i> 2010)	0,6	-	10	T ^a	100% Color

2. Procesos Biológicos

La aplicación de tratamientos biológicos a este tipo de aguas es más económica, por eso se potencia frente a otro tipo de tratamientos posibles, pero para conseguir el objetivo deseado, la depuración y el alcance de los límites de vertido preestablecidos, y dada la complejidad de los efluentes de las industrias textiles es necesario conocer de forma exhaustiva y concreta las características de cada efluente. Estas características incluyen la biodegradabilidad y la toxicidad. Su biodegradabilidad o potencial de degradación biológico es clave para afrontar con éxito un tratamiento de este tipo, por lo que debe ser determinado junto con otros parámetros físico-químicos.

Existen distintos métodos para determinar el potencial de biodegradación de compuestos puros así como de componentes individuales de un agua residual, todos ellos basados en normas ISO.

En la *Tabla 7* se recogen las sustancias residuales procedentes de un proceso de tratamiento de algodón por vía húmeda.

Tabla 7. Sustancias residuales procedentes de un proceso de tratamiento de algodón por vía húmeda.(Correia & Stephenson, T. and Judd, S.J. 1994)

Proceso	Sustancias	
	Inorgánicas	Orgánicas
Desencolado	Na ⁺ , Ca ²⁺ , NH ₄ ⁺ SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻	Carboximetil celulosa, enzimas, grasas, hemicelulosas, almidón modificado, surfactantes no iónicos, aceites, almidón, ceras
Descrudado	Na ⁺ CO ₃ ²⁻ , PO ₄ ³⁻	Surfactantes aniónicos, ceras de algodón, grasas, glicerol, hemicelulosas, surfactantes no iónicos, materia péptica, encolantes, jabones, almidón
Blanqueo	Na ⁺ , NH ₄ ⁺ ClO ⁻ , Cl ⁻ , O ₂ ²⁻ , F ⁻ , SiO ₃ ²⁻	Formato
Mercerizado	Na ⁺ , NH ₄ ⁺ CO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻	Alcohol sulfatos, surfactantes aniónicos, cresoles, ciclohexanol
Tintado	Na ⁺ , Cr ³⁺ , Cu ²⁺ , Sb ³⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺ , Cl ⁻ , CO ₃ ²⁻ , CO ₄ ²⁻ F ⁻ , NO ₂ ⁻ , O ₂ ²⁻ , S ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻	Naftol, acetato, amidas del ácido naftólico, agentes dispersantes aniónicos, surfactantes aniónicos, agentes fijadores catiónicos, cloroaminas, formaldehído, formato, nitroaminas, surfactantes no iónicos, tintes residuales, jabones, aceites solubles, aceites sulfatados, ácido tánico, tartrato, urea
Acabados	NH ₄ ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Al ³⁺ Sb ³⁺ , Ti ²⁺ , Zn ²⁺ PO ₄ ³⁻ , B ⁻ , F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻	Gomas cloradas, resina de melanina, ligantes de resina sintética, tetrabishydroxymethyl-phosphonium chloride, resina de tiourea, acetato, agentes dispersantes, ésteres fluoroacrílicos, formato, gelatinas, cera de parafina, resinas de silicona, , estearato, titanatos

Biodegradable; Biodegradable después de aclimatación; Lentamente biodegradable; No biodegradable; Desconocida

Durante un tiempo se defendió la idea de que la descarga de efluentes textiles en cursos de agua era indeseable únicamente por problemas estéticos debido a la presentación de coloración. Esta tesis se sustentaba en investigaciones de varios autores, los cuales habían encontrado bajas toxicidades en mamíferos y organismos acuáticos ((Churchley 1998) y (Clarke, E.A .y Anliker, R. 1984), pero el desarrollo de investigaciones posteriores ha refutado esta idea, dejando claro que algunos tintes o sus subproductos de degradación son tóxicos y/o mutagénicos para la vida ((Ademorotti *et al.* 1992)(Correia & Stephenson, T. and Judd, S.J. 1994)(Weisburger 2002) (Villegas-Navarro *et al.* 2001).

Según (Rai, Bhattacharyya et al. 2005), el tratamiento biológico ya sea vía aerobia o anaerobia es, de forma general, considerado como el tratamiento más efectivo para la depuración de efluentes orgánicos altamente concentrados y complejos.

En bibliografía se diferencian los siguientes procesos para el tratamiento biológico de aguas procedentes de la industria textil:

- Degradación mediante cultivo de hongos
- Degradación mediante enzimas
- Degradación mediante cultivos bacterianos puros
- Degradación mediante cultivos bacterianos mixtos
 - Vía aerobia
 - Vía anaerobia
 - Vía combinada anaerobia-aerobia

Degradación mediante cultivos de hongos

La aplicación de hongos en el tratamiento de aguas residuales ha sido investigada de forma exhaustiva (Azmi *et al.* 1998), (Brar *et al.* 2006), (Lacina *et al.* 2003). Estas investigaciones han probado que los hongos pueden ser un organismo efectivo a la hora de biodegradación de efluentes textiles y por lo tanto de tintes.

Para ello, los hongos cuentan con una gran ventaja y es que su micelio secreta enzimas al exterior que solubilizan los compuestos. Debido también a su mayor relación superficie/volumen tienen más contacto físico y por lo tanto enzimático con el ambiente que les rodea. Es esta naturaleza externa de sus enzimas las que les provee de una ventaja extra para tolerar altas concentraciones de tóxicos. Diversos tipos de hongos se han empleado para la eliminación de tintes. Los métodos empleados en estos estudios para la eliminación se agrupan en: **biosorción**, **biodegradación** y **bioacumulación**.

La **biosorción** se define como la unión de los solutos a la biomasa mediante procesos en los que no interviene energía ni transporte metabólico, aunque estos procesos pueden estar teniendo lugar simultáneamente, al menos cuando se usa biomasa viva.

Como cualquier otro proceso físico-químico, el proceso de biosorción está afectado por distintos parámetros físicos y químicos. A saber:

- pH: según (Fu & Viraraghavan 2002) la forma en la que se presentan las moléculas de tintes en una solución acuosa está afectada por el pH de la propia solución. De la misma manera, el pH afecta a la biomasa fúngica. El pH de la solución modifica la carga superficial del adsorbente, lo cual influye

a su vez en la posibilidad de adsorción de las sustancias cargadas disponibles en la solución. A menor pH mayor capacidad tiene la biomasa de tintes ácidos, por el contrario, cuanto mayor es el pH mayor capacidad tiene la biomasa de adsorber tintes básicos.

- T^a : La influencia de la temperatura ha sido ampliamente estudiada resultando en la mayoría de los casos estudiados como un factor positivo, a mayor temperatura aumenta la capacidad de biosorción por la biomasa. (Bayramoğlu & Yakup Arica 2007) ha propuesto un par de ideas para explicar esto; que la actividad de la superficie de la molécula de tinte así como su energía cinética aumentan al aumentar la T^a . Esta capacidad se puede entender como una ventaja frente a la utilización de otro tipo de biomasa, pues los efluentes textiles presentan temperaturas elevadas.
- Fuerza Iónica: Dada la composición de los efluentes textiles presentan una elevada fuerza iónica. A este respecto (Maurya *et al.* 2006) señalaron la posibilidad de una competición entre los iones Na^+ y los tintes cargados positivamente por las mismas uniones con la biomasa.
- Concentración inicial de tinte: este punto tiene una doble incidencia. Mientras que a mayores concentraciones de tinte, los equilibrios de adsorción tienen lugar a relaciones más elevadas (mg tinte/g biomasa), el rendimiento de eliminación podría disminuir debido a la saturación de los lugares de unión disponibles en la biomasa.

Varios autores han sugerido a partir de sus estudios, que la atracción electrostática no es el único mecanismo implicado en el proceso de biosorción. Entre los pretratamientos probados que aumentan esta capacidad de biosorción estarían el secado, autoclavado y el uso de sustancias químicas (orgánicas e inorgánicas).

Un punto a tener en cuenta en esta técnica es el proceso de desorción y regeneración de la biomasa si se pretende emplear la misma biomasa en posteriores ciclos de biosorción. Para ello se utilizan álcalis o agentes quelantes.

Otro aspecto importante a tener en cuenta, sobre todo en situaciones donde el crecimiento de la biomasa está restringido, ej. efluente tóxico, es la inmovilización de la biomasa a un soporte. La inmovilización se puede llevar a cabo de dos maneras: por inclusión de la biomasa en los intersticios de un material fibroso o poroso o por adhesión de la biomasa a superficie, ya sea de forma artificial, utilizando sustancias químicas o por autoadhesión de la biomasa.

La **biodegradación** es un proceso que depende de energía metabólica y que implica la rotura del sustrato (tinte) en varios subproductos consecuencia de la acción de varias enzimas.

Los hongos procedentes de la madera y por tanto degradadores de lignina han sido ampliamente estudiados en su aplicación a la biodegradación. Entre ellos su principal

representante es *Phanerochaete chrysosporium*. Algunas otras cepas estudiadas han sido *Kurthia* sp., *Cyathus bulleri*, *Coriolus versicolor*, *Funalia trogii*, *Laetiporous sulphureus* y *Streptomyces* sp.

P.chrysosporium presenta ventajas frente al resto, ya que la enzima que produce presenta una alta inespecificidad frente a tintes, siendo capaz de degradar una gran variedad de ellos. Sin embargo, (Wong & Yu 1999) identificaron dos grandes inconvenientes en la aplicación de *P. chrysosporium* en el tratamiento de aguas residuales reales. En primer lugar, la enzima lignina peroxidasa es liberada siguiendo un metabolismo secundario limitado e inverso a las concentraciones de carbono y nitrógeno presentes en el efluente. En segundo lugar, la degradación mediante la enzima lignina peroxidasa consume grandes cantidades de peróxido de hidrógeno y alcohol veratrílico, reactivos que puede que no se encuentren en grandes cantidades en los efluentes a tratar.

A raíz de estas dificultades se estudiaron otros hongos con otras capacidades, como pueda ser *Trametes versicolor*. La enzima que secreta este hongo es la enzima lacasa, una oxidasa extracelular. Algunas de las ventajas del empleo de esta enzima son:

- la producción de enzima parece ser independiente de la presencia de nitrógeno y carbono
- la lacasa posee un potencial redox de 78 mV por lo que no necesita la presencia de peróxido de hidrógeno para catalizar la oxidación de sustancias contaminantes.

La **bioacumulación** tiene que ver con la acumulación de sustrato en el interior celular consecuencia de la acción metabólica.

En la *Tabla 8* se resumen algunas investigaciones que han utilizado hongos en la eliminación de tintes.

Tabla 8. Resumen de investigaciones que han utilizado hongos para la eliminación de tintes. **(Kaushik & Malik 2009)**

Cepa	Tinte	Proceso	Referencia
<i>Coriolus versicolor</i>	Azul turquesa Everzol G	Biodegradación	(Kapdan <i>et al.</i> 2000)
<i>Aspergillus foetidus</i>	Rojo y Azul Drimaren	Biosorción	(Sumathi & Manju 2000)
<i>Aspergillus niger</i>	Rojo Congo	Biosorción	(Fu & Viraraghavan 2001)

Estudio de tratabilidad de agua residual de industria textil a escala laboratorio

<i>Irpex lacteus, Pleurotus ostreatus</i>	Azo, diazo, antraquinonas, trifenilmetano ftalocianina, tintes heterocíclicos	Biodegradación	(Novotný <i>et al.</i> 2001)
<i>Funalia trogii</i>	Rojo Astrazon	Biosorción y Biodegradación	(Yesilada <i>et al.</i> 2002)
<i>Telephora sp.</i>	Naranja G, Rojo Congo, Negro Amido 10B	Biodegradación	(Selvam <i>et al.</i> 2003)
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Azul Remazo, Negro Remazol B, Rojo Remazol RB	Bioacumulación	(Aksu 2003)
<i>Saccharomyces cerevisiae, Schizosaccharomyces pombe</i>	Azul Remazol	Biosorción	(Aksu & Dönmez 2003)
<i>Kluyveromyces marxianus, Candida spp. Candida tropicalis</i>	Azul Remazol, Negro Remazol B	Bioacumulación	(Aksu & Dönmez 2005)
<i>Fomes sclerodermeus</i>	Verde Malaquita	Biodegradación	(Papinutti & Forchiassin 2004)
<i>Trametes versicolor</i>	Amaranto, Negro Reactivo 5, Amarillo brillante cibacron, Azul Brillante Remazol R	Biodegradación	(Champagne & Ramsay 2005)
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Azul Directo 15	Degradación enzimática y Biosorción	(Pazarlioglu <i>et al.</i> 2005)
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Azul Turquesa Gemazol G	Biosorción	(Aksu & Çağatay 2006)
<i>Fomes sclerodermus, Phanerochaete chrysosporium</i>	Verde Malaquita	Biosorción	(Papinutti <i>et al.</i> 2006)
<i>Aspergillus ochraceus</i>	Azul Reactivo 25	Biosorción y Biodegradación	(Parshetti <i>et al.</i> 2007)
<i>Rhizopus stolonifer</i>	Azul Bromofenol	Biosorción	(Zeroual <i>et al.</i> 2006)
<i>Trametes versicolor</i>	Negro Remazol B	Biodegradación	(Aksu <i>et al.</i> 2007)
<i>Trametes versicolor</i>	Azul Directo 1, Rojo Directo 128	Biosorción	(Bayramoğlu & Yakup Arica 2007)
<i>Trametes versicolor</i>	Gris Lanaset G	Biodegradación	(Blanquez <i>et al.</i> 2007)
<i>Ganoderma applanatum</i>	Agua residual de la industria olivarera	Biodegradación	(Matos & Bezerra, R.M. and Dias, A.A. 2007)
<i>Perenniporia tephropora</i>	Azul Brillante Remazol R, Azul Neolane, Rosa Neolane	Biodegradación	(Ben Younes <i>et al.</i> 2007)

<i>Pleurotus ostreatus</i>	Naranja Disperso 3, Amarillo Disperso 3	Biodegradación	(Zhao 2007)
<i>Aspergillus niger, Rhizopus arrhizus, Trametes versicolor</i>	Negro Gryfalan RL	Biosorción	(Aksu & Karabayır 2008)
<i>Schizophyllum commune, Ganoderma lucidum</i>	Amarillo Dorado Solar R	Biodegradación	(Asgher <i>et al.</i> 2008)
<i>Aspergillus niger</i>	Rojo Synazol HF6BN, Amarillo Synazol HF2GR	Biosorción	(Khalaf 2008)

Teniendo en cuenta los trabajos llevados a cabo en este campo se puede ver que la mayoría de investigaciones centradas en la biodegradación han empleado hongos de la madera (rot-fungi) que producen enzimas degradadoras de la lignina como lignina peroxidasa, manganeso peroxidasa o la lacasa, mientras que los trabajos que tienen que ver con biosorción han empleado otros tipos de hongos.

Degradación mediante enzimas

El estudio y empleo de diversas enzimas procedentes de hongos de la madera (rot fungi) ha demostrado la capacidad que tienen estas sustancias de degradar compuestos recalcitrantes como puedan ser hidrocarburos policíclicos aromáticos, clorofenol, y varios tintes azoicos, heterocíclicos y poliméricos. Las enzimas más importantes producidas por estos tipos de hongos son la lacasa, la lignina peroxidasa y la manganeso peroxidasa.

Algunos de los hongos utilizados para la extracción y producción de lacasas son los siguientes: *Trametes modesta*, *Trametes versicolor*, *Trametes hirsuta* y *Sclerotium rolfsii*.

La tasa de decoloración de la lacasa aumenta con el aumento de temperatura hasta un cierto punto por encima del cual ésta disminuye o deja de tener lugar. El pH óptimo para que ocurra esta decoloración catalizada por esta enzima depende del tipo de tinte a degradar.

Existen varias investigaciones científicas interesantes relativas a la aplicación de enzimas para la degradación de efluentes procedentes de la industria textil.

La efectividad de la enzima peroxidasa fue investigada por (Akhtar *et al.* 2005). Compararon la acción de la misma enzima en su forma soluble o inmovilizada para la decolorización de varios tintes reactivos. La enzima inmovilizada mostraba una actividad mayor que la forma soluble. Encontraron el rango de pH entre 3 y 4 y una T^a de 40°C como los parámetros óptimos para lograr la mayor decolorización de los tintes ensayados. En cuanto a la eliminación de TOC, también resultó un mayor rendimiento en el caso de uso de enzima inmovilizada.

(Ulson de Souza & Forgiarini, E. and Ulson de Souza, A.A. 2007) estudiaron el potencial de la enzima peroxidasa para la decolorización de dos tipos de tintes: Azul G Remazol Turquesa y Azul 2R Lanaset preparados en dilución de concentración $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y para la decolorización de un efluente textil. Los resultados de eliminación de color no bajaron del 52% para el caso del efluente textil mientras que fueron del 59% en el caso del Azul G Remazol Turquesa y del 94% para el Azul 2R Lanaset. Estos autores vieron que la decolorización mediante enzimas rebajaba la toxicidad de la solución frente al *Daphnia magna*.

(Faraco *et al.* 2009) estudiaron el efecto de varias mezclas de enzimas con una concentración conocida de isoenzima lacasa resultando que estas mezclas decolorizaban y detoxificaban el agua residual coloreada.

En el trabajo presentado por (Chakroun *et al.* 2009) se probó cómo un medio de cultivo basado en el agua residual proveniente de la industria de la oliva podía servir para producir de forma económicamente viable enzima lacasa proveniente del hongo *Trametes trogii*, las cuales demostraron su efectividad en la decolorización de los tintes Azul solofenil, Azul tubantin GLL 300, Negro Tubantin VSF 600, Amarillo solofenil y Rojo BLL.

Otros investigadores como (Cristovao *et al.* 2009) desarrollaron experimentos para el establecimiento de modelos matemáticos que simularan las cinéticas de degradación de la lacasa actuando sobre mezclas de tintes reactivos.

El efecto de la enzima lignina peroxidasa ha sido estudiado por (Singh *et al.* 2010) para evaluar su efecto en la decolorización de cinco tintes de tipo azoico y antraquinonas. Encontraron que aumentando el tiempo de incubación se mejoraba la capacidad degradadora sobre los tintes antraquinonas frente a los de tipo azo. La toxicidad de los tintes también disminuyó al ser tratada mediante esta enzima. La extracción de esta enzima del hongo *P. sajor-caju* es posible y constituye una forma barata de decolorización de efluentes textiles.

En la investigación correspondiente a (Franciscon *et al.* 2010) se comprobó como el uso de enzima lacasa proveniente de *Myceliophthora thermophila* era adecuado para catalizar los enlaces entre aminas aromáticas (sustancias carcinogénicas) generadas previamente en un proceso de decoloración bacteriano, por lo que probaron la posibilidad de usar estas enzimas como catalizadores de la polimerización de estas aminas, eliminándolas del efluente, con las consiguientes opciones de reutilización del efluente que esto conlleva.

Degradación mediante cultivos puros

La eliminación de color mediante cultivos bacterianos se lleva a cabo mediante varios mecanismos. El más simple; adsorción del tinte a la biomasa (Bras *et al.* 2001). Se trata de un proceso físico por lo que no es útil para procesos continuos,

aunque, según (Southern 1995) la bio-asociación parece un paso previo al segundo mecanismo: la biodegradación.

La investigación desarrollada en este ámbito ha ayudado a la interpretación de los mecanismos biológicos de degradación de los tintes. Usando cultivos puros y aplicando conocimientos de bioquímica y biología molecular se han desentramado más fácilmente cómo tienen lugar las reacciones de degradación así como sus cinéticas.

La investigación en este campo ha ayudado al desarrollo de cepas bacterianas con mayores capacidades biodegradadoras.

Una de las desventajas del uso de cultivos puros radica en la dificultad de aislar cepas de muestras de aguas contaminadas con tintes, necesitando en algunos casos una larga adaptación de la cepa hasta que ésta es capaz de metabolizar el compuesto (tinte) en concreto.

En la *Tabla 9* se resumen las investigaciones llevadas a cabo en los últimos diez años en este ámbito.

Aunque muchas de estas cepas cultivadas son capaces de degradar distintos tipos de tintes, no se ha encontrado la cepa que sea capaz de degradar un amplio abanico de tintes azoicos, por lo que el uso de cultivos puros o enzimas para la decolorización de efluentes no tiene demasiado sentido cuando se trata de tratar aguas residuales textiles reales, en las que la mezcla de tintes es algo común.

Tabla 9. Resumen investigaciones llevadas a cabo empleando cultivos puros. Modificado de (Pearce et al. 2003)

Tintes/ARI estudiado	Organismo empleado	Autor y Año publicación
Negro Remazol B, agua residual textil	<i>Shewanella putrefaciens</i>	(Kamilaki 2000)
CI Naranja Reactivo 96	<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	(Yoo & Libra, J. y Wiesman, J. 2000)
CI Rojo Reactivo 22	<i>Pseudomonas luteola</i> (cepa)	(Chan, J.S. y Lin, Y.C. 2000)
Tintes azo ácidos, tintes directos azo y amaranto	<i>Sphingomonas sp.</i> (cepa BN6)	(Russ, R. y Stolz, A. 2000)
Negro Remazol B	<i>Paenibacillus azoreducens</i> (sp.nov.)	(Meehan et al. 2001)
Tintes azo reactivos, Tintes azo y tintes para cuero	<i>Pseudomonas luteola</i>	(Hu 2001)
CI Rojo Reactivo 22	<i>Pseudomonas luteola</i>	(Chang & Chou, C. y Chen, S.Y. 2001)
Tintes azo, antraquinona e índigo	<i>Aeromonas hydrophila</i>	(Chen et al. 2002)

Degradación mediante cultivos mixtos

Comparando la utilización de cultivos de células frente al uso de enzimas, el primero presenta ventajas frente al segundo, ya que se evitan los costos asociados a la extracción y purificación de las enzimas. Por otro lado, la propia célula actúa como protección a las enzimas frente a las severas condiciones ambientales del proceso de depuración.

Otra ventaja, más específica para el caso de cultivos mixtos, es que en el proceso de degradación suelen ser varias las enzimas que trabajan encadenadas para lograr el proceso de degradación completo y esto se consigue mediante el empleo de comunidades microbianas.

En la siguiente tabla se resumen las investigaciones llevadas a cabo en los últimos años utilizando cultivos mixtos.

Tabla 10. Resumen investigaciones empleando cultivos mixtos

Tintes/ARI estudiado	Organismo empleado	Autor y Año publicación
Naranja G, Negro Amido 10B, Rojo directo 4BS, Rojo Congo	Cuatro cepas de Pseudomonas aisladas de suelos contaminados por efluentes tintados	(Rajaguru <i>et al.</i> 2000)
Rojo Reactivo 3.1	Fango activado de plantas de tratamiento urbanas e industriales	(Bromley-Challenor <i>et al.</i> 2000)
CI Rojo ácido 42, CI Rojo ácido 73, CI Rojo Directo 80 y CI Azul disperso 56	Fango procedente de una planta de tratamiento de aguas urbanas	(Gonçalves <i>et al.</i> 2000)
Tintes azo	Fango mesofílico procedente un reactor UASB de laboratorio	
CI Naranja ácido 7	Cultivos metanogénicos	(Bras <i>et al.</i> 2001)
CI Naranja reactivo 96 hidrolizado	Cultivo mixto de bacterias sulfato-reductoras, metanogénicas y fermentadoras	(Yoo <i>et al.</i> 2001)
Remazol Violeta Brillante 5R hidrolizado y Remazol Negro B	Fango procedente de una planta de fangos activos	(Lourenco <i>et al.</i> 2000) (Lourenço <i>et al.</i> 2001)
Naranja ácido 7	Biofilm sin caracterizar. Cepa ICX (Sphingomonas sp.) y bacterias Gram-negativas de la cepa SAD4I.	(Coughlin <i>et al.</i> 2002)

De estos trabajos se desprende la capacidad que tienen los sistemas basados en cultivos para metabolizar tintes azo presentes en los efluentes coloreados del proceso textil.

○ Vía aerobia

De entre los tratamientos biológicos aerobios el más usado es el tratamiento mediante **fangos activos**. Esta tecnología es la más aceptada cuando se trata de eliminar materia orgánica disuelta, sobre todo cuando se aplica a aguas residuales domésticas o industriales con alta carga de materia orgánica biodegradable. Este sistema es capaz de eliminar sobre todo tintes básicos y directos con un rendimiento moderado principalmente por adsorción al flóculo. Cuando al sistema de fangos activos se le añade una etapa previa de decantación primaria se puede eliminar una alta proporción de tintes de tipo disperso y tintes vat, mientras que otros tipos de tintes como pueden ser los tintes reactivos y ácidos, ampliamente utilizados, no son eliminados, por lo que este tratamiento se queda insuficiente

Aparte de la eliminación de DQO y de color, la nitrificación se ve alterada cuando se descargan efluentes textiles sin tratamiento previo. (Gruttner *et al.* 1994) (Giordano *et al.* 2005). Otro problema observado es la proliferación de microorganismos responsables de la generación de bulking filamentoso, como *Nocardia* o *Nostocoida*.(Mino 1995)

Otro sistema utilizado para el tratamiento aerobio de efluentes textiles es el empleo de **bioreactores de membrana** (MBR). En la investigación llevada a cabo por (Lubello, C. and Gori, R. 2004) se ensayó el empleo de una planta piloto de membrana para el tratamiento de efluente que llega a la depuradora de Baciacavallo en Prato, Italia. Se trata de un efluente combinado urbano e industrial textil en proporción 20%-80% respectivamente. Los resultados obtenidos en la investigación revelaron altos rendimientos de la planta piloto MBR tanto en eliminación de DQO, consiguiendo una eliminación del 93%, como en eliminación de amonio, con el 96% y en eliminación de sólidos, alcanzando el 99%. El color también fue eliminado y se encontraron muy buenos rendimientos para la eliminación de surfactantes aniónicos y no iónicos, de aproximadamente el 93% y el 99% respectivamente, proporcionando un agua de alta calidad para su reutilización.

Existe una tercera tecnología, recientemente investigada, para el tratamiento de efluentes tóxicos industriales y domésticos. Se trata del **fango aeróbico granular**. El fango granular se conforma especie de biopelícula compuesta por células agrupadas e inmovilizadas de forma autónoma, sin necesidad de soporte. El fango granular se describió inicialmente como anaeróbico por (Lettinga *et al.* 1980). Este tipo de fango presentaba inconvenientes en su aplicación por lo que más adelante en la década de los '90 fue desarrollada su aplicación como fango aerobio. Alguna de las características que hacen a este tipo de fango interesante son:

1. Denso empaquetamiento, que hace que sedimente fácilmente y más rápido que los flóculos de fango activo.
2. Forma regular y redondeada de los gránulos
3. Estructura microbiana densa y fuerte
4. Alta retención de la biomasa en el interior
5. Capacidad de soportar altas cargas orgánicas
6. Tolerancia a la toxicidad

Su aplicación a efluentes textiles se ha probado en la investigación llevada a cabo por (Zheng *et al.* 2005) en la que se aplicó a la eliminación del tinte catiónico Rodamina B mediante adsorción, resultando que este fenómeno estaba gobernado por la isoterma de adsorción de Langmuir.

En un estudio más reciente llevado a cabo por (Sirianuntapiboon & Srisornsak 2007) se utilizó **fango biológico** procedente de planta de tratamiento de aguas residuales domésticas como adsorbente de materia orgánica y de un par de tintes

dispersos (Rojo Disperso 60 y Azul Disperso 60) gracias a sus propiedades adsorptivas y sus posibilidades de reutilización tras lavado alcalino. Se comparó su actividad frente al empleo de carbón activo granulado comprobándose la mayor eficacia en la eliminación de materia orgánica y color del fango biológico frente al carbón activo.

Existe una aplicación industrial desarrollada a través de BIO-WISE, un programa del Reino Unido cuyo objetivo es la promoción de nuevas soluciones biotecnológicas. Este programa ha desarrollado en Irlanda del Norte un proyecto en el que se ha construido una planta piloto que usa una nueva tecnología de bio-adsorción. El proceso usa células de *Shewanella putrefaciens* que crecen sobre carbón activo que funciona como material soporte. El carbón activo adsorbe los tintes para luego las bacterias los metabolizan. De este sistema se desprende una patente (GB Patent WO0242228).

- Vía anaerobia

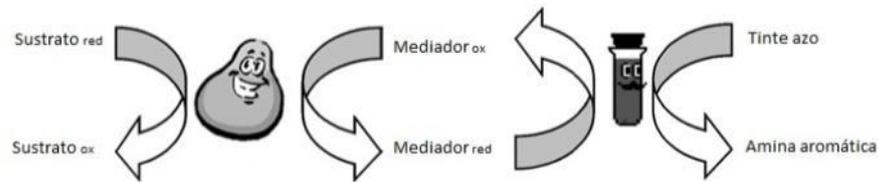
A través de la investigación desarrollada con los años surge la percepción de que la mayoría de los tintes son recalcitrantes frente al tratamiento biológico aerobio, pero pueden ser degradadas bajo condiciones anaerobias (Brown, Laboureur 1983a), (Carliell, Barclay et al. 1995) y (Donlon, Razo-Flores et al. 1997), (Nigam, Mullan et al. 1996) y (Van, Lettinga et al. 2000).

Las investigaciones basadas en el tratamiento anaerobio para la decolorización de efluentes con tintes azoicos comenzaron en la década de los '70. Del resultado de estas investigaciones se concluyen varias ideas importantes con respecto a la aplicación de este tipo de tratamiento a los efluentes con tintes azoicos:

1. Un aspecto importante de la fragmentación mediante reducción de estos compuestos es que los microorganismos anaerobios necesitan electrones para realizar este proceso y que éstos son obtenidos de cosustratos (Haug *et al.* 1991)
2. Aparte de la existencia necesaria de estos cosustratos es necesario el control de otros parámetros como la temperatura, el pH o la cantidad de sales. La estabilización del pH es básica para un tratamiento biológico pero la aplicación de ácidos minerales para lograr este objetivo introduce salinidad en el efluente. Un par de opciones para salvar este problema sería la adición de ácido acético para regular el pH, que supondría carga orgánica (no es problema para un sistema anaerobio) pero no añade salinidad o el control del pH mediante adición de dióxido de carbono. Otra opción podría ser el establecimiento de un tanque de regulación y homogeneización en el que se mezclen distintos efluentes del proceso de producción con distintos pH y así lograr una mayor estabilidad del pH en la entrada al tratamiento biológico.

En cuanto al efecto inhibitor producido por la salinidad básicamente se debe a la existencia de cationes y entre ellos al sodio. (de Baere *et al.* 1984) reportan descensos en la producción de biogás en el tratamiento anaerobio del 65% con concentraciones de sodio de $35 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

3. Según (Van *et al.* 2000) la tasa de reducción de los tintes azoicos depende del tipo de cosustrato empleado, aparte también de la propia estructura del tinte. Como cosustratos empleados en distintas investigaciones destacan: glucosa, agua residual urbana, almidón, glicerol y lactosa, entre otros.
4. Existen otro tipo de compuestos, llamados, mediadores, que se encargarían de ayudar en el transporte de los electrones que aumentan la tasa de degradación de estos tintes (Van *et al.* 2000)



Adaptado de (Dos Santos *et al.* 2007)

5. Importancia del potencial redox. Según (Carliell *et al.* 1995) el potencial redox debería encontrarse por debajo de -450 o -500 mV para que la reducción de los tintes azoicos se produzca. No obstante hay otros estudios que aseguran potenciales redox mayores para la degradación de tintes azoicos.
6. Inhibición de las bacterias anaeróbicas por efectos tóxicos. La toxicidad de estos efluentes puede proceder de las características del propio tinte, pero también de otras sustancias como metales pesados, compuestos de azufre y sales. En el caso de los compuestos de azufre el problema ocurre cuando existen altas concentraciones de sulfato con lo que las bacterias sulfato-reductoras compiten con las metanogénicas de forma muy eficiente, reduciéndose así la tasa de generación de CH_4 .
7. Con respecto a la eliminación de nutrientes (N y P) cabe destacar que el tratamiento anaeróbico no es capaz de eliminar compuestos mineralizados como puedan ser el NH_4^+ o el PO_4^{3-} . En tratamientos combinados anóxicos/aerobios es necesario añadir una fuente externa de carbono para que tenga lugar la desnitrificación biológica. Por lo tanto, en efluentes que tengan alta carga de nitrógeno, no parece muy lógico eliminar inicialmente materia

orgánica mediante tratamiento anaeróbico si más tarde se persigue la eliminación de nutrientes por cuanto sería necesaria la adición de una fuente de carbono para lograr este propósito. Por todo esto es muy importante tener en cuenta la relación DQO/N cuando se trata de evaluar la tratabilidad anaerobia de efluentes textiles, por lo que se recomienda minimizar los aditivos en el proceso productivo que añadan nitrógeno o fósforo al efluente industrial bien por eliminación o sustitución de estos productos en el proceso productivo.

Para (Delée *et al.* 1998) el resumen de las ventajas y desventajas del tratamiento anaerobio de efluentes textiles era el siguiente:

Ventajas	Desventajas
✓ Altas cargas de DBO pueden ser tratadas de forma económica y eficiente	✓ La eliminación de DBO puede resultar insuficiente
✓ Los tintes pueden ser decolorizados a través de reducción	✓ Los tintes y otros compuestos refractarios pueden no ser mineralizados
✓ Los metales pesados son retenidos mediante reducción de sulfatos	✓ Nutrientes (N y P) no son eliminados
✓ No se crean problemas de espumas con los surfactantes	✓ Los sulfatos pueden dar lugar a sulfuros
✓ Las Tª altas de estos efluentes son favorables al proceso	
✓ Altos pH pueden ser controlados	

Aunque la reducción anaeróbica puede ser llevada a cabo por diversos microorganismos, no existe una cepa que pueda llevar a cabo la decolorización de un amplio rango de tintes azoicos, por lo que el empleo de una única enzima o cepa para el tratamiento de efluentes textiles no tiene mucho sentido (Laszlo 2000), por lo que el empleo de cultivos mixtos como pueda ser el fango anaeróbico granular podría tratarse de una alternativa más lógica en estos casos.

Aunque no se conocen en profundidad los aspectos de la reducción anaeróbica de compuestos azoicos, el empleo de reactores de alta carga anaeróbicos han resultado rentables para su empleo en la reducción de tintes azoicos (Cervantes *et al.* 2001), (dos Santos *et al.* 2006).

En 2005 se publicó una revisión bibliográfica importante sobre reactores usados en tratamiento a escala laboratorio para eliminación de color en efluentes textiles (Van Der Zee & Villaverde 2005).

Algunas de las experiencias con este tipo de reactores anaeróbicos han sido estudiadas por los siguientes autores:

Tabla 11. Resumen investigaciones llevadas a cabo empleando reactores anaerobios.

Reactor	Tinte/Agua residual	pH	Tª (°C)	TRH	Cosustrato	Eficacia	Referencia
Semicontinuo	Indigo: CI Azul 1 Azul Reactivo H3R Rojo Reactivo HE 7B	7,0-7,2	24-28	5 / 10 d	Almidón	90% DQO 92% Color	(Manu & Chaudhari 2003)
Batch	Amarillo Levafix E-3GA Rojo Levafix ERN Azul Levafix EBNA Amarillo Remazol RR Rojo Remazol RR Negro Remazol B	6,6-7,2	37	4-5 d	Acetato	40 % DQO 30-70% Color	(Georgiou <i>et al.</i> 2004)
UAFB		9,6-12,5	30	9,6-23,76 h	Almidón (500 mg/L)	84% DQO 90% Color	(Sandhya & Swaminathan 2006)
EGSB	8% municipal/ 90% tintado y estampado/ 2% otra industria	-	-	15 h	-	35% DQO	(Wang <i>et al.</i> 2007)

Reactor	Tinte/Agua residual	pH	Tª (°C)	TRH	Cosustrato	Eficacia	Referencia
FBR con carbón activo como material soporte	Efluente Textil	7,8	35	4, 8 y 12h	Glucosa (600 mg/L)	98%DQO _s 65% Color	(Haroun & Idris 2009)
UASB + lecho carbón activo	Tinte Azo Rojo 272	5	28	3,4 h	Dextrosa (500 /1000 mg/L)	55 % DQO 98% Color	(Gonzalez-Gutierrez & Escamilla-Silva 2009)
UASB	Rojo Ácido 131 Azul Ácido 204 Amarillo Ácido 79	8,3-8,55	35±3	24 h	Glucosa (1000/2000/3000 mg/L)	71%-94% Color	(Wijetunga et al. 2010)

UAFB - Reactor de columna híbrido de lecho fijo y flujo ascendente

EGSB - Reactor de lecho expandido granular

FBR - Reactor de lecho fluidizado

UASB - Reactor anaeróbico de lecho de fango de flujo ascendente

○ Vía combinada anaerobia-aerobia

El color procedente de los tintes azoicos es sensible a la degradación mediante oxidación/reducción y por microorganismos anaerobios como se ha descrito previamente. Los tintes azoicos suponen aproximadamente dos tercios del catálogo de tintes industriales.

Las aminas aromáticas resultado de esta primera degradación anaeróbica son resistentes a una degradación subsecuente anaerobia, son mutagénicas pero pueden ser mineralizadas bajo condiciones aerobias, como han reportado varios autores (Kudlich, Keck et al. 1997) y (Stolz, Nortemann et al. 1992). Este tratamiento se encuentra en diferentes configuraciones: tanques anaerobio y aerobio independientes (Zitomer, Speece 1993) o dentro de un mismo reactor, sistema integrado anaeróbico-aeróbico (Field, Stams et al. 1995), basados en el hecho de que biomasa aerobia y anaerobia pueden coexistir en un sistema biopelícula.

A partir de estudios que han implementado la primera configuración, tanques **aerobio y anaerobio independientes**, se ha comprobado que puede conseguir la eliminación de color y DQO en la primera parte anaerobia al tiempo que se favorece la biodegradabilidad de los tintes en el subsiguiente proceso aerobio. De la misma manera, estos mismos estudios informan de una eliminación de color y DQO notable, pero en la mayoría de los casos no aseveran la completa biodegradación de los tintes.

La segunda configuración, **sistema anaerobio y aerobio integrados** en un mismo reactor se basa en el hecho de que microorganismos anaerobios y aerobios pueden coexistir en el seno de una biopelícula. Aportando oxígeno al sistema se crea un ecosistema bacteriano en el que coexisten bacterias anaerobias y aerobias conjuntamente aunque ordenadas dentro del espesor de la biopelícula.

Desde la década de los '90, varios trabajos de investigación científica se han publicado relativos al tratamiento combinado, secuencial o integrado, anaeróbico-aerobio, de aguas residuales con contenido de tintes azoicos. En un trabajo publicado por (Van & Villaverde 2005) aparece una extensa revisión de los reactores utilizados en distintas investigaciones para el tratamiento anaeróbico-aerobio de efluentes con tintes azoicos.

En la *Tabla 12* se resumen algunas de las investigaciones más recientes encontradas relativas al empleo de tratamientos secuenciales anaerobio/aerobio.

Tabla 12. Resumen investigaciones en las que se ha empleado tratamiento secuencial anaerobio/aerobio.

Reactor	Tinte	pH	Tª (°C)	Eficacia	TRH	Referencia
UASB/ITD +Aerobico	Agua residual sintética Rojo Procion H-E7B	7,9-8,9	35	Global: 57% DQO 68% Color	2,8 (ITD) 2 (UASB) 1,8 (Aeróbico)	(O'Neill <i>et al.</i> 1999)
SBR	Agua residual sintética Negro Remazol B	9,38	37±1	Global: 66% COT 94% Color	2,6 d (Global)	(Shaw <i>et al.</i> 2002)
UASB + CSTR	Agua residual textil suplementada con Glucosa y Negro Reactivo 5, Rojo Directo 28, Negro Directo 38, Marrón Directo 2 y Amarillo Directo 12	7	¿?	Anaeróbico: 9-51% DQO 46-55% Color Global: 40-85% DQO 39-81% Color	30 h (UASB) 4,5 (CSTR) 5,75 d (Global)	(Isik & Sponza 2004)
SAPCR+ Fango Activo	Agua residual textil suplementada con Glucosa, urea y KH ₂ PO ₄	9,12-9,6	35-42	Anaeróbico: 30-70% DQO 60-90% Color para TRH =48 h 90% DQO	12-72 h (SAPCR) 10 h (Aeróbico) 22-82 h (Global)	(Kapdan & Alparslan 2005)
SBR + MBR aeróbico	Agua residual sintética Negro Reactivo (RB5)	¿?	20	Anaerobio: 92% DQO 74% Color Aerobio: 5% DQO 9% Color	48 h (SBR) 24 h (MBR)	(You & Teng 2009)

UASB - Reactor anaeróbico de lecho de fangos de flujo ascendente

ITD - Digestor tubular inclinado

SBR - Reactor secuencial batch (Anaerobio-Aerobio)

MBR - Reactor aeróbico de membranas

CSTR - Reactor aeróbico de agitación continua

SAPCR - Reactor anaeróbico de columna empaquetada

A escala real existen experiencias de Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) que emplean tratamientos biológicos con zonas anaerobias, como por ejemplo la EDAR Seveso, Italia, que recibe un caudal medio de 1300 m³/h de agua residual urbana (20%) y textil (80%). El tratamiento empleado inicialmente consistía en un proceso biológico con eliminación de nitrógeno mediante la configuración Ludzack-Ettinger modificado. La planta fue sobrecargada, provocando que la nitrificación no llegara a producirse. Se modificó entonces el diagrama de flujo de la planta sustituyendo el reactor anóxico de predesnitrificación por una cámara anaerobia, al detener la recirculación interna, dando lugar al esquema mostrado en la figura 3. Entre otros parámetros, se evaluó la eficiencia de eliminación de DQO del reactor anaerobio, concluyendo que con un tiempo de retención hidráulico de 45 minutos se obtuvo una reducción del 40% de la DQO afluente (Bortone, Cech et al. 1995).

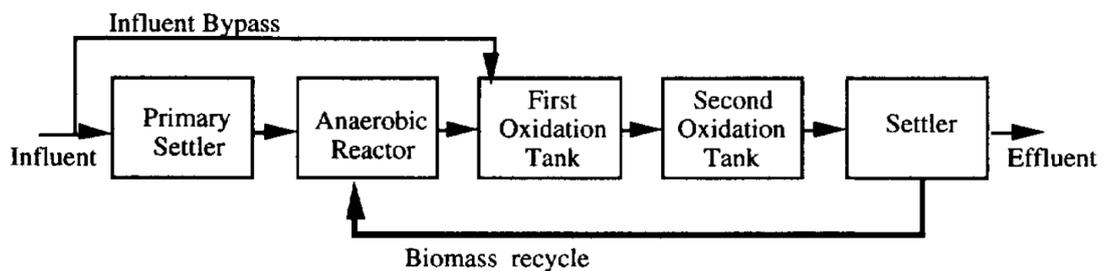


Figura 3. Diagrama de flujo de la EDAR Seveso, Italia (Bortone, Cech et al. 1995)

3. Procesos combinados

Aún así, por sí solo el tratamiento biológico no es suficiente para conseguir calidades aceptables en el efluente. El proceso necesita la incorporación de otros tratamientos físicos, químicos o físico-químicos. Algunos de los procesos físicos comprenden la filtración y separación o la dilución. Estos métodos físicos son utilizados en el tratamiento primario de los efluentes textiles. Algunos de los tratamientos físico-químicos incluyen la adsorción, floculación, ósmosis inversa, intercambio de iones, coagulación mediante adición de reactivos (alúmina, cloruro férrico, sulfato amónico ferroso, óxido de calcio o polímeros naturales) seguido de decantación. Tratamientos químicos son la oxidación, reducción o cloración.

Algunas sustancias como el carbón activado, carbón vegetal, silicato sódico anhidro, minerales, cáscara de arroz, algún tipo de arcilla, bauxita, yeso, etc. se utilizan para la eliminación del color en estos efluentes.

Los tratamientos físico-químicos convencionales, como pueden ser la adsorción con carbón activo o la coagulación también son insuficientes para lograr decolorar el

efluente por sí solos, debido al bajo peso molecular y a la gran solubilidad que presentan algunos de estos compuestos (Arslan, Balcioglu 2001).

Los tratamientos basados en la oxidación avanzada suponen una alternativa a este problema. La oxidación química seguida de eliminación biológica puede reducir la concentración final de sustancias recalcitrantes. Estos tratamientos están basados en la acción del radical hidroxilo (OH^*), el cual puede ser generado en medio acuoso a través de la combinación de varios oxidantes como pueden ser el Ozono, H_2O_2 y la radiación ultravioleta.

3 Mejores Técnicas Disponibles para el tratamiento de aguas residuales de la Industria Textil

Según la (Comisión Europea 2003), dentro del ámbito de la Prevención y Control Integrado de la Contaminación (IPPC), el tratamiento de aguas residuales de la industria textil puede seguir al menos tres diferentes estrategias: tratamiento centralizado en una planta in situ, tratamiento centralizado ex situ en una estación depuradora de aguas residuales urbanas, o tratamiento descentralizado (in situ o ex situ) de corrientes de agua residual industrial segregadas. Cualquiera de estas tres estrategias es una Mejor Técnica Disponible (Best Available Techniques, BAT) si se aplica de manera apropiada al caso real.

En todo caso, los principios generales para la correcta gestión del agua residual consisten en (Comisión Europea 2003):

- Caracterizar las diferentes corrientes de agua residual generadas en el proceso productivo.
- Segregar los efluentes en origen, de acuerdo al tipo y carga de contaminante, antes de ser mezcladas con otras corrientes. Esto asegura que las instalaciones de tratamiento reciban sólo aquellos contaminantes para los que están concebidas, y además permite la implantación de opciones de reutilización o reutilización del efluente.
- Gestionar las corrientes de agua residual con el tratamiento más apropiado en cada caso.
- Evitar en los sistemas de tratamiento biológico la introducción de agua residual con constituyentes que puedan causar un mal funcionamiento de dicho sistema.
- Tratar las corrientes residuales que presenten una fracción no biodegradable relevante mediante técnicas apropiadas antes de o en lugar de un tratamiento biológico.

Para el tratamiento de aguas residuales del proceso de acabado de la industria textil se han determinado como BAT generales las siguientes técnicas (Comisión Europea 2003):

- Tratamiento mediante un sistema de fangos activos de baja carga másica con el prerequisite de que las corrientes concentradas de agua residual con contenido no biodegradable hayan sido pretratadas previamente de manera separada.
- Pretratamiento mediante oxidación química de las corrientes segregadas de agua residual concentrada con contenido no biodegradable.

Para tintes azo-derivados, un tratamiento anaerobio de los baños de tintado previo a un tratamiento aerobio puede ser efectivo para la eliminación de color (Comisión Europea 2003).

Cuando las corrientes concentradas de agua residual con contenido no biodegradable no pueden ser tratadas de manera separada pueden resultar necesarios tratamientos físico-químicos adicionales para alcanzar un rendimiento global similar. Estos procesos adicionales pueden ser tratamientos terciarios a continuación del tratamiento biológico, tratamiento biológico-físico-químico combinado, u ozonización de los compuestos recalcitrantes previamente al proceso biológico (Comisión Europea 2003).

Desarrollo: Estudio de tratabilidad del efluente y alternativas de tratamiento.

1 Definición de la situación de partida: depuración de las aguas residuales en TS

Antes de comenzar con el estudio de la caracterización de las aguas residuales industriales fue necesario recopilar toda la información de partida referente a la empresa Textil Santanderina. Esta información llamada “foto 0” refleja los gastos actuales ocasionados en la depuración de las aguas residuales para poder proponer mejoras.

En este apartado se detallan los datos aportados por la empresa Textil Santanderina sobre consumos de agua en procesos unitarios de fabricación, así como consumos de reactivos, canon de vertidos, gastos originados por la gestión de fangos y demás gastos originados en la gestión global del efluente de la ETARI de la industria.

1.1 Caracterización del agua residual industrial: efluente final del proceso textil afluente a la ETARI

Para comprender cuales eran las condiciones del agua a la entrada del proceso de depuración, por parte del Grupo GIA se realizó una caracterización de las aguas residuales recogidas en días alternos mediante un automuestreador de la marca SIGMA modelo 900 MAX y con una muestra compuesta de 24 horas. Esta caracterización se llevó a cabo en el pozo de bombeo, situado a la entrada de la ETARI.

Tabla 13. Valores analizados en el pozo de bombeo

Parámetro		Uds.	Muestras								MEDIA
			1	2	3	4	5	6	7	8	
DQO	<i>total</i>	mg/l	6817	1632	2345	3039	6419	2351	3922	2199	3590
	<i>disuelta</i>	mg/l	1705	508	2167	168	3689	2264	1890	1874	1783
DBO ₅		mg/l	313	140	260	240	20	460	400	50	235
SS totales		mg/l	6516	542	2739	3408	6442	1126	2538	8976	4036
SS volátiles		mg/l	1903	216	755	1050	1890	338	730	2018	1113
N total		mg/l	0	36	51	35	59	48	40	50	40
N-NH ₄ ⁺		mg/l	5,45	6,32	6,32	5,03	5,07	1,46	5,01	4,69	4,92
NO ₃ ⁻		mg/l	0	13	15	17	30	23	22	13	17
P total		mg/l	0	4,6	12,7	4,7	35,9	120,7	91	197,7	58,4
COT		mg/l	0	162	538,1	150	886,3	612,3	431,8	0	347,6
COLOR	(455 nm)	ud Pt-Co	780	277	2350	343	127	1620	125	104	716
TURBIDEZ		NTU	7950	417,5	782,5	3410	4290	1080	1990	5520	3180
pH		ud	12,55	12,66	12,42	12,6	12,4	12,56	12,45	12,81	12,56
CONDUCTIVIDAD		S/cm	15120	16740	13060	16330	8840	12580	15230	22400	15037,5

Comparando las Tabla 25 y

Tabla 13 se puede ver la eficacia del tratamiento que se lleva a cabo dentro de la ETARI. Sin embargo, dicho tratamiento genera unos costes bastantes elevados que repercuten en el coste del producto final de la empresa. Además de los costes generados, el tratamiento actual produce un importante impacto ambiental. La ETARI genera grandes volúmenes de fangos químicos que han de llevarse a vertedero, así como un consumo de reactivos que acaban finalmente en el medio ambiente. Luego con este proyecto lo que se pretende es proponer mejoras que reduzcan los impactos ambientales y económicos posibles.

1.2 Descripción de la ETARI

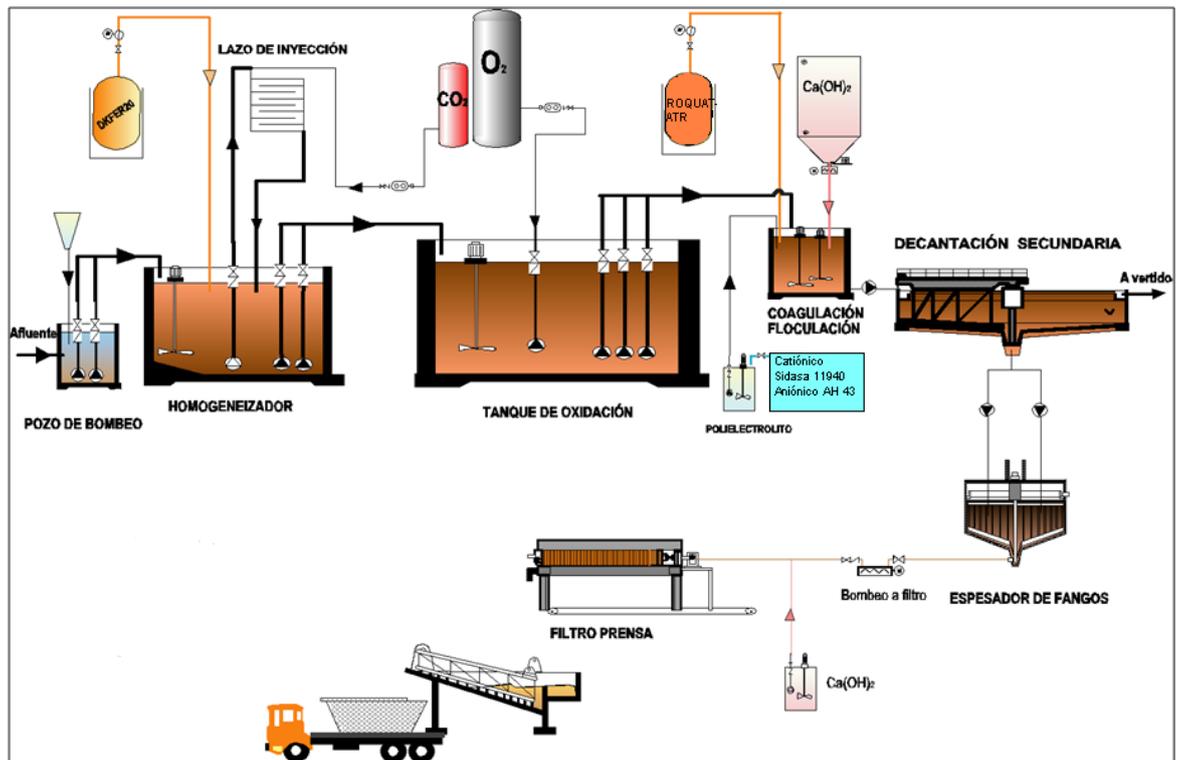


Figura 1. Esquema ETARI de TS

La empresa TS dispone de un sistema de tratamiento de sus aguas residuales que se compone de los siguientes apartados (Figura 1).

- *Desbaste:* El primer desbaste que sufre esta agua se realiza a la salida de la planta de fabricación, después las aguas son conducidas a la ETARI a través de un canal y pasan a través de otra reja que retiene sólidos más pequeños. Ambas se limpian de forma manual. Los residuos que se elimina en este proceso son en su mayoría, trapos, restos de fibras, papeles, restos de cartón y madera, plásticos cuyo destino es el contenedor de fangos que es llevado a vertedero.

- *Bombeo*: El agua pasa a un depósito (Pozo de Bombeo) donde se añade la Urea y donde están situadas las bombas que lo impulsan hasta el Tanque de Homogeneización. Se utilizan dos bombas centrífugas sumergidas que funcionan alternativamente, su control es automático y se arrancan o paran en función del nivel de líquido en el Pozo. El caudal estimado de las bombas es de 150 m³/h cada una.
- *Tamizado*: Antes de su llegada al Tanque de Homogeneización las aguas sufren un tamizado mediante tamiz de placa metálica perforada con agujeros de 5 mm. de diámetro, provisto de mecanismo de limpieza mediante cepillos giratorios. Al igual que en el desbaste, los sólidos retenidos son conducidos a vertedero.
- *Homogeneización – Neutralización*: Se lleva a cabo en un tanque de hormigón armado provisto de agitación mecánica mediante una hélice sumergida o mixer. Para la neutralización del vertido se añade en la actualidad CO₂. Este gas se encuentra almacenado en un tanque exterior y se hace circular a través de un lazo metálico. A este lazo llega, por un lado, agua suministrada por una bomba sumergida en el propio Tanque de Homogeneización y por otro lado CO₂, teniendo lugar así su disolución y la consecuente bajaba del pH. Existen en este tanque sondas de pH para su control. En Este punto también tiene lugar la adición de un reactivo de hierro, DkFer20. Se trata de FeCl₂. Este reactivo se añade para la eliminación de parte del color con el que llega el agua. Existen dos bombas sumergidas que impulsan el agua al siguiente tratamiento.
- *Oxigenación*: A continuación tiene lugar la oxigenación del agua en otro tanque construido para este propósito, el cual posee forma de carrusel. El agua permanece mezclada y en movimiento mediante hélices sumergidas durante un TRH de 40 horas. En este tanque una bomba de inyección suministra oxígeno puro que es almacenado en otro depósito exterior. Tres bombas sumergidas impulsan el agua al siguiente proceso.
- *Coagulación – Floculación*: Este tratamiento es intermitente, ya que el agua es bombeada aquí en función del nivel que exista en el Tanque de Oxigenación. La fase de coagulación se lleva a cabo en un tanque de tamaño pequeño, el cual proporciona un tiempo de estancia de unos 3 minutos. Está provisto de un agitador de turbina que proporciona un elevado gradiente de velocidad al fluido y permite el contacto rápido y homogéneo con los

reactivos. Como coagulante se emplea el reactivo Roquat-ATR. Si el proceso sufre unas condiciones más adversas de color, se le añade el decolorante C-51. Ya que el pH óptimo para la coagulación con este reactivo es aproximadamente 8,1-8,5, se añade cal en función del valor de pH registrado por una sonda que mide de forma continua. (Anteriormente se utilizaba como reactivo de coagulación el DKFer20, disolución de FeCl_2 .) A continuación el agua pasa a un depósito de floculación provisto de un agitador lento de paletas, que durante aproximadamente 11 minutos de tiempo de estancia mueve el líquido para promover el crecimiento de los flóculos formados. En este depósito se le añade el floculante que varía en función de las condiciones de tratamiento. Pueden ser el polielectrolito catiónico Sidasa 11940, o el polielectrolito aniónico AH 43.

- *Decantación:* El agua pasa por gravedad a un decantador circular estático de 18 m. de diámetro y alimentación central, donde la velocidad ascensional no supera los 0.6 m/h. Posee un puente móvil con rasquetas de fondo, que mueven los fangos hacia la arqueta de acumulación de donde son bombeados mediante dos bombas sumergidas al espesador de fangos. El agua clarificada rebosa por los vertederos perimetrales del decantador, de tipo de sierra, para ser vertida a la EDAR de Casar de Periedo.
- *Espesamiento de Fangos:* Los fangos provenientes del decantador son espesados en un tanque cilíndrico – cónico de 9 m. de diámetro y alimentación central que permite un tiempo medio de retención de 2 días. El líquido sobrenadante se conduce a la arqueta de bombeo del agua desde el homogeneizador hacia el tanque de coagulación, con el objetivo de aprovechar su alta alcalinidad y contenido en reactivos no consumidos. El fango espesado es bombeado hacia un depósito de acondicionamiento previo al filtrado.
- *Deshidratación mecánica de Fangos:* Se utiliza un filtro prensa de placas y marcos que funciona por cargas 3.2 ton. de fango acondicionado cada vez a una presión de 6 bar. Se añade cal para acondicionar el fango y dotarlo de mejores características de compresibilidad, a fin de que sea más efectiva la extracción de agua y que el residuo final generado sea mínimo. El fango deshidratado es transportado a vertedero. El agua resultante de la filtración se conduce hacia la arqueta de bombeo del homogeneizador al tanque de coagulación.

Todo este tratamiento es realizado para poder cumplir así con la normativa que rige a esta industria. La industria Textil Santanderina S.A. está regulada por la Legislación vigente, aplicable al vertido de la empresa TEXTIL SANTANDERINA, S.A.,

expresada en la Autorización Ambiental Integrada para el conjunto de instalaciones que conforman el proyecto instalación para la fabricación de tejidos e hilados textiles con unas capacidades de producción y tratamiento de hilatura 20 t/día, tejeduría 20 t/día y tintorería 72 t/día de tejido y 3,3 t/día de hilo.

1.3 Análisis de los consumos de agua primaria y de operación de la ETARI

Los datos de consumo fueron aportados por la misma empresa Textil Santanderina S.A. de Cabezón de la Sal. En ellos se detallan los gastos anuales con referencia al año 2010 y luego un consumo específico por m³ de agua tratada.

- **CONSUMOS DE AGUA**

Toda el agua que consume la TS en producción se recoge de 3 puntos diferentes de agua natural. El primer punto es el manantial La Calderona, de éste se toma el agua natural para los procesos de producción sin tratamiento. Los otros dos puntos son el pozo 1 y el pozo 2 de los que se extrae el agua para realizarle un tratamiento previo necesario para determinados procesos como son los que se realizan en el Küster y en las máquinas de tintura como Pad-Dry, Thermex, Pad Batch, cocina de tintes, Estampadora y tintura de ovillos. El tratamiento que se lleva a cabo en el agua bruta de los pozos es filtración para eliminar los sólidos que pueda contener y posteriormente intercambio aniónico mediante resinas que eliminan las sales del agua evitando así incrustaciones, peor eficacia del tratamiento, etc. Con esta depuración podemos utilizar el agua en procesos de refrigeración. El agua tratada es posteriormente almacenada en tanques como se muestra en la Figura 2.

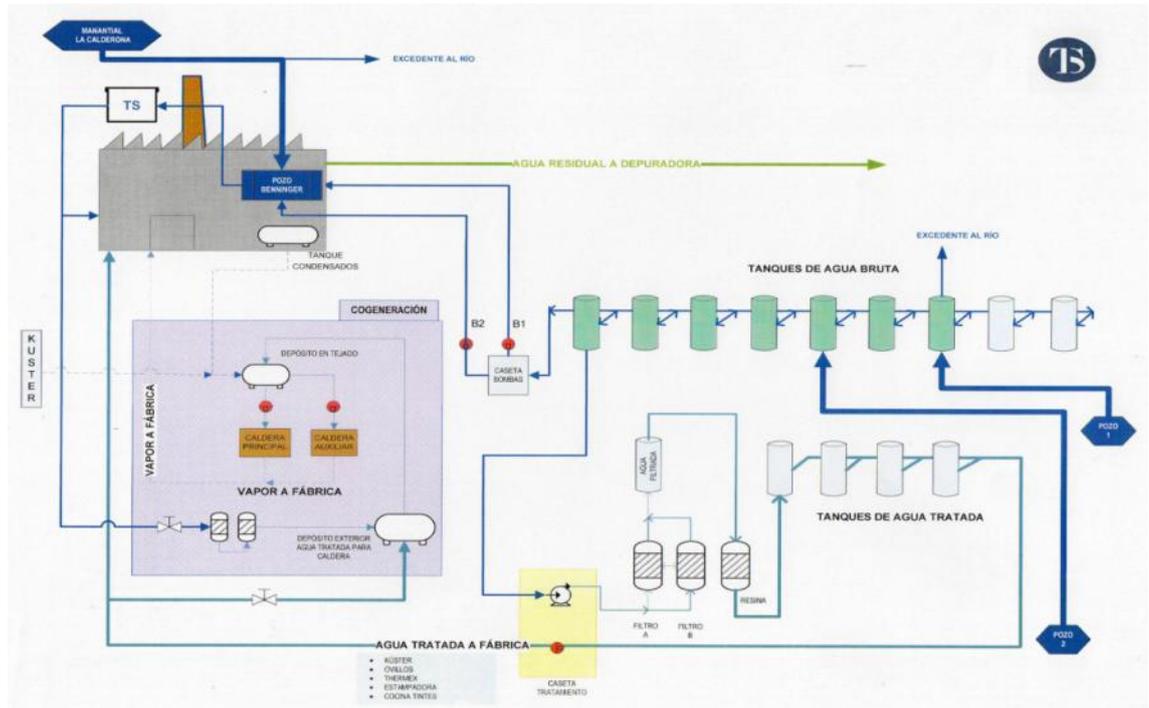


Figura 2. Entrada de agua a fábrica

Otro aporte de agua que llega a la fábrica es para el uso sanitario y este es obtenido de la empresa Aqualia. Los consumos obtenidos de las diferentes aportaciones se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14. Consumos de agua en 2008

Puntos de Captación	Consumo diario (m ³ /d)	Consumo anual (m ³ /año)
Calderona	630,7	189.216
Pozo 1 y 2	3042,8	912.835
Aqualia	41,7	12.520
Total	3715,2	1.114.571

Este consumo se suele expresar en función de la producción obtenida. En el último año los datos de tela fabricada en TS se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15. Cantidad de tela fabricada en 2008

Tela anual	cantidad	uds.
metros fabricados	18.541.439	m
Peso tejido	0,43	kg/m
peso tejido fabricado	7.972.818,7	kg

Uniendo ambos datos obtenemos el consumo de agua por tela fabricada, que en este caso es alrededor de 140 l/kg de tela.

Un buen porcentaje de agua se pierde por evaporación como se muestra en la Tabla 16.

Tabla 16. Caudales de los diferentes procesos año 2008

PROCESO	ENTRADA AGUA (m ³)	VERTIDO (m ³)	EVAPORACIÓN (m ³)	% evaporación
global	932.650	862.470	70.180	8

Como se decidió no segregar para posible reutilización directa en los procesos productivos, el consumo de agua no va a cambiar con las propuestas que se hagan de mejora del tratamiento del vertido final.

• CONSUMO PRODUCTOS QUÍMICOS

Entre los consumos referentes a la depuradora se puede destacar los productos químicos.

Como se ha mencionado en la descripción de la ETARI, en cada etapa del proceso se utilizan diferentes reactivos como el anhídrido carbónica y el cloruro ferroso en el homogenizador, la cal en el filtro banda, el oxígeno en el tanque de oxigenación y productos específicos como el coagulante Roquat-ATR, C-51 y los polielectrolitos en la coagulación floculación.

Se detalla en la Tabla 17, el gasto real según el producto químico utilizado y el proveedor y los gastos anuales ocasionados en el 2010, obteniendo finalmente un consumo total de aproximadamente 700.000 €.

Tabla 17. Gasto económico en productos químicos 2010

Nombre producto	Producto	Proveedor	TOTAL
Gesifloc R14	Cloruro Ferroso	GESITMA, S.L.	209.965,4
DK FER-20		Acideka, S. A.	
Hidróxido Cálculo	Hidróxido Cálculo	Calera de Alzo, S. L.	95.066,6
Anhídrido carbónico líquido tanque	CO ₂	Praxair España, S.L.	226.958,3
Cuota criogénica CO ₂		Praxair España, S.L.	
Oxígeno líquido medicinal	O ₂	Praxair España, S.L.	120.105,3
Cuota criogénica O ₂		Praxair España, S.L.	
Cuota de descarga		Praxair España, S.L.	
Emisión y envío de factura		Praxair España, S.L.	
Chemifloc AH/43	Polielectrolitos	Chemipol, S.A.	5.100
Ferrocryl 8721		Bk Giulini GmbH Sucursal España	
Chemifloc CH-50		Chemipol, S.A.	
Sifloc Lift 11940		Sidas	
Urea Técnica (c)	Urea	Comercial Farmacéutica Castellana, S. A	3863,8
Sifloc C-51 (s)	C-51 (decolorante)	Sidas	29.928
Tefloc C-51		Tesis, S. L.	
Sifloc AF 220 (s)	AF-220	Sidas	3.060

Tefloc AF-220		Tesis, S. L.	
Sifloc Lift Polvo		Sidasa	4.900
Forensic	Desincrustante	Soluciones Técnicas NCH Española S.L.	2.555,6
Extra (desincrustante oxido -cal)		Tesis, S. L.	
Hidrosulfito Sódico Conc. (B)	Hidrosulfito Sódico	Color Center, S. A.	762
Ac. Clorhídrico 35 %	Ácido Clorhídrico	Comercial Farmacéutica Castellana, S. A	962,2
Contenedor vacio		Comercial Farmacéutica Castellana, S. A	
Acido Clorhídrico 35%		Acideka, S. A.	
			703.226,9
descuentos			-11.682,4
			691.544,5

A continuación en la Tabla 18 se muestran los precios unitarios de los productos más utilizados.

Tabla 18. Costes unitarios productos químicos más utilizados 2010

Producto	Precio	Unidades
Cal	76,59	€/t
Cloruro Ferroso	71	€/t
CO ₂	186,5	€/t
O ₂	161	€/t
Roquat-ATR	2,25	€/litro
C 51	1,59	€/litro

Además, los gases conllevan unos costes añadidos de alquiler de tanque y de descarga que corresponden a un total de aproximadamente 20.000€ anuales.

En la tabla siguiente se muestra la cantidad total utilizada de los productos más importantes para el año 2010 y la cantidad utilizada por m³ de agua depurada.

Tabla 19. Cantidad de productos químico por m³ de agua depurada 2010

Producto Químico	Cantidad anual	Euros	cantidad/m ³ agua depurada
ATR (L)	0	0	0 l/m ³
C51 (L)	18000		0,0235 l/m ³
Sifloc 11940 (L)			0,05 l/m ³
O ₂ (ton)	640,9	97957,14	0,8 kg/m ³
CO ₂ (ton)	1172,3	190715,9	1,45 kg/m ³
Cloruro Ferroso (ton)	2693,5	107730,49	3,28 kg/m ³
Cal (ton)	1233,88	77928,48	1,5 kg/m ³

Para poder tener una apreciación del cambio surgido en los reactivos de la coagulación floculación, se muestra la siguiente tabla (Tabla 20) con los datos actualizados para el año 2011. Se observa que al introducir el coagulante Roquat-ATR, la cantidad de cloruro ferroso por m³ de agua depurada ha disminuido.

Tabla 20. Cantidad de producto químico por m³ de agua depurada 2011

Producto Químico	Cantidad anual	Euros	cantidad/m ³ agua depurada
ATR (L)	20086	45188,65	0,0301 l/m ³
C51 (L)	8800	13992	0,015 l/m ³
Sifloc 11940 (L)			3,6 l/m ³
O ₂ (ton)	643,06	97957,14	0,95 kg/m ³
CO ₂ (ton)	1179,24	190715,9	1,79 kg/m ³
Cloruro Ferroso (ton)	1498,88	107730,49	2,26 kg/m ³
Cal (ton)	806,64	77928,48	1,24 kg/m ³

El coagulante Roquat-ATR se comenzó a utilizar a partir de febrero del 2011 en la coagulación-floculación (observándose desde los primeros meses un ahorro de aprox. 10.000 €/mes). Por lo tanto, la cantidad de Cloruro Ferroso se ha visto disminuida en gran medida, aunque no eliminada ya que se utiliza también en el tanque homogenizador. El único inconveniente del cambio de reactivo ha sido la necesidad de mayor dosificación de floculante al sistema.

- **GASTOS DE CANON DE VERTIDO**

Otros gastos son los que se producen por la normativa que impone un canon por realizar vertido al río y a la propia planta depuradora de Casar de Periedo. El canon del vertido al río es un coste fijo al mes de 1723 €, mientras que el coste asociado al vertido de agua residual a la planta de Casar de Periedo, se cuantifica por euros por metro cúbico (0,02937 €/m³).

A partir de abril 2011 se dejó de enviar agua residual al río y todo se lleva a la planta depuradora de agua residual urbana de Casar de Periedo.

Tabla 21. Gastos generados del canon de vertido 2010

Producto	TOTAL
Agua depurada (m ³)	802.239
Canon Río	5.168,61
Canon EDAR	23.561,75
	28.730,36

- **COSTES DE GESTIÓN DE FANGOS**

El tratamiento genera también como desecho fangos desecados por los filtros banda. Este fango es necesario depositarlo en vertedero, generando por tanto un gasto de canon por vertido y a la vez un coste de transporte asociado al mismo.

Estos gastos debidos al fango se detallan en la tabla que se muestra a continuación.

Tabla 22. Gastos generados del fango 2010

Proveedor	Producto	TOTAL
MARE	TM fango a vertedero	251.456,71
MARE	Canon vertido del fango	42.386,12
E.BOLADO	Viajes inerte a vertedero	3.329,02
E.BOLADO	Viajes en festivos	59.082,24
		356.254,09

El total del fango generado en el 2010 fue de 6.050 toneladas, mientras que para el 2011 apenas tuvo variación (6.100 toneladas) por un coste de la tonelada de fango de 58,83 €/ton.

En el 2010, como se muestra en la Tabla 23, se produjo 7,5 Kg de fango por m³ de agua depurada; para 2011 el consumo se redujo a 5,69 kg/m³ pero sigue siendo alto. Por ello y para reducir el impacto ambiental del vertido de esos fangos se pretende investigar la viabilidad de procesos que generen menor cantidad de fango.

Tabla 23. Producción específica de fangos

	Cantidad (m ³)	Kg fango/m ³ agua depurada
2010	802.239	7,55
2011	671.974	5.69

- **COSTES ANALÍTICAS**

Para tener controlado el proceso, es necesario realizar una serie de analíticas. Parte de estas analíticas son realizadas por la empresa para una caracterización diaria, pero sin embargo también es necesario llevar a cabo un control más estricto para recoger los valores que se van registrando a la salida de la ETARI. Este último es encargado a una empresa externa que realiza analíticas trimestralmente. Los gastos de analíticas externas supusieron un gasto aproximado de 4.200 € en el 2010, mientras que los gastos de las analíticas que se realizaron en la propia ETARI (test de hierro, material de vidrio, etc.) fue en torno a 3.500€. El total del coste de las analíticas para el 2010 fue de 7.700 €.

- **COSTES FINALES**

Finalmente, se recogieron los gastos ocasionados en los diferentes apartados en la Tabla 24 para realizar el cómputo global de la ETARI.

Tabla 24. Resumen de gastos de depuración (datos año 2010)

	€ ANUALES	Porcentaje
PRODUCTOS QUÍMICOS	691.544,43	53,16
FANGO	356.254,09	27,38
CANON RÍO	5.168,61	0,4
CANON EDAR	23.561,75	1,81
MANTENIMIENTO Y RECAMBIOS	66.382,62	5,1
MATERIAL DE SEGURIDAD	662,53	0,05
ANÁLISIS	7.756,45	0,6
VARIOS	2.007,10	0,15
PERSONAL	147.621,60	11,35
	1.300.959,18	100

Teniendo en cuenta los datos aportados, para que el agua residual industrial cumpla con los requerimientos de calidad de vertido a la red de saneamiento, es necesario llevar unos costes asociados como son los 30.000 € anuales de pago del canon del vertido a la EDAR, 350.000 € anuales de costes de transporte y depósito de fangos a vertederos y 700.000 € anuales de reactivos.

Si ponemos la cantidad de agua que se trata frente al coste anual, obtenemos que cada m³ de agua depurada por la ETARI de textil produce un coste a la empresa de 1,62€ anuales.

Observando los porcentajes frente al total de los consumos de cada apartado (Tabla 24) podemos comprobar que el mayor gasto es producido por los reactivos seguido por el fango. Por lo tanto las propuestas de mejora tendrán como objeto la disminución de los productos químicos utilizados y de la cantidad del fango generado.

1.4 Caracterización del efluente final de la ETARI

Cada trimestre en TS se realiza una toma de muestra puntual de la salida de la depuradora en el sitio designado para tal efecto. Esta muestra es analizada por 3 laboratorios diferentes acreditados por ENAC. Los resultados obtenidos en el 2010

son los que se muestran en la Tabla 25 junto a los límites de vertido al sistema general de saneamiento de Cabezón de la Sal y Mazcuerras que se le imponen a la empresa.

Tabla 25. Valores de los diferentes parámetros 2010

PARÁMETRO	Uds.	VALOR LÍMITE AUTORIZADO	nov-10	ago-10	may-10	feb-10
TEMPERATURA (°C)				29,2	29,2	26,2
pH	Uds. pH	5,5-10	7,85	7,91	8,36	7,99
CONDUCTIVIDAD	μS/cm	6000	5050	6010	4,91	6,1
DQO	mg O ₂ /l	500	228	367	182	210
DBO ₅	mg O ₂ /l	250	34	69	24	36
MES (SS)	mg/l	100	37	36	15	37
HIDROCARBUROS TOTALES	mg/l	25	0,24	2	0,7	0,8
AMONIO	mg NH ₄ ⁺ /l	100	6,5	23,2	1,22	1,09
FÓSFORO TOTAL	mg P/l	50	<1,0	2,4	0,8	1,2
SULFUROS TOTALES	mg S ₂ -/l	3	<0,40	<0,050	<0,40	<0,40
CIANUROS	mg CN-/l	3	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
FENOLES TOTALES	mg C ₆ H ₅ OH/l	5	0,027	0,046	<0,020	0,074
MATERIAS INHIBITORIAS (TOXICIDAD)	Equitox	15	<2,0	12	2,5	2,1
AOX	mg Cl/l	2	0,75	2,4	<0,79	<0,9
HIERRO	mg Fe/l	10	3,6	3,9	0,53	0,11
MANGANESO	mg Mn/l	2	0,144	0,132	0,017	0,044
ZINC	mg Zn/l	5	<0,010	0,018	<0,010	<0,010
COLOR	DILUCIONES	INAPRECIABLE EN DILUCIÓN 1/20	n.d. 1/20	n.d. 1/20	n.d. 1/30	

2 Estudio de las necesidades de Pretratamiento

2.1 Introducción

La industria textil utiliza materias primas como hilos y telas que pueden generar algún desecho sólido al pasar por los diferentes procesos. Estos residuos pueden llegar a la depuradora produciendo problemas de obstrucción y de acumulación de sólidos.

Los efluentes del acabado del algodón contienen fibras finas que ocasionan obstrucciones, diversos problemas mecánicos y de contaminación. Por ello, fue necesario realizar un estudio de los sólidos que pudieran contener dichas aguas, para realizar las medidas pertinentes como la colocación de tamices que puedan evitar la llegada de los residuos al tanque biológico.

2.2 Metodología

El estudio consistió en hacer pasar las muestras recogidas por unos tamices de diferente luz de malla. La toma de muestras de agua residual fue recogida del pozo de bombeo mediante muestra compuesta de 24 horas (automuestrador marca Sigma modelo 900 MAX).

Con este procedimiento se pretendía averiguar cuál era la cantidad de materia que quedaba retenida en los tamices y por tanto contenida en el afluente de la ETARI.

En este caso se escogieron los valores de 0,5 mm, 1 mm y 2 mm de luz para los diferentes tamices (Figura 3).



Figura 3. Tamices de 0,5, 1 y 2 mm



Figura 4. Filtración del agua residual industrial a través de los tamices.

En el ensayo se decidió hacer pasar 1 litro de agua residual por todos los tamices en cascada, quedando retenido los sólidos de mayor tamaño en el tamiz superior (2 mm). A continuación se situó el de 1 mm y por último el de 0,5 mm, como se muestra en la Figura 4.

Al final el material retenido se recogió y se deshidrató en la estufa a 105°C para evaluar su peso en seco.

2.3 Resultados

Los resultados obtenidos son los que se muestran en la tabla siguiente.

Tabla 26. Concentración de sólidos en el tamizado

Parámetro		unidades	Media Pozo de bombeo
TAMIZADO	2 mm	mg/l	63,6
	1 mm	mg/l	62,2
	0,5 mm	mg/l	144,9



Figura 5. Sólidos del pozo de bombeo

Actualmente la ETARI dispone de un tamiz de 5 mm. Si se tendría que pasar tratamiento biológico tipo biofiltro, este tamiz no sería barrera suficiente para los sólidos contenidos en el afluente y podría dificultar el tratamiento. Por ello, sería conveniente la colocación de un tamiz de menor luz de malla o bien un tratamiento físico químico anterior al proceso biológico.

3 Tratabilidad físico-química

Una de las técnicas más empleadas para el tratamiento de este tipo de efluentes es la depuración físico-química mediante coagulación-floculación. Antiguamente se utilizaba como tratamiento único pero esto ocasionaba grandes cantidades de sólidos que suponían un alto coste añadido. La coagulación-floculación es un tratamiento que consiste en la separación de la materia sedimentable por adición de reactivos que favorecen la separación sólido-líquido. Mediante este tratamiento se eliminan las partículas coloidales presentes en el efluente que se desestabilizan y precipitan en forma de flóculos quedando retenidas en los fangos.

3.1 Estudios de las características físico-químicas

El impacto ambiental de los efluentes líquidos del proceso de elaboración textil es muy variado, por la gran heterogeneidad de materias primas, reactivos y de métodos de producción.

Los efluentes de esta manufactura suelen ser alcalinos, coloreados y con una DBO_5 comprendida entre los 300 y 1000 mg/l. Los principales contaminantes son: almidones y glucosa, ceras, pectinas, agentes humectantes, auxiliares, sulfuros, sulfitos, ácido acético, detergentes, hipoclorito, agentes reductores y colorantes no biodegradables.

En muchos casos parte de la materia en suspensión puede estar formada por partículas de muy pequeño tamaño ($10^{-6} - 10^{-9}$ m), lo que conforma una suspensión coloidal. Estas suspensiones coloidales suelen ser muy estables, en muchas ocasiones debido a interacciones eléctricas entre las partículas (Salas Colotta, 2003).

Por tanto tienen una velocidad de sedimentación extremadamente lenta, por lo que haría inviable un tratamiento mecánico clásico. Una forma de mejorar la eficacia de todos los sistemas de eliminación de materia en suspensión es la adición de ciertos reactivos químicos que, en primer lugar, desestabilicen la suspensión coloidal (coagulación) y a continuación favorezcan la floculación de las mismas para obtener partículas fácilmente sedimentables. Es una operación que se utiliza a menudo, tanto en el tratamiento de aguas residuales urbanas y potables como en industriales (industria de la alimentación, pasta de papel, textiles, etc.)

Los coagulantes suelen ser productos químicos que en solución aportan carga eléctrica contraria a la del coloide. Habitualmente se utilizan sales con cationes de alta relación carga/masa (Fe^{3+} , Al^{3+}) junto con polielectrolitos orgánicos, cuyo objetivo también debe ser favorecer la floculación.

Para estudiar el efecto del tratamiento físico-químico en el efluente final de la TS, se decidió realizar diferentes muestreos del agua procedente del pozo de bombeo, observar sus características físico – químicas y realizar diferentes ensayos con coagulantes determinados.

3.2 Metodología de muestreos y de ensayos de tratabilidad físico-química

Para poder estudiar la variación de las características del agua vertida se realizaron diferentes muestreos a lo largo del año, los parámetros determinados fueron: pH, temperatura, conductividad, turbidez, sólidos en suspensión (SS), sólidos totales disueltos (STD), sólidos totales volátiles (STV) y color.

Los métodos que se emplearon están basados en los métodos normalizados establecidos por APHA, AWWA y WPCF. En la Tabla 27 se mencionan los métodos utilizados.

Tabla 27. Métodos empleados en la caracterización de las aguas residuales estudiadas

Parámetro	Método	Procedimiento
Temperatura	SM 2550 B	Electrométrico
pH	SM 4500H+ B	Electrométrico
Conductividad	SM 2510	Electrométrico
Color	SM 2120 C	Espectrofotométrico
Turbidez	SM 2130 B	Nefelométrico
Sólidos en suspensión	SM 2540 D	Gravimétrico
Sólidos Totales	SM 2540 B	Gravimétrico
Sólidos Totales Disueltos	SM 2540 C	Gravimétrico
Sólidos Totales Volátiles	SM 2540 E	Gravimétrico
DBO ₅	Oxitop	Test DBO ₅ días
DQO	SM 52520 C	Reflujo cerrado/volumétrico

El agua recogida en la propia industria se sometió a diferentes análisis de tratabilidad para observar su comportamiento frente a diferentes dosis de reactivos.

Se realizaron ensayos de Coagulación –Floculación mediante Jar-Test, utilizando como coagulantes dos productos diferentes:

- DkFer20 (Cloruro Ferroso, FeCl₂) (comercialmente en forma líquida)
- Roquat-ATR (ATR) (comercialmente en forma líquida)

Como floculantes se dispuso utilizar:

- Polielectrolitos catiónico Sidasa 11940 (comercializado en polvo)
- Polielectrolito aniónico AH 43 (comercializado en polvo)

Según las condiciones de funcionamiento de la propia depuradora en ese momento, el polielectrolito que mejor funcionaba con el agua residual de la empresa era el catiónico y con él se realizó el estudio a nivel laboratorio.

El polielectrolito catiónico en dilución 1 g/L y los dos coagulantes (el Roquat-ATR diluido previamente a 1/100 y Cloruro ferroso puro) se sometieron a diferentes dosis y diferentes muestras de agua residual (Tabla 28):

Tabla 28. Número de ensayos y reactivos utilizados

Agua Residual	Ensayos	ATR	FeCl ₂	Polielectrolito
1	1.A	2 ml/l	0 ml/l	100 µl/l
	1.B	5 ml/l	0 ml/l	100 µl/l
	1.C	0 ml/l	1 ml/l	100 µl/l
	1.D	0 ml/l	2 ml/l	100 µl/l
2	2.A	2 ml/l	0 ml/l	100 µl/l
	2.B	4 ml/l	0 ml/l	100 µl/l
	2.C	0 ml/l	1 ml/l	100 µl/l
	2.D	0 ml/l	1,5 ml/l	100 µl/l
3	3.A	1 ml/l	0 ml/l	100 µl/l
	3.B	3 ml/l	0 ml/l	100 µl/l
	3.C	0 ml/l	1 ml/l	100 µl/l
	3.D	0 ml/l	1,2 ml/l	100 µl/l
4	4.A	0 ml/l	0 ml/l	200 µl/l
	4.B	1 ml/l	0 ml/l	200 µl/l
	4.C	2 ml/l	0 ml/l	200 µl/l
	4.D	3 ml/l	0 ml/l	200 µl/l
5	5.A	0 ml/l	0 ml/l	200 µl/l
	5.B	1 ml/l	0 ml/l	200 µl/l
	5.C	1,5 ml/l	0 ml/l	200 µl/l
	5.D	2 ml/l	0 ml/l	200 µl/l
	5.E	3 ml/l	0 ml/l	200 µl/l

En las 3 primeras aguas residuales, se compararon los coagulantes a diferentes dosis y con una misma cantidad de polielectrolito para observar el comportamiento de los mismos con diferentes tipos de aguas (diferentes días). Con los resultados obtenidos se decidió establecer la mejor dosis con el coagulante que mejor resultados obtuvo en los anteriores ensayos. En estos dos últimos ensayos se elevó la cantidad de polielectrolito para aumentar la velocidad de sedimentación realizando flóculos más grandes.

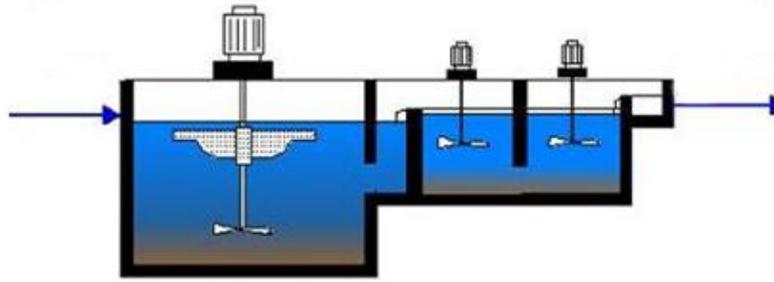


Figura 6. Esquema de Coagulación-Floculación-Sedimentación

Para elegir el nivel de velocidad de mezcla determinada tanto en coagulación como en floculación, se observaron otros casos de estudios en los cuales se utilizaron 200 rpm durante 5 minutos en coagulación, 20 minutos y 20 rpm en floculación y 20 min más para sedimentar (Ciabatti 2009) o (Furlan, 2009) en el cual los valores que utilizaron fueron 175 rpm y 1 minuto y 40 segundos en coagulación, en floculación 15 rpm y 10 min y 60 minutos en sedimentación. Finalmente se eligió los valores de 120 rpm durante 1 minuto en coagulación y 40 rpm durante 15 minutos en floculación (Recomendaciones de Normalización de Ensayos para determinar las dosis de reactivos en el tratamiento de aguas (Asociación Española de Abastecimientos y Saneamiento)). En la actualidad la ETARI de Textil Santanderina funciona durante 5 minutos en coagulación y 12 minutos en floculación.

El protocolo del ensayo seguido en este caso fue el siguiente:

- Se midieron: DQO, SS, pH, Turbidez y color de la muestra a ensayar.
- Se seleccionaron el coagulante y la dosis a emplear según la Tabla 28.
- Se eligieron las velocidades de coagulación, floculación y sedimentación y sus tiempos correspondientes. En nuestro caso se seleccionaron las indicadas anteriormente.
- Se bajó el pH para valores óptimos de coagulantes. En nuestro caso fueron 8,1 – 8,4.
- A medida que transcurría el ensayo se prestó atención en cuál de los casos se formaban coágulos más grandes, precipitaba antes, etc.
- Al final del ensayo se volvió a medir los parámetros siguientes: SS, Turbidez, Color y DQO.
- Por último se realizó el ensayo de sedimentación de Kynch



Figura 7. Ensayo Jar Test



Figura 8. Sistema de agitación del Jar test

3.3 Resultados

Los resultados de los ensayos se muestran a continuación:

- *Agua Residual n° 1:*

Siguiendo el método experimental se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 29. Coagulación-Floculación A.R. nº 1

Ensayo	Coagulante	Dosis	Floculante	pH	Turbidez (NTU)	DQO (mg/l)	SS (mg/l)	Color (Pt-Co)
Valores Iniciales				12	7950	1663	542	780
1.A	ATR	2 ml/l	100 µl/l	8,69	33,5	664,1	115	1410
1.B	ATR	5 ml/l	100 µl/l	9,15	16,7	348,8	104	1070
1.C	Ferroso	1 ml/l	100 µl/l	9,04	14,2	465,8	221	910
1.D	Ferroso	2 ml/l	100 µl/l	9,18	14,5	586,1	205	710

En este primer ensayo no se realizó el ensayo de Kynch.

- **Agua Residual nº 2:**

Siguiendo el método experimental se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 30. Coagulación-Floculación A.R. nº 2

Reactor	Coagulante	Dosis	Floculante	pH	Turbidez (NTU)	DQO (mg/l)	SS (mg/l)	Color (Pt-Co)
Inicial				12	782,5	2345	2632	2350
2.A	ATR	2 ml/l	100 µl/l	7,37	1,43	1308,7	86	150
2.B	ATR	4 ml/l	100 µl/l	7,8	0,93	1334,7	100	171
2.C	Ferroso	1 ml/l	100 µl/l	7,9	106	1347,7	58	2650
2.D	Ferroso	1,5 ml/l	100 µl/l	7,84	94,3	1315,2	78	2300

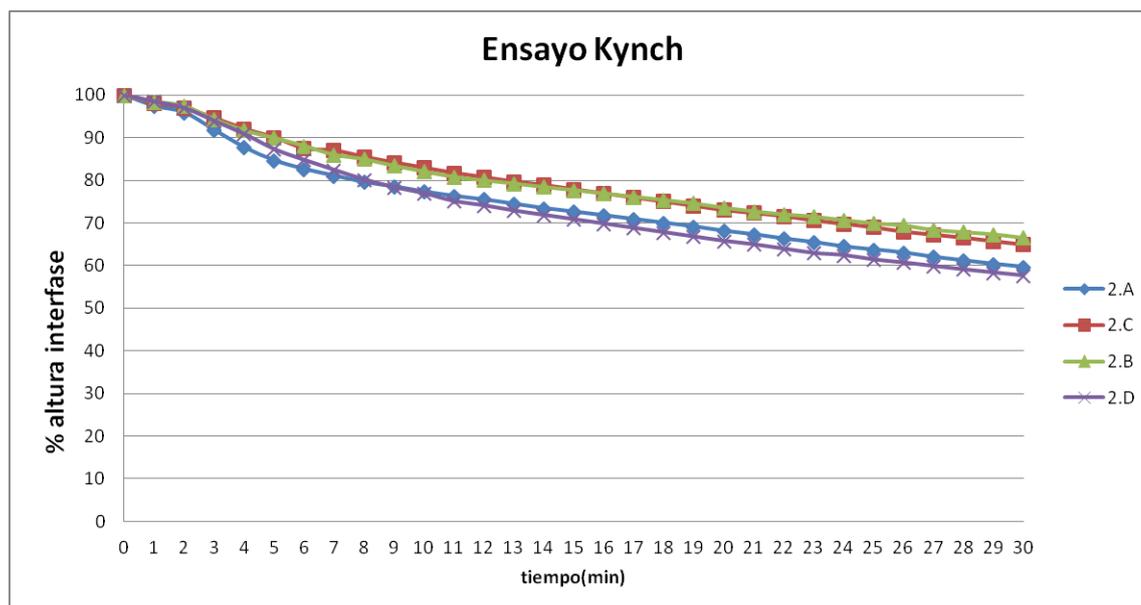


Figura 9. Kynch A.R. nº 2

- **Agua Residual nº 3:**

Siguiendo el método experimental se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 31. Coagulación-Floculación A.R. nº 3

Reactor	Coagulante	Dosis	Floculante	pH	Turbidez (NTU)	DQO (mg/l)	SS (mg/l)	Color (Pt-Co)
Inicial				12,2	4290	6419	2314	127
3.A	ATR	1 ml/l	100 µl/l	8,4	23,6	3131,9	188	416
3.B	ATR	3 ml/l	100 µl/l	8,04	14,7	3343,2	149	292
3.C	Ferroso	1 ml/l	100 µl/l	7,85	26,5	3365,9	87	1125
3.D	Ferroso	1,2 ml/l	100 µl/l	8,4	35,8	3456,9	99	900

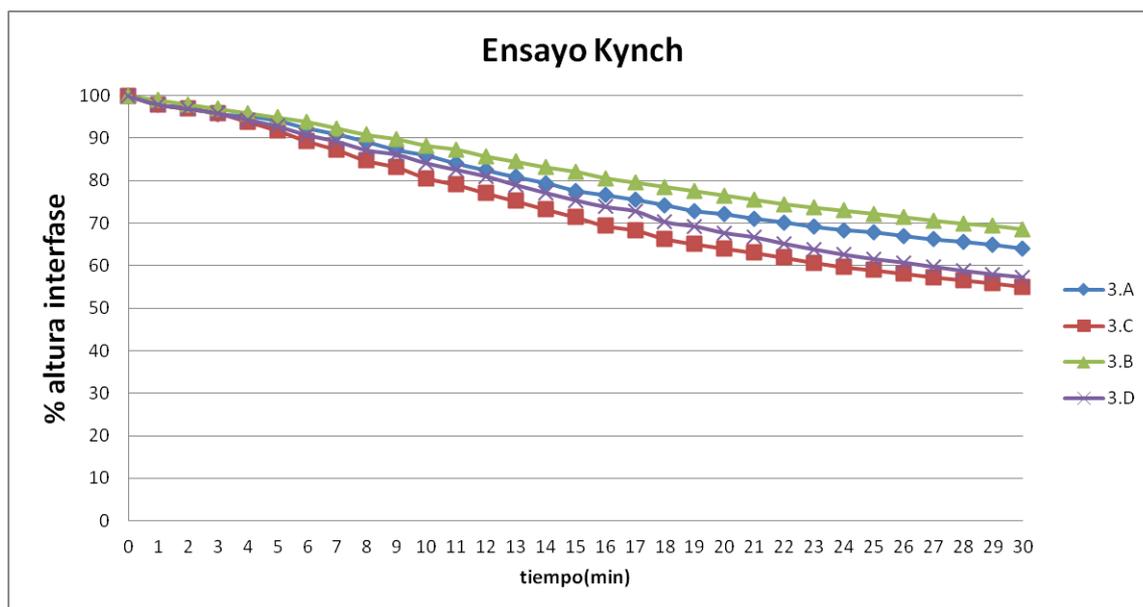


Figura 10. Kynch A.R. nº3

• *Agua Residual nº 4:*

Siguiendo el método experimental se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 32. Coagulación-Floculación A.R. nº 4

Reactor	Coagulante	Dosis	Floculante	pH	Turbidez (NTU)	DQOf (mg/l)	SS (mg/l)	Color (Pt-Co)
Inicial				8*	1474	2351	2028	1620
4.A	ATR	0 ml/l	200 µl/l	8,4	5,35	1922,9	60	630
4.B	ATR	1 ml/l	200 µl/l	8,04	8,92	1825,4	38	650
4.C	ATR	2 ml/l	200 µl/l	8,4	7,77	1467,9	30	830
4.D	ATR	3 ml/l	200 µl/l	8,24	6,87	2345,4	26	830

* Muestra neutralizada con ácido sulfúrico.

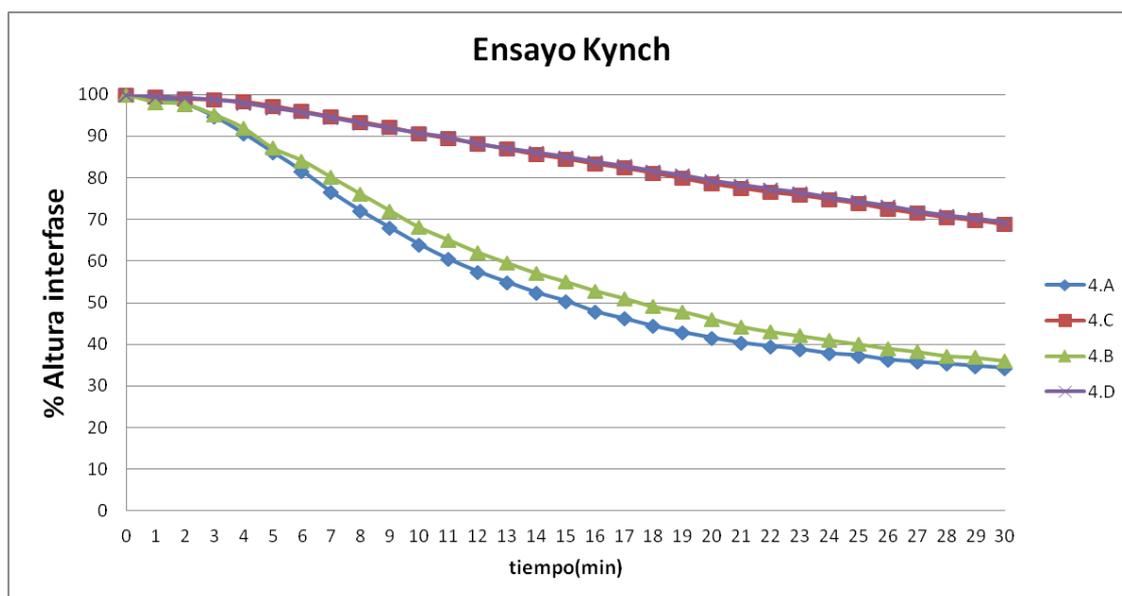


Figura 11. Kynch A.R. nº 4

- *Agua Residual nº 5:*

Siguiendo el método experimental se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 33. Coagulación-Floculación A.R. nº 5

Reactor	Coagulante	Dosis	Floculante	pH	Turbidez (NTU)	DQO (mg/l)	SS (mg/l)	Color (Pt-Co)
Inicial				8,4*	1990	3922	2262	1700
5.A	ATR	0 ml/l	200 µl/l	8,4 3	63,2	1820,0	84	1650
5.B	ATR	1 ml/l	200 µl/l	8,4 4	55,6	2632,5	104	850
5.C	ATR	1,5 ml/l	200 µl/l	8,4 4	50,3	1998,8	80	870
5.D	ATR	2 ml/l	200 µl/l	8,4 5	45,6	1950,0	72	800
5.E	ATR	3 ml/l	200 µl/l	8,4 5	31,5	1868,8	94	630

* Muestra neutralizada con ácido sulfúrico.

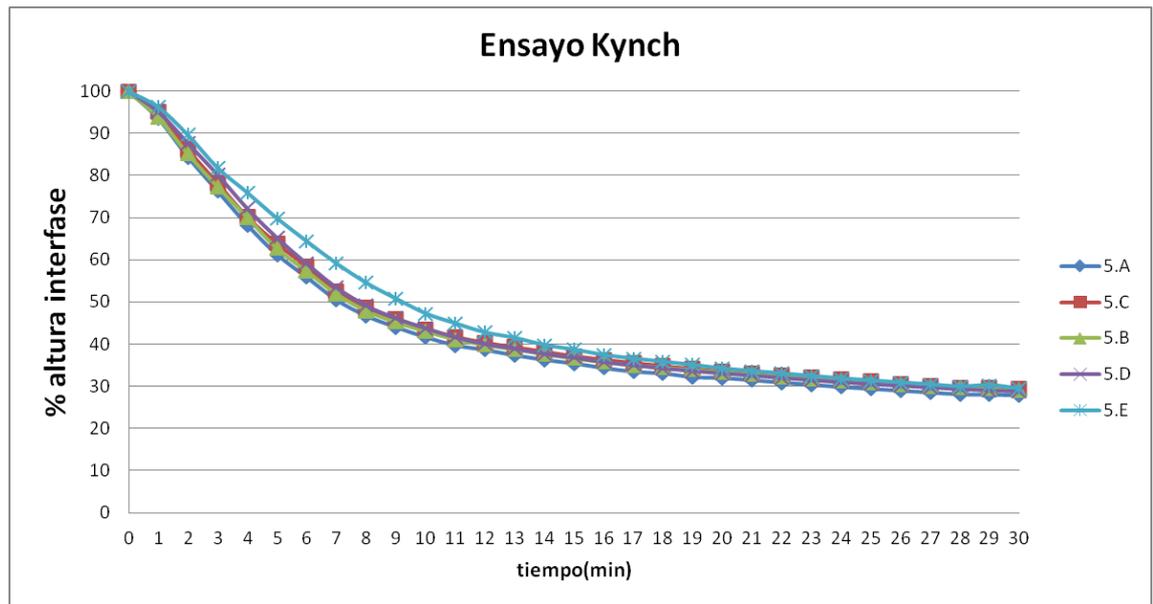


Figura 12. Kynch A.R. nº 5

En las primeras aguas residuales se compararon los reactivos Cloruro ferroso y Roquat-ATR en las dosis utilizadas por la ETARI de Textil Santanderina. Posteriormente, se introdujeron otros valores para intentar mejorar o por lo menos igualar los resultados con menor cantidad de reactivo.

Después de las Aguas residuales nº 1, 2 y 3, se observó que los valores de DQO, turbidez y sobre todo color eran mejores para el caso del coagulante Roquat-ATR que para el cloruro ferroso, obteniendo el cloruro ferroso mejores resultados únicamente en el caso de SS y con una diferencia no muy elevada.

A partir de aquí se realizaron los ensayos en las aguas residuales nº 4 y 5, únicamente con el Roquat-ATR para obtener una dosis adecuada de coagulación, partiendo de valores más bajos. Se observa que a medida que se aumenta la cantidad de coagulante, los sólidos suspendidos disminuyen, al igual que el color, turbidez y la DQO, pero la diferencia entre los distintos valores no es tan acusada.

En los últimos casos se evaluó el comportamiento sin adición de coagulante, neutralizando previamente el afluente, debido a que se observó que al disminuir el pH del propio agua residual con ácido sulfúrico desde el pH inicial (aproximadamente 12) hasta 8 se formaban unos coágulos que hacían que los sólidos suspendidos decantasen más rápidamente que de forma natural. Para todos los parámetros, esta opción no disminuyó la calidad del efluente, exceptuando para el caso del color como era de esperar (más evidente en el ensayo nº 5).

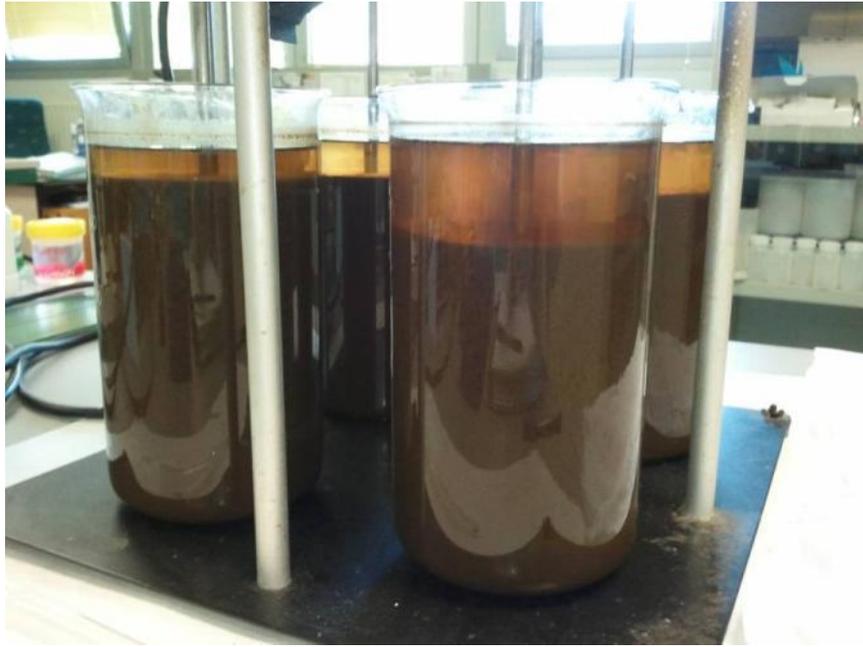


Figura 13. Decantación de los 4 botes en coagulación

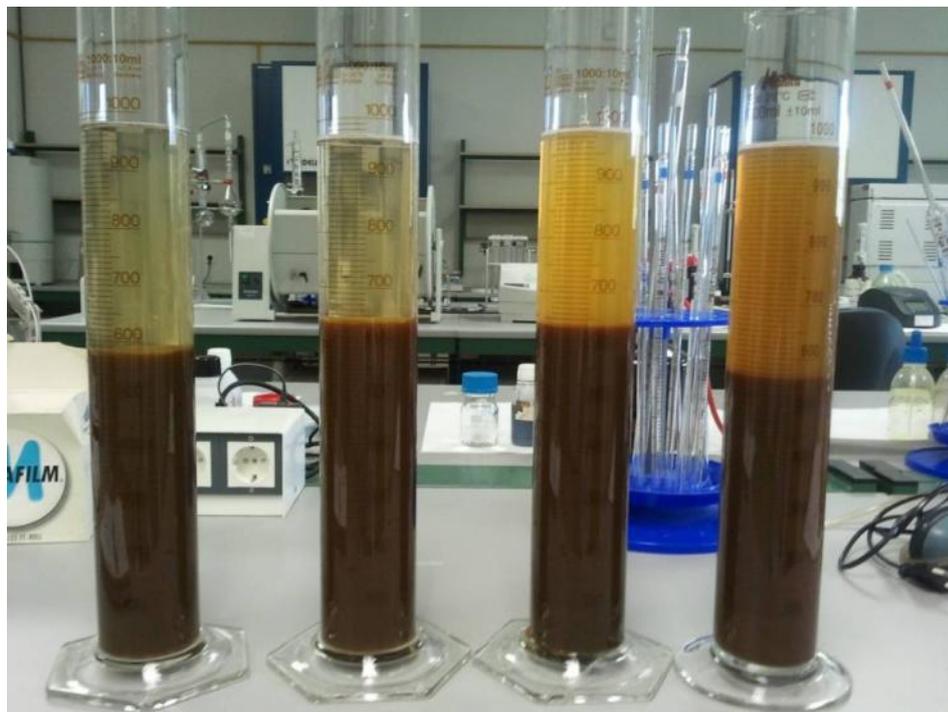


Figura 14. Ensayo de Kynch con 2 vasos de ATR y 2 vasos de Ferroso respectivamente

4 Tratabilidad biológica

La precipitación físico-química convencional como tratamiento único de los efluentes industriales presenta algunos inconvenientes:

- Reducción insuficiente de la materia orgánica disuelta, presentándose valores de DBO_5 tras el tratamiento superiores, en algunos casos, a los permitidos para vertido a la red de alcantarillado.
- No se produce reducción significativa en la concentración de nitrógeno, en sus formas amoniacal o total.
- Gran volumen de lodos generados, con los correspondientes problemas de almacenamiento y costes de gestión que ello supone.
- Elevado consumo de reactivos (coagulantes, álcalis y floculantes) necesarios para lograr la sedimentación.

Estos inconvenientes pueden solucionarse con la aplicación de una depuración biológica, ya que este tipo de depuración permite eliminar la materia orgánica coloidal y disuelta, los compuestos de nitrógeno, el fósforo así como otros contaminantes específicos. En ello interviene una flora de microorganismos (mayoritariamente bacterias, pero también hongos, algas, protozoos y rotíferos) sobre la materia orgánica, de forma que es convertida en gases y sólidos sedimentables fácilmente separable del agua mediante decantación.

De forma general se recomienda la depuración biológica de las aguas residuales cuando la mayor parte de la carga contaminante se encuentra en forma soluble o coloidal y la mayoría de los vertidos textiles poseen esta característica (Crespi and Huertas, 1986).

4.1 Estudio teórico de los procesos biológicos aplicables

Uno de los mayores problemas de la industria textil proviene de los tintes, que son principalmente utilizados para colorar telas sintéticas y naturales. Los colorantes azoicos son la clase más amplia de los colorantes empleados en dicha industria debido a que su síntesis es la más económica. La liberación de los tintes junto con sus productos de degradación en el medio ambiente constituye un grave problema ambiental. Aunque la mayoría de los tintes tienen una baja toxicidad, sus componentes y productos de degradación pueden ser más tóxicos.

Los métodos biológicos son comúnmente considerados como las alternativas de tratamiento más efectivas ya que presentan menores costos de operación y una fácil aplicación. Los procesos biológicos aplicados para la decoloración de efluentes textiles se basan en el tratamiento tanto anaerobio como aerobio. El tratamiento

anaeróbico produce la reducción de las uniones azo del colorante, no ocurre lo mismo con el tratamiento aeróbico que se ha demostrado ineficaz en la mayoría de los casos. Aunque el tratamiento anaerobio elimina el color de los tintes, del proceso de decoloración se derivan aminas aromáticas las cuales no se mineralizan en condiciones anaeróbicas y tienden a acumularse a niveles tóxicos. Luego un simple proceso anaeróbico tiene limitaciones además de una eliminación de demanda química de oxígeno (DQO) baja. Para eliminar los productos de degradación de los tintes de las aguas residuales, se ha estudiado que las condiciones aeróbicas son esenciales ya que muchas aminas aromáticas son fácilmente mineralizadas, así como la eliminación del resto de DQO (Sandhya, 2010).

La combinación de condiciones anaeróbicas y aeróbicas es, por lo tanto, el concepto más conveniente para el tratamiento de aguas residuales de color.

4.2 Ensayos biológicos

En este trabajo se han llevado a cabo tres tipos de experimentos discontinuos, tanto anaerobios como aerobios, del agua residual del tanque homogenizador de la depuradora de la Textil Santanderina. Los ensayos discontinuos no requieren un periodo largo de medición, aunque sí es necesario tener un control de la relación sustrato biomasa (S/X)(Ekama, 1986)(Spanjers and Vanrolleghem, 1995).

El primero de los ensayos realizados consistió en la caracterización del agua residual industrial para conocer su biodegradabilidad, “ensayo respirométrico de caracterización del ARI”. Una vez conocida la fracción biodegradable, se realizó un segundo ensayo en el que se registró el descenso de la DQO por el fango a lo largo del tiempo en condiciones aerobias “Ensayo de degradación de la DQO con el fango”. Por último se llevó a cabo una medición del gas metano producido en condiciones anaerobias a partir de una muestra de agua residual industrial, “Ensayo de producción de metano en condiciones anaerobias”.

4.2.1 Ensayo respirométrico de caracterización del ARI

INTRODUCCIÓN

Se define “Respirometría” como la determinación experimental, junto con la correspondiente interpretación, de la velocidad de consumo biológico de oxígeno bajo condiciones experimentales bien definidas.

La respirometría constituye una técnica muy útil tanto para el modelado y operación de los procesos de fangos activos como para la caracterización del agua a tratar, ya que el consumo de oxígeno está asociado directamente con el crecimiento de la biomasa y con la degradación del sustrato.

Los métodos respirométricos tipo OUR (Oxygen Uptake Rate) proporcionan una medida directa de medición del consumo de oxígeno por los microorganismos en un medio enriquecido de oxígeno bajo condiciones de temperatura y agitación constante. Mediante estas técnicas es posible la determinación de multitud de parámetros relacionados con el proceso de depuración, para una determinada agua residual, tales como: toxicidad, biodegradabilidad o demanda de oxígeno.

La respirometría obtiene información a través de medidas de Tasa de respiración (OUR) expresadas en $\text{mg O}_2/\text{l}\cdot\text{h}$. La tasa de Respiración es la cantidad de oxígeno consumido por los microorganismos por unidad de tiempo y volumen, y está ligada a dos procesos clave: el crecimiento de la biomasa y el consumo de sustrato (Spanjers and Vanrolleghem, 1996).

En este estudio se utilizó la respirometría como herramienta para caracterizar biocinéticamente el ARI, es decir, determinar los componentes con distinta degradabilidad. Numerosos estudios han empleado la respirometría para la caracterización del agua residual (Arslan Alaton et al., 2006; Baban et al., 2004; Ekama, 1986; Hermida Veret and Viñas Sendic, 2002; Kappeler, 1992; Spanjers et al., 1999; Spanjers and Vanrolleghem, 1995), siendo una herramienta común y muy eficaz para evaluar la materia rápida y lentamente biodegradable en aguas residuales domésticas e industriales. En la Figura 15 se puede observar la fragmentación de la DQO.

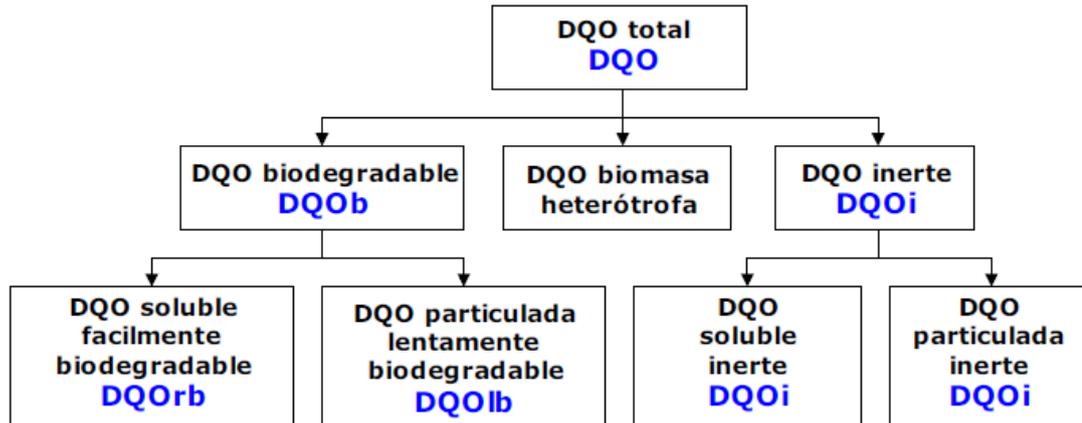


Figura 15. Fragmentación de la DQO

En este método los fangos activos ejercen el papel de reactivo en el procedimiento. Se basa en el consumo de oxígeno por parte de los microorganismos contenidos en los fangos activos cuando degradan un compuesto orgánico, supuesto como única fuente de carbono y energía, a excepción de los propios fangos.

La relación S/X puede condicionar el proceso predominante en un ensayo de respirometría. Los ensayos con relaciones bajas son rápidos, predomina los procesos de catabolismo microbiano y no tiene lugar un crecimiento apreciable de biomasa (Spanjers and Vanrolleghem, 1995) mientras que ensayos con relaciones altas,

aunque la degradación de los sustratos rápidamente biodegradables también se aprecia, tiene lugar un importante crecimiento de biomasa que complica la cuantificación del oxígeno consumido atribuible a la degradación de sustrato.

La Figura 16 ilustra los fenómenos de respiración, crecimiento y respiración endógena de la biomasa.

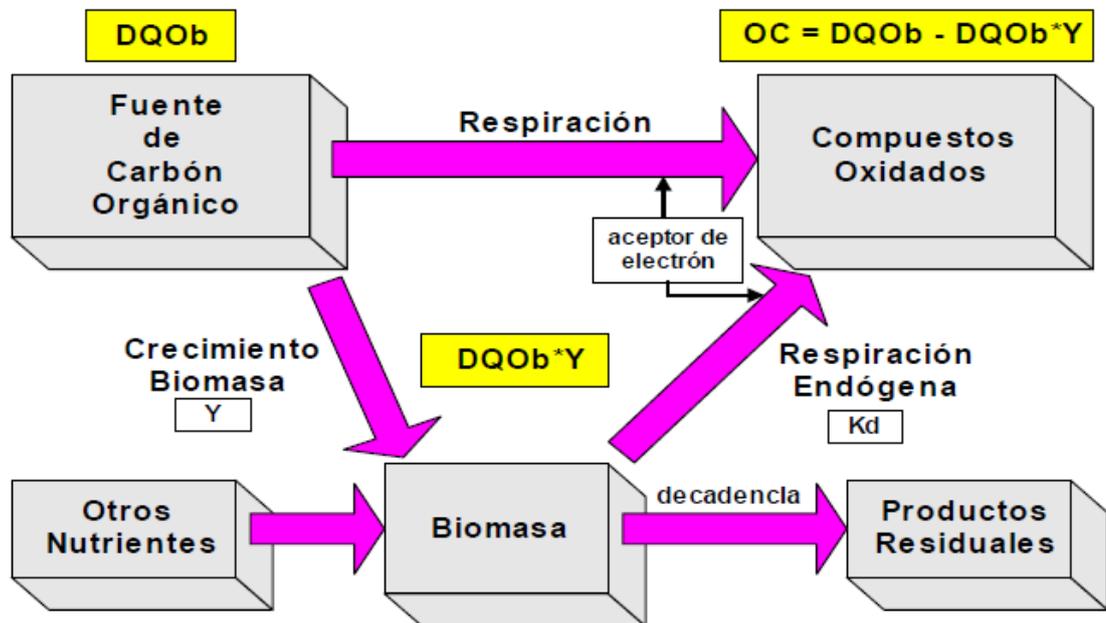


Figura 16. Transformación de la materia carbonosa

El objetivo de este ensayo es obtener la DQO biodegradable del ARI procedente de la industria Textil para poder evaluar si sería posible un tratamiento biológico.

METODOLOGÍA

Los experimentos realizados en este informe se han llevado a cabo en discontinuo. Esto favorece la rapidez del proceso pero hay que tener en cuenta los parámetros como la relación sustrato/biomasa (S/X) y la temperatura.

Se utilizó el respirómetro de la marca Neurtek Medio Ambiente BM-E8 (Figura 21), un equipo multicanal con 8 puertos independientes para la realización simultánea de 8 análisis y generación de oxígeno vía electrolítica.

Durante todo el ensayo el respirómetro recoge el Oxígeno consumido en intervalos de tiempo fijados y restituye el gráfico de la función de la velocidad de respiración (OUR) frente al tiempo. En la curva OUR se observan diferentes secciones que reflejan el nivel de degradación en el reactor batch. El área total bajo la curva es equivalente a la DQO biodegradable contenida en el agua residual. Como se aprecia en la Figura 17, de esta curva se observan dos secciones sombreadas bajo el primer y

el segundo máximo que representan las fracciones de DQO fácilmente (ΔO_{SS}) y lentamente biodegradable (ΔO_{SH}).

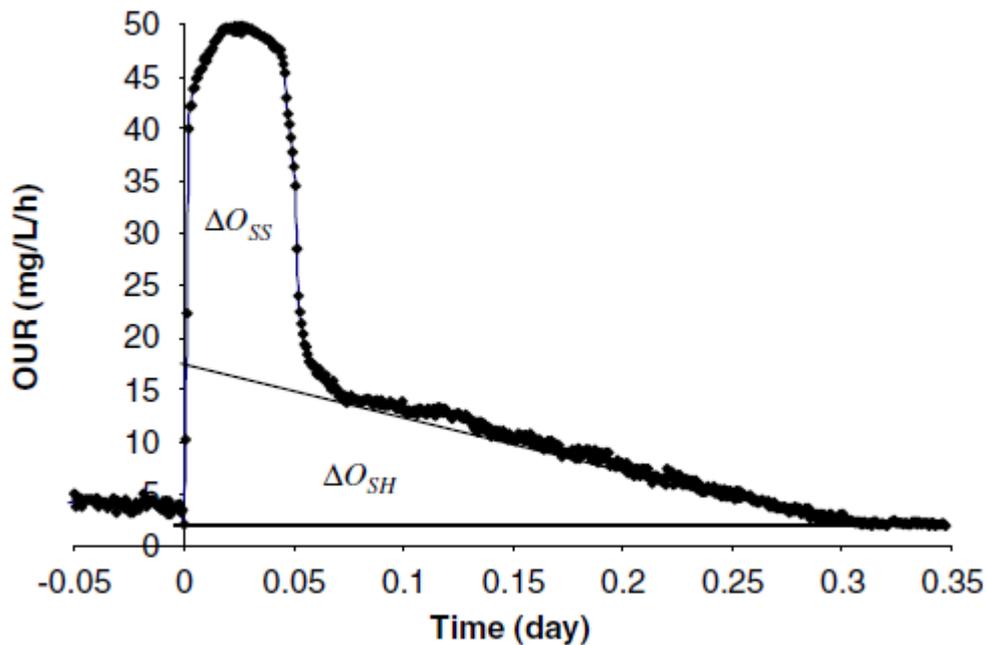


Figura 17. Típica curva OUR

De acuerdo a (Ekama, 1986) la fracción fácilmente biodegradable puede ser determinada usando la ecuación que se muestra a continuación:

$$DQO_{rb} = \Delta O_{SS} / (1 - Y_H)$$

Donde ΔO_{SS} representa el área bajo la curva desde el nivel endógeno hasta la lentamente biodegradable (SH) y Y_H es el coeficiente de rendimiento de las células heterótrofas ($g_{cell}DQO/DQO$).

La porción restante del oxígeno consumido representa a la lentamente biodegradable (ΔO_{SH}).

$$DQO_{lb} = \Delta O_{SH} / (1 - Y_H)$$

La fracción de DQO inerte puede ser estimada por la siguiente relación:

$$DQO_t = DQO_b + DQO_i$$

Siendo

$$DQO_b = DQO_{rb} + DQO_{lb}$$

Para este tipo de aguas residuales el valor de Y_H aplicable es de 0.67 $g_{cell}DQO/DQO$ (Orhon et al., 2001).

El ensayo se ejecutó durante 2 días y la temperatura fue mantenida a 20°C.

El fango utilizado procede de fango aclimatado de la propia empresa TS que se ha mantenido alimentado en el laboratorio. Para eliminar posibles interferencias como el consumo de materia del propio fango, se preparó el fango previamente al ensayo. Para ello se lavó varias veces con agua del grifo de clorada para eliminar la posible materia fácilmente biodegradable y posteriormente se le añadieron nutrientes como NH_4Cl (45 mg/l) y KH_2PO_4 (55 mg/l).

Así mismo se le añadió N-alitiourea (ATU) para inhibir los procesos de nitrificación producidos por organismos autótrofos que falsearían (aumentando) el consumo de oxígeno de los heterótrofos. La dosis utilizada de ATU fue equivalente a 3 mg ATU por cada g de SSV (SURCIS S.L., 2009). Por último se mantuvo aireado durante 24 horas previas al ensayo para eliminar la materia que pueda quedar en el fango.

Con este procedimiento se obtuvo un fango en estado de respiración endógena listo para actuar rápidamente frente a la adicción de cualquier sustrato.

Se realizaron dos ensayos con agua residual del tanque homogenizador, para evaluar las características del agua residual media y no de las puntas diarias. Las condiciones de ambos ensayos se muestran en la tabla.

Tabla 34. Condiciones de los ensayos

	Ensayo nº 1	Ensayo nº 2
DQOs/SSV	0,14	0,15
DQOt/SSV	0,36	0,44
pH	9	8,6
DQOt (mg/l)	1035	1250
DQOs (mg/l)	673	750
DBO ₅ (mg/l)	460	440
Cond (mS/cm)	4,65	4,8
SSV fango(mg/l)	3700	3700

RESULTADOS

○ Ensayo Respirometría nº 1:

Los resultados del ensayo nº 1 se muestran a continuación:

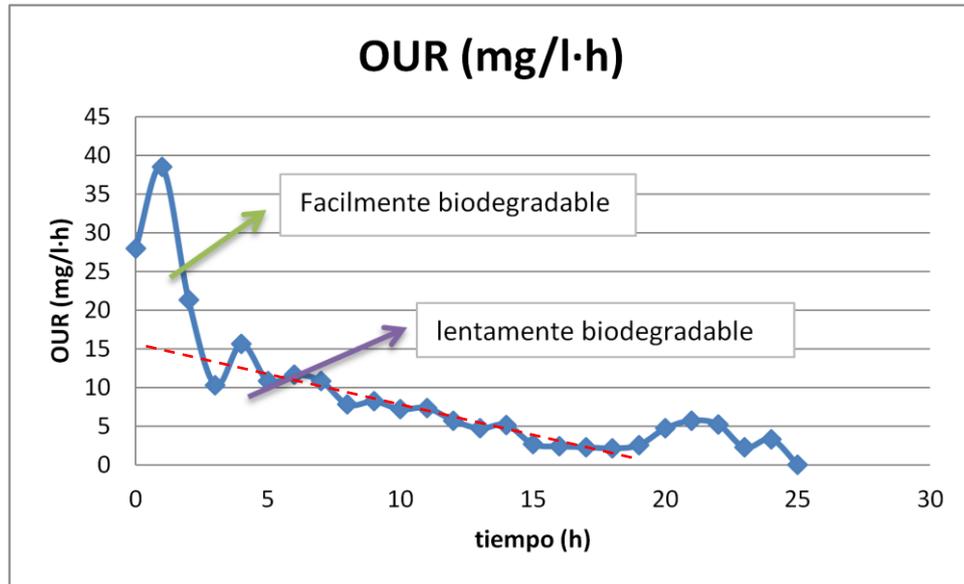


Figura 18. Respirometría nº 1

Los resultados experimentales permiten identificar las siguientes fracciones con diferentes características de biodegradabilidad respecto a la DQO total del sustrato. Calculando el Área total bajo la curva obtenemos un DQO biodegradable:

$$DQO_b = \Delta O / (1 - Y_H)$$

$$DQO_b = 212.9 / (1 - 0.67) = 645.3 \text{ mg/l}$$

Teniendo en cuenta la DQO inicial total (1015 mg/l) podremos calcular la DQO inerte:

$$DQO_i = DQO_t - DQO_b = 369,7 \text{ mg/l}$$

Si descomponemos la fracción biodegradable en rápidamente biodegradable y lentamente biodegradable teniendo en cuenta las mesetas que se observan en la curva de la tasa de respiración, obtenemos las siguientes fracciones:

$$DQO_{rb} = 33.16 / (1 - 0.67) = 100.5 \text{ mg/l}$$

$$DQO_{lb} = 544.8 \text{ mg/l}$$

Luego, en porcentaje, la distribución del sustrato procedente del tanque neutralizador:

- 10% fácilmente biodegradable
- 54% lentamente biodegradable
- 36 % DQO inerte.

○ **Ensayo Respirometría n° 2:**

Los resultados del ensayo n° 2 se muestran a continuación:

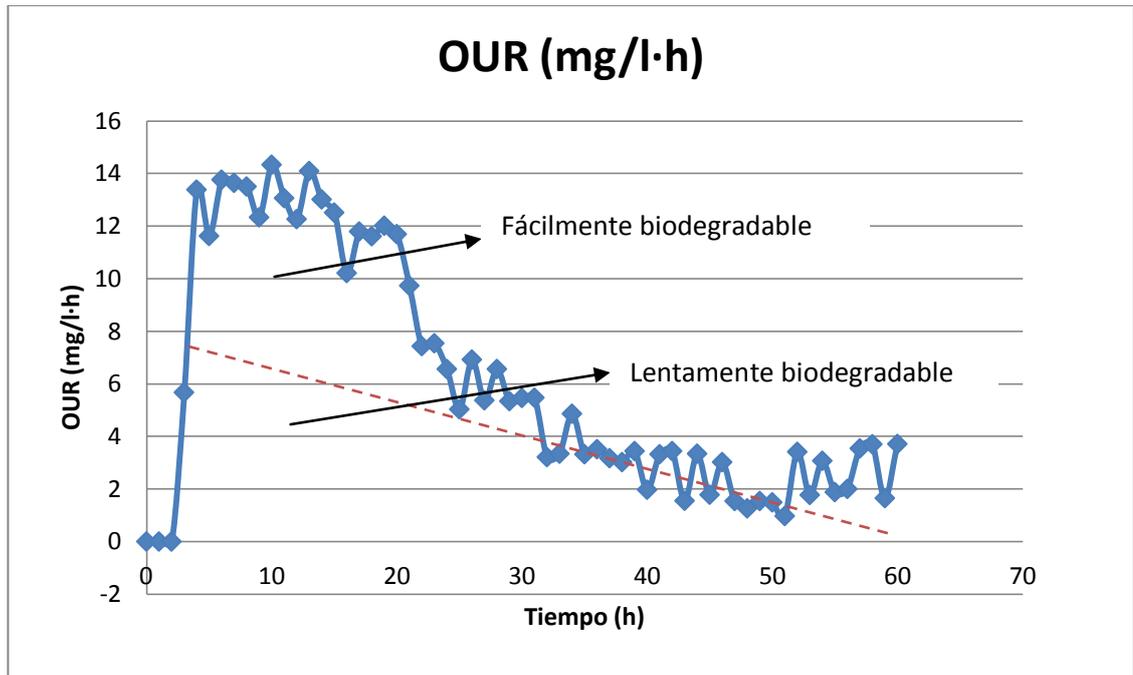


Figura 19. Ensayo Respirometría n° 2

Calculando el Área total bajo la curva obtenemos un DQO biodegradable:

$$DQO_b = \Delta O / (1 - Y_H)$$

$$DQO_b = 306 / (1 - 0.67) = 927.3 \text{ mg/l}$$

Teniendo en cuenta la DQO inicial (1145 mg/l) podemos obtener la DQO inerte:

$$DQO_i = DQO_t - DQO_b = 218 \text{ mg/l}$$

Si descomponemos la fracción biodegradable en rápidamente biodegradable y lentamente biodegradable teniendo en cuenta las mesetas que se observan en la curva de la tasa de respiración, obtenemos las siguientes fracciones:

$$DQO_{rb} = 90.79 / (1 - 0.67) = 275.1 \text{ mg/l}$$

$$DQO_{lb} = 652.2 \text{ mg/l}$$

Luego, en porcentaje, la distribución del sustrato procedente del tanque neutralizador:

- 24% fácilmente biodegradable
- 57% lentamente biodegradable
- 19 % DQO inerte.

Con los resultados obtenidos en ambos análisis se observó que el agua residual procedente del tanque de neutralización tiene alta biodegradabilidad pero baja fracción de material rápidamente biodegradable. Además después del tratamiento permanece una fracción del orden del 25% (media entre ambos experimentos) de DQO recalcitrante mientras que entre el 64% y 81% de la materia orgánica es susceptible de biodegradación.

4.2.2 Ensayos de degradación de la DQO con el fango aerobio

INTRODUCCIÓN

Mediante este ensayo se pretende conocer y cuantificar la posibilidad de degradación biológica de un agua residual de la industria textil en condiciones aerobias. El ensayo se utiliza para determinar qué porcentaje de materia orgánica se elimina en un agua residual determinado, en condiciones de tratamiento aerobio.

METODOLOGÍA

Se realizó un ensayo discontinuo (batch) en el que se utilizó como inóculo el fango aerobio procedente del reactor de oxigenación de la planta de tratamiento de aguas residuales de la industria textil y como ARI, agua procedente del tanque homogenizador (se recogieron muestras integradas de 24 horas).

Las características y condiciones con que se llevó a cabo el ensayo aerobio se resumen en la Tabla 35.

Tabla 35. Características de los ensayos aerobios

Reactores	Botellas de material inerte (vidrio) Volumen reactor: 1000 mL
Composición	Inoculo: fango aerobio Hay que tener en cuenta la relación F/M DQO: N: P = 100 : 5 : 1
Aireación	Concentración de oxígeno dentro del reactor: 6,8 -7 mg/l El aire es inyectado por el fondo a través de un difusor cilíndrico de piedra porosa. Se lleva a cabo una agitación magnética de 50 rpm para mejor mezcla entre fango y agua.
Condiciones ambientales	Tª : 20°C pH inicial próximo a 7

Las relaciones Alimento/Microorganismos (F/M) elegida para el ensayo fue de una relación menor que 1, ya que cuando la relación es mayor de 1 gDQO/gSSV tiene lugar un importante crecimiento de biomasa que complica la cuantificación del

oxígeno consumido atribuible a la degradación del sustrato (Chudoba et al., 1992 ; Wentzel et al., 1995).

Las condiciones del ensayo se resumen en la Tabla 36 .

Tabla 36. Condiciones del ensayo aerobio

Ensayo	ARI	DQOt	DQOs	DBO ₅	pH*	F/M (mgDQO/mgSSV)
Aerobio	Homogenizador	1305	618	460	8,05	0,55

*En paréntesis el valor de pH después de neutralización

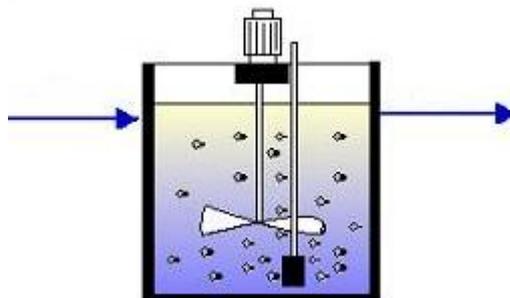


Figura 20. Esquema ensayo degradación biológica

Procedimiento del ensayo:

- Se recogió una muestra del agua residual problema.
- Se realizó el análisis de DQOt, DQOs y DBO₅, así como NT, PT y pH. Si el pH no estaba próximo a neutro se le neutralizaba con el ácido sulfúrico.
- Se observó que la relación de DQO/N/P= 100/5/1 era la correcta para que no hubiera limitación de nutrientes. Si esto ocurriese se le adicionaría nitrógeno en forma de NH₄Cl y fósforo mediante KH₂PO₄.
- Se midió la concentración tanto de ST, SV y SSV del fango aerobio que se iba a utilizar en el ensayo
- Se introdujo una cantidad de fango aerobio y de agua residual problema hasta obtener un volumen total de 500 ml en el reactor (Figura 16), teniendo en cuenta la relación F/M utilizada.
- Para mantener el ensayo aireado se utilizó una bomba de piscina con difusor poroso que mantuvo la concentración sobre los 7 mg O₂/l.
- El reactor se mantuvo en un baño termostatizado a 20°C el tiempo de duración del ensayo (Figura 21).
- Se tomaron muestras del agua tanto al inicio como al final para calcular la DBO₅ y la DQO del ensayo.
- La duración del ensayo fue de 24horas, entre las cuales se tomaban muestras de 20 mL cada 2 o 3 horas para obtener la DQOt y DQOs en cada momento del ensayo.
- Al finalizar el ensayo se observó la diferencia entre la DBO₅ inicial y final y la evolución de la DQO a lo largo del mismo.



Figura 21. Respirómetro con agitación y baño termostático



Figura 22. Botes aireados con bombas de acuario y difusor poroso

Todos los análisis de laboratorio: DQO total, DQO soluble, DBO₅, sólidos suspendidos totales (SST) y sólidos suspendidos volátiles (SSV), etc. fueron determinados de acuerdo al Standard Methods para análisis de aguas y aguas residuales de la APHA-AWWA-WPCF (1999).

En los casos en que no se midió la DQO inicial de la mezcla agua residual/ fango, la DQO en el inicio del proceso se calculó según la siguiente ecuación del modelo de mezcla completa:

$$DQO_i = DQO_o * f_1 + DQO_r * f_2$$

$$f_1 = \frac{V_m}{(V_m + V_r)}$$

$$f_2 = \frac{V_r}{(V_m + V_r)}$$

V_m (ml): Volumen de muestra

V_r (ml): Volumen de fango (de recirculación)

DQO_o (mg/l): DQO del A.R.

DQO_r (mg/l): DQO del fango

Cálculo del % de DQO eliminada

Calculamos el porcentaje de la DQO eliminada desde el inicio hasta el final del ensayo:

$$B(\%) = \left(1 - \frac{DQO_f}{DQO_i}\right) \cdot 100$$

Cálculo de la DQOb

Podemos calcular la DQOb de la DQO total (DQO_o) aplicando el porcentaje B a su valor.

$$DQOb \text{ (mg/L)} = B * DQO_o$$

RESULTADOS ENSAYO AEROBIO

En este ensayo se mantuvo la muestra durante 24 horas para poder observar la máxima degradabilidad que podría sufrir dicho agua y se realizó un lavado y un aireado de 24 horas al fango previo al ensayo para degradar la posible materia orgánica que pudiese contener.

Tabla 37. Cantidad de sólidos en el fango aerobio y DQO aportada por el mismo ensayo aerobio

FANGO AEROBIO	
SST (mg/l)	5365
SSV (mg/l)	3700
DQOt (mg/l)	100
DQOs(mg/l)	0

Al ser agua del tanque homognizador no fue necesario ninguna neutralización adicional ya que en la propia planta se neutralizan con CO_2 hasta un pH aproximadamente de 7.

Debido a que a relación $S/X > 1$ gDQO/gSSV se produce un crecimiento de la biomasa para este ensayo, se escogió una relación baja (Chudoba et al., 1992 ; Wentzel et al., 1995).

Tabla 38. Relación sustrato/biomasa en ensayo aerobio

Vf (ml)	Vm (ml)	F _{ARI} /M
75	245	0,55

Los Resultados obtenidos se muestran en la tabla siguiente:

Tabla 39. Resultados de DQO en ensayo aerobio

TIEMPO (h)	Ensayo Aerobio	
	F/M=0,55	
	DQOt (mg/l)	DQOs (mg/l)
0	1305	678
1	1101	666
3	855	440
4	758	414
6	615	351
8	597	312
24	354	201

Graficándolos se observa la disminución progresiva de la DQO con el tiempo de tratamiento.

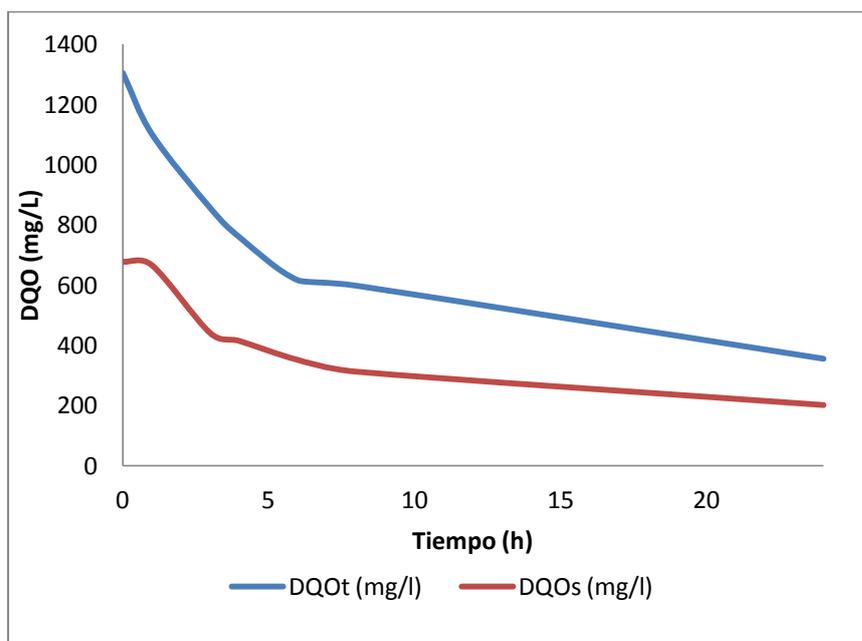


Figura 23. Variación de DQO total y soluble en el ensayo aerobio

Se puede observar que para la DQO total que en las primeras 7 horas se produce la mayor disminución de DQO. Para el caso de la DQOs se aprecia una disminución

continua hasta llegar prácticamente a estabilizarse en un valor aproximado de 200 mg/l. Este valor puede considerarse como la DQOs inerte.

Los resultados obtenidos para DBO₅ se muestran en la Tabla siguiente:

Tabla 40. Resultados de DBO₅ del ensayo aerobio

Parámetro		unidades	F/M=0,55
DBO ₅	inicial	mg/l	460
DBO ₅	24 h después	mg/l	80

Si se observan los porcentajes de reducción obtenidos en este ensayo se comprueba que tanto las reducciones de la DQO total como la soluble a las 24 h son mayores del 70%, así como la DBO₅ que supera los 80% de reducción.

Tabla 41. Porcentajes de reducción del ARI en ensayo aerobio nº 3

Reactor	% Eliminación		
	DQOt	DQOs	DBO ₅
F/M=0,55	73	71	83

4.2.3 Ensayo de producción de metano en condiciones anaerobias

INTRODUCCIÓN

Mediante estos ensayos se pretende conocer y cuantificar la posibilidad de degradación biológica de un agua residual de la industria textil en condiciones anaerobias. Se decidió realizar un experimento que consiste en la medida del biogás que se produce durante el tiempo del ensayo.

METODOLOGÍA

Se empleó un reactor de 500 ml cerrado mediante un tapón Septum en el que se añadieron 200 ml del agua residual y 100 g de inóculo consistente en fracción sólida de estiércol de vaca digerido. El reactor se introdujo en un baño termostático a 35°C y se midió la producción de biogás y su porcentaje de CH₄ al cabo de 20 días. El reactor se agitó manualmente todos los días para que la mezcla agua-fango se mantuviese lo más homogénea posible.

Al mismo tiempo se realizó un ensayo en paralelo en el que se medía la DQO del agua a medida que pasaba el tiempo (como en el ensayo aerobio). Para ello el reactor tenía que estar bien cerrado, sin interferencia con el oxígeno, de la misma forma que el reactor que mide el biogás producido.

La producción teórica de metano es de 350 ml CH₄ equivalen a 1 g DQO, en condiciones en el que el volumen del gas se expresa a 0°C y 1 atm sin humedad.

Para hacer el test, se analizaron las características de la muestra (básicamente pH, ST, SV, DQO, N, P, alcalinidad). Estos datos son necesarios ya que en función de los SV se fijan la cantidad de inóculo y en función del pH, alcalinidad y nutrientes la necesidad de añadir bicarbonato o una solución con nitrógeno o con fósforo.

Durante el ensayo la producción de gas se midió a través del cambio de presión. De tal forma se registró la producción de biogás al menos una vez al día hasta que dejó de producirse gas. A través del mismo tapón se extrajo una muestra del gas para medir su contenido en metano a través de cromatografía.

Con los datos obtenidos del ensayo se utilizó el método (Field J., Sierra R., & Lettinga G., 1988) para determinar la biodegradabilidad anaerobia que se había producido.

Las condiciones iniciales del agua residual que se utilizó son las que se muestran a continuación en la tabla.

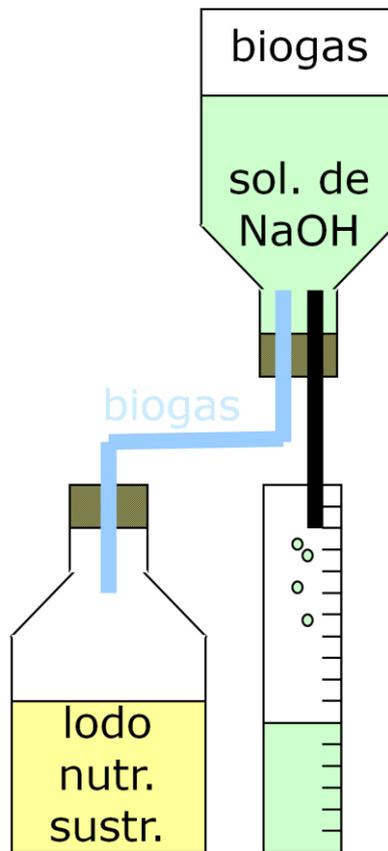


Figura 24. Procedimiento de ensayo biogás

Para el caso del ensayo en paralelo, la metodología seguida fue muy parecida a la utilizada en la biodegradabilidad aerobia.

Como ARI se utilizó agua procedente del tanque homogenizador de la depuradora de Textil Santanderina.

Las características y condiciones comunes con que se llevaron a cabo los ensayos anaerobios se resumen en la Tabla 42. Características de los ensayos anaerobios

Tabla 42. Características de los ensayos anaerobios

Reactores	Botellas de material inerte (vidrio) Volumen reactor: 500 mL
Composición	Inoculo: estiércol digerido Relación S/X DQO: N: P = 100 : 5 : 1
Aireación	No se requiere aireación

	Se lleva a cabo una agitación magnética de 30 rpm para mejor mezcla entre fango y agua.
Condiciones ambientales	pH inicial próximo a 7

Los parámetros fueron determinados de acuerdo al Standard Methods para análisis de aguas y aguas residuales de la APHA-AWWA-WPCF (1999):

- DQO (mgO_2/l) total y soluble, tanto al inicio del ensayo como al final y durante.
- DBO_5 (mgO_2/l), se medirá al inicio y al final debido a que su evaluación requiere un gran consumo de agua y podría destruir el ensayo.
- pH al inicio y al final.
- SST, SSV de fango anaerobio aclimatado y no aclimatado al inicio del ensayo.

Las relaciones Alimento/Microorganismos (F/M) elegidas para los ensayos se mantuvieron menores de 1 para que el crecimiento de la biomasa no fuese tan importante (Chudoba et al., 1992 ; Wentzel et al., 1995).

Tabla 43. Características agua ensayo para ambos ensayos anaerobios

Parámetro	Muestra homogenizador
pH	8,05
DQOt (mg/l)	2820
DQOs (mg/l)	850
DBO_5 (mg/l)	460
Cond (S/cm)	4520

RESULTADOS ENSAYOS ANAEROBIOS

• RESULTADOS ENSAYO BIOGAS

El ensayo se realizó en un reactor Batch de 500 cm^3 con 200 ml del agua residual y 100 g de inóculo. La producción de biogás fue:

- 190 cm^3 (CN) de biogás total con un 74% CH_4 .

Si se pasa este volumen de metano a DQO según la relación antes mencionada se obtiene la siguiente DQO eliminada durante el ensayo:

- $190 \text{ cm}^3 \text{ biogas} \times 0,74 (\text{cm}^3 \text{ CH}_4/\text{cm}^3 \text{ biogas}) / (350 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 / \text{g DQO}) = 0,4 \text{ g DQO}$ eliminados en 200 ml del agua residual.
- Lo que equivale a una eliminación de 2 g DQO/l

Lo cual significa que si el agua residual tenía 2.8 g DQO/l la biodegradabilidad anaerobia producida en el ensayo fue de:

- $(2 \text{ g/l}) \cdot 100 / (2.8 \text{ g/l}) = 71\%$

• RESULTADO DEGRADACIÓN DQO

La DQO en el inicio del proceso se calculó según la siguiente ecuación del modelo de mezcla completa:

$$DQO_i = DQO_o * f_1 + DQO_f * f_2$$

$$f_1 = \frac{V_m}{(V_m + V_f)}$$

$$f_2 = \frac{V_f}{(V_m + V_f)}$$

V_m (ml): Volumen de muestra

V_f (ml): Volumen de fango de recirculación

DQO_o (mg/l): DQO del A.R.

DQO_f (mg/l): DQO del fango

Cálculo del % de DQO eliminada

Calculamos el porcentaje de la DQO eliminada desde el inicio hasta el final del ensayo:

$$B(\%) = \left(1 - \frac{DQO_{fin}}{DQO_i}\right) \cdot 100$$

Cálculo de la DQOb

Podemos calcular la DQOb de la DQO total (DQO_o) aplicando el porcentaje B a su valor.

$$DQOb \text{ (mg/L)} = B * DQO_o$$

Este ensayo consistió en la degradabilidad de la muestra del homogenizador por fango anaerobio previamente aclimatados al agua residual de la industria textil. Este fango fue previamente tratado para que, al igual que en el caso aerobio, se utilizase con la menor cantidad de materia orgánica posible.

Al ser la muestra agua del tanque homogenizador no fue necesario ninguna neutralización adicional ya que en la propia planta depuradora se neutraliza con CO₂ hasta un pH aproximadamente de 7.

Para este ensayo se escogió una relación menor para reducir así el crecimiento de la biomasa y evitar posibles interacciones.

Tabla 44. Relaciones de sustrato/Biomasa ensayo anaerobio

SSV (mg/l)	DQO s (mg/l)	Vf(ml)	V ARI (ml)	Relación DQOs/SSV
3400	618	100	200	0,59

Después de 6 días de ensayo, tomando diariamente muestra de cada botella para determinar la DQO, se obtuvieron los siguientes resultados que se muestran en la tabla.

Tabla 45. Resultados de DQO en ensayo Anaerobio

F/M=0,59		
TIEMPO (h)	DQOt (mg/l)	DQOs (mg/l)
0	1305	618
1	1326	696
3	966	468
24	453	243
48	360	184,5
72	318	172,2
144	280,5	125,1

Para observar estos resultados de forma gráfica se representó el DQO frente al tiempo.

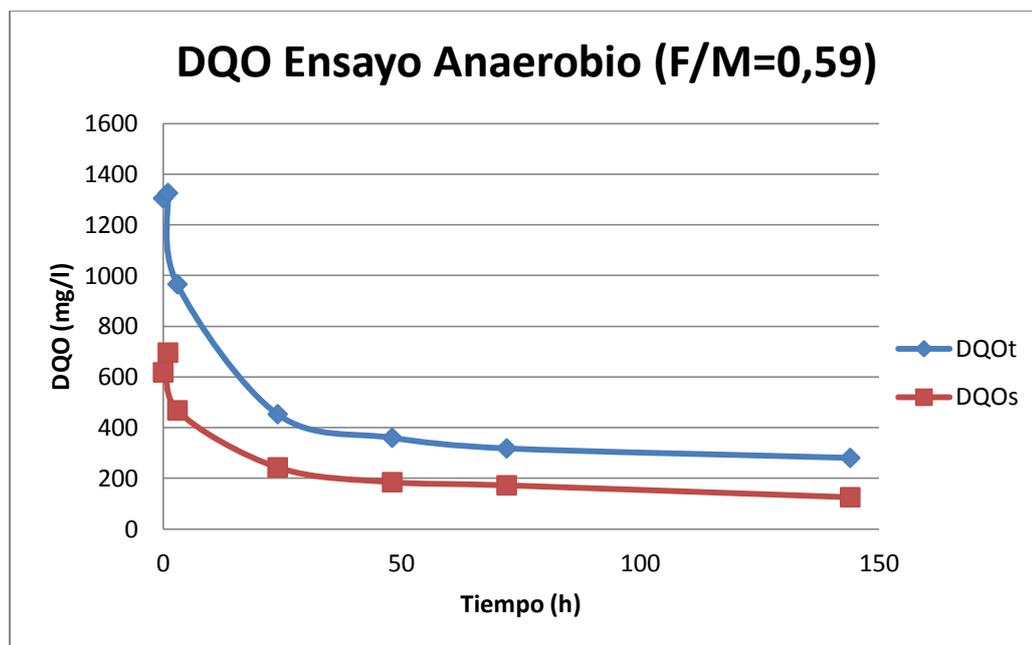


Figura 25. Variación de la DQO total y soluble ensayo anaerobio n° 3 Fango A

Como se aprecia en ambas gráficas la disminución más acusada se presenta dentro de las primeras 24 horas y luego se estabiliza en un valor prácticamente constante. Este valor puede tomarse como la DQO inerte.

Los resultados obtenidos para DBO_5 se muestran en la Tabla siguiente:

Tabla 46. Resultados DBO_5 en ensayo anaerobio n° 3

Parámetro		unidades	F/M=0,59
DBO_5	inicial	mg/l	460
DBO_5	24 h después	mg/l	70

Tabla 47. Porcentajes de reducción del ARI en ensayo anaerobio n° 3

Reactor	% Eliminación		
	DQOt	DQOs	DBO_5
Anaerobio A	75,6	72.1	85

Si comparamos el ensayo de biogás con el de degradación paralelo, se observa que el valor es parecido en un caso y en otro.

Para el caso del anaerobio ya cumpliría con la normativa vigente:

- Valor límite $DQOt=500$ mg/l
- Valor límite $DBO_5=250$ mg/l

5 Estudio de alternativas de tratamiento

5.1 Evaluación y análisis de las diferentes alternativas de tratamiento de las aguas residuales

Con los datos obtenidos a partir de los ensayos realizados en laboratorio se plantearon diferentes decisiones con el fin de investigar el funcionamiento de un sistema de tratamiento que pueda optimizar la ETARI actual de la empresa. La principal decisión fue la de recoger el agua que llegue a la planta piloto del tanque homogenizador ya que está neutralizado mediante CO_2 .

Se descartó la opción de contar con un único tratamiento ya que se parte de un afluente residual de altas concentraciones. Partiendo de los datos recogidos en los ensayos de laboratorio, para conseguir resultados satisfactorios en el tratamiento del efluente de la industria textil se propuso evaluar la configuración de un tratamiento a escala laboratorio (coagulación-floculación, tratamiento aerobio y anaerobio). De esta forma se aumentaría la degradación de la carga contaminante y disminuiría la producción de fangos gracias a la fase anaerobia.

Con referencia al estado de las técnicas para las ETARIs textiles, al principio todas las que se instalaban eran de tipo físico-químico (F/Q), por la buena prestación en eliminación del color, en especial cuando se utiliza el cloruro férrico, a pesar de que aumenta la salinidad. Posteriormente, a raíz del endurecimiento de los parámetros de vertido a cauce público, algunas se fueron reconvirtiendo en biológicas, puesto que sólo con el F/Q, no llegaban a valores que se les exigía. Los tratamientos biológicos en general funcionan bien en cuanto a la eliminación de la materia orgánica, aunque puntualmente pueden tener algún problema de nitrógeno.

Los tratamientos biológicos de los efluentes líquidos de la industria textil incluyen básicamente tratamientos aeróbicos y anaeróbicos que pueden ser precedidos por una o más etapas de tratamiento primario, como sedimentación, tamizado, coagulación, equalización, neutralización, o cualquier otro post tratamiento fisicoquímico avanzado, como ultrafiltración o adsorción sobre carbón activado. La eficiencia del tratamiento biológico para la remoción de la DQO depende fuertemente de la relación DBO_5/DQO . El valor medio de esta relación en un efluente de la industria textil es de alrededor de 0,35, lo que hace difícil la eliminación total de la DQO. Es conveniente llevar esta razón a un valor no menor que 0,6 para lograr una biodegradabilidad aceptable. En una revisión exhaustiva sobre la biodegradación de colorantes textiles, se demostró que la mayoría de los colorantes no muestran una biodegradación significativa en medios aeróbicos y que la desaparición del color del efluente se atribuye principalmente a la adsorción de las moléculas intactas de colorante en el lodo.

Muchos de los productos de biodegradación de los colorantes azo pueden constituir una fuente de sustancias tóxicas a través de sus productos de degradación, tales como las aminas aromáticas.(Mansilla et al, 2001)

Según (Rai and Bhattacharyya, 2005) el tratamiento biológico, ya sea aerobio o anaerobio es, de forma general, considerado como el tratamiento más efectivo para la depuración de efluentes orgánicos altamente concentrados y complejos. La degradación bacteriana de los colorantes azoicos se inicia frecuentemente por un paso de biotransformación enzimática que implica la escisión de los enlaces azoicos con la ayuda de azo reductasa a través de una coenzima reducida como el donador de electrones. Como inconveniente del tratamiento aeróbico y anaeróbico de aguas residuales, aunque ayuda en la reducción de los colorantes azo, son procesos que tienen larga duración, lo que se refleja en un tiempo de reacción largo y grandes reactores(Khan and Banerjee, 2010).

Para la elección de los diferentes reactores que serían empleados en la planta piloto, se tuvieron en cuenta varios estudios y consideraciones como se muestran a continuación.

Coagulación-Floculación

Como se ha dicho, este proceso ha sido utilizado en este tipo de aguas residuales desde hace tiempo debido a los buenos resultados que genera en la calidad del vertido, sobretodo en el color. El inconveniente más importante es la gran cantidad de fangos que se genera, especialmente cuando actúa como post-tratamiento a un biológico, juntando los fangos químicos y biológicos, siendo el paso de afino final.

Se sugirió recolocar el F/Q en el tren de tratamiento completo dependiendo de las demás unidades para investigar la viabilidad de reducción de dosis de reactivos.

Aerobio

Se propuso realizar un tratamiento aerobio mediante el uso de un lecho sumergido aireado en el cual la biomasa se adhiere a un soporte BLAS. Esta es una de las tecnologías desarrolladas por el grupo de Ingeniería Ambiental (GIA); el soporte fijo BLAS es de diseño propio (Tejero and Santamaría, 1999).

La decoloración del tinte con células inmovilizadas es un procedimiento atractivo. A causa de la inmovilización, los biocatalizadores muestran mayor estabilidad operativa que un sistema en suspensión. Esto es debido a que la inmovilización generalmente aumenta la estabilidad de las células, que están mucho menos expuestas a los inhibidores tales como haluros, quelantes de cobre, y aditivos de tintura, que en un sistema en suspensión(Rogalski et al., 1995).

Las células inmovilizadas a un medio soporte se han utilizado ampliamente para la producción de productos químicos útiles e importantes biológicamente, para el

tratamiento de aguas residuales (Wang et al., 2000), y para la biorremediación de suelos contaminados con numerosos productos químicos tóxicos.

La inmovilización puede aumentar la cantidad de bacterias sin hacer crecer el tiempo de retención hidráulico (TRH). La biopelícula, además, permanece en el sistema generando alto tiempo de retención celular desacoplado al TRH y menor producción de fangos en exceso. Las células inmovilizadas (capas interiores) tienen mayor protección contra las condiciones adversas y concentraciones de compuestos orgánicos recalcitrantes que son tóxicos para las células en suspensión.

En (Wua et al., 2005) se observó la decolorización de los colorantes azo en el líquido del reactor de lecho fluidizado (FBR) utilizando PVA (acetato de polivinilo) como soporte de inmovilización de bacterias. Se llegó a la conclusión de que el resultado en FBR con células inmovilizadas tiene 90% de eficacia de eliminación de color con la concentración de colorante inicial menor de 2.200 mg colorante/l en condiciones de flujo continuo.

Las ventajas que presenta el *lecho sumergido aireado* frente a otros procesos en aguas residuales textiles es su gran flexibilidad frente a cargas, ya que la variabilidad es una característica que define a este tipo de efluentes. Además, incluso con altas cargas, el espacio requerido por este tipo de reactor no es demasiado grande (compacidad). Otra de las ventajas de estos reactores es la baja producción de fangos gracias a la capacidad de retención de sólidos (como en los demás procesos biopelícula), característica muy importante ya que uno de los objetivos de mejora es la disminución de fangos.

Ventajas similares caracterizan la tecnología tipo “biofiltro”, de creciente aplicación en la industria de la depuración de aguas residuales. La diferencia entre lecho sumergido y biofiltro, es que el biofiltro utiliza material soporte de dimensión inferior con mayor superficie específica produciéndose un efecto de filtración efectiva por lo cual no necesita sedimentación secundaria. Como inconveniente destaca la necesidad de lavados periódicos para eliminar el exceso de biomasa. Dicha parada, para realizar la limpieza del filtro, obliga a dotarse de otro biofiltro en paralelo. Por el contrario, el lecho sumergido realiza las limpiezas durante el funcionamiento por aumento del caudal de aire (Schlegel and Koeser, 2007).

En varias investigaciones, con este tipo de tecnología se obtuvieron buenos resultados incluso cuando la relación DBO_5/DQO era muy baja.

Anaerobio

Para el tratamiento anaerobio se propuso el uso de un reactor UASB.

Debido a su capacidad de degradar ciertos compuestos tóxicos, así como contaminantes orgánicos comunes en aguas residuales industriales, la biotecnología anaerobia ha avanzado a niveles elevados de aplicación, y se ha establecido como una opción viable en el tratamiento y restauración de muchos efluentes industriales.

El tratamiento anaerobio de aguas residuales con niveles de contaminación medianos y altos, es en el presente aceptado como una tecnología convencional.

El UASB fue desarrollado en los años 70 en Holanda por el Dr. Gatze Lettinga. Actualmente es el más utilizado para el tratamiento de aguas residuales industriales debido a que generan buenos resultados y son económicos energética y ecológicamente. En este tipo de reactor, la biomasa es retenida gracias a la formación de gránulos bacterianos con buenas características de sedimentabilidad y resistencia mecánica.

La ventaja del reactor UASB en comparación con el tratamiento anaeróbico tradicional, es sobre todo el proceso de contacto, tiene la capacidad de retener altas concentraciones de biomasa a pesar de la gran velocidad del flujo ascendente de las aguas residuales y de la producción de biogás. En consecuencia, el reactor puede operar a relativamente cortos tiempos de retención hidráulicos debido a que el tiempo de retención celular es casi independiente del tiempo de retención hidráulico (como en los procesos biopelícula).

Las elevadas cargas orgánicas que admite este tipo de reactores hacen que se empleen de manera efectiva en el tratamiento de aguas residuales industriales. El éxito de la operación en estas condiciones requiere de una biomasa de gran actividad con buenas propiedades de sedimentación. En los reactores UASB, la biomasa es retenida en forma de agregados, llamados gránulos, formados de forma natural mediante auto-inmovilización de las bacterias, es decir, este tipo de inmovilización no emplea ningún material de soporte. La formación y estabilidad de los gránulos son esenciales para el funcionamiento con éxito (Jens et al., 1996).

Debido a esta estructura del fango, es por lo general más resistente a los compuestos tóxicos que otros reactores. Esto lo hace adecuado para el tratamiento de las aguas residuales que contienen compuestos xenobióticos y recalcitrantes, y promueve la adaptación de las bacterias a la presencia de compuestos tóxicos, y así como que puede ser utilizado para el tratamiento de aguas residuales previamente consideradas inadecuadas para el tratamiento anaeróbico (Somasiri et al., 2006).

Estudios desarrollados por Lettinga muestran los bajos costos de inversión y operaciones relativas a la implementación de esta tecnología. Más recientemente, estudios realizados para la aplicación de los UASB al tratamiento de vinazas de destilería indican una rápida amortización de la inversión inicial, cuando se consideran alternativas para el uso del biogás y de los lodos como biofertilizantes. Similares resultados han sido reportados en el tratamiento de residuales agropecuarios con reactores UASB (Bermúdez Savón et al., 2003). La mayor desventaja que presenta este reactor es el lento arranque que suele realizar.

En otros estudios (Senthilkumar et al., 2011) los resultados obtenidos indicaban que el reactor UASB podría ser una alternativa muy viable, ya que es un sistema de tratamiento ecológico y sostenible para la industria textil, con la que la producción

de lodos orgánicos es muy inferior a procesos aerobios. La DQO máxima y eficiencia de remoción de color conseguido fue del 88,5 y el 91,8%, respectivamente, con 24 h de TRH.

(Işık and Sponza, 2005) simularon un agua residual que contenía agentes de encolado, colorantes azoicos, sales y otros aditivos y la trataron con un reactor UASB a diferentes tiempos de retención hidráulicos (TRH) con el fin de obtener la cinética de sustrato en el reactor a través de decoloración de colorantes. La eficiencia de remoción de DQO disminuyó del 80 al 29,5% cuando la TRH se cambió de 100 a 6 h, mientras que las eficiencias de remoción de color fueron entre 90 y 95%.

Por lo tanto, los procesos anaeróbicos son una propuesta para el tratamiento eficaz de las aguas residuales textiles sobre la base de la DQO y el color. En cuanto al UASB, es de los sistemas anaerobios más usados de alta velocidad. Se utilizan generalmente para las aguas residuales que tienen una baja concentración de sólidos en suspensión y se puede utilizar para el tratamiento de los residuos de colorante (An et al., 1996; Razo-Flores et al, 1997; DeLee et al, 1998; O'Neill et al., 2000).

Tratamiento a escala laboratorio

Con la información recogida de los ensayos y el estudio bibliográfico realizado se decidió realizar un sistema de tratamiento formado por tres partes, como se muestra en la Figura 26:

- Coagulación-Floculación con el reactivo actualmente utilizado como coagulante, Roquat-ATR, y los polielectrolitos catiónico y aniónico como reactivos de floculación.
- Tratamiento anaerobio mediante el Reactor de mezcla completa
- Tratamiento aerobio por medio de reactor de mezcla completa.

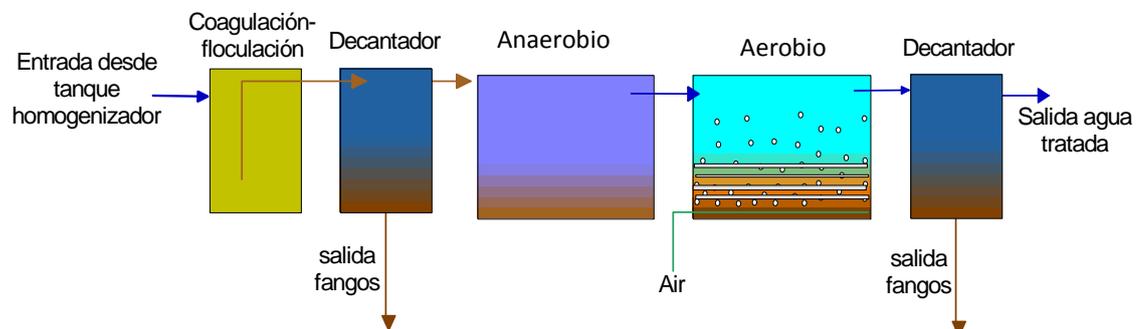


Figura 26. Alternativa de tratamiento en la planta laboratorio

5.2 Diseño de planta a escala laboratorio

Se eligió un diseño simple consistente en tres reactores discontinuos en serie. Los reactores estaban realizados en material de vidrio y con un volumen útil de 1 litro.

En el primer reactor (Figura 27) se llevó a cabo el tratamiento de coagulación-floculación-sedimentación.

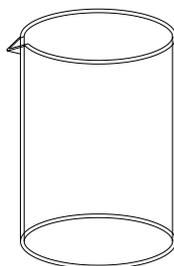


Figura 27. Reactor micropiloto F/Q de 1L

Se eligieron la dosis del coagulante y Floculante:

- Roquat-ATR = 3ml/l (dilución 1/100)
- Polielectrolito= 200 μ l/l

El diseño fue realizado para la cantidad de 1L de muestra de ARI, con los TRH de contacto con los reactivos y el periodo de sedimentación que se muestran a continuación:

- TRH_{COAGULANTE}= 2 min
- TRH_{FLOCULANTE}= 15 min
- TRH_{SEDIMENTACIÓN}= 20 min

El reactor anaerobio tiene también una capacidad de 1 litro (Figura 28).

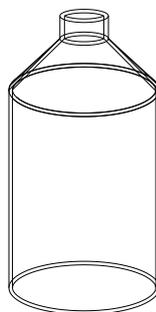


Figura 28. Reactor micropiloto anaerobio de 1 L

Se utilizó un volumen de ARI decantada de la fase anterior de 700 ml. Teniendo en cuenta el contenido de SSV del inóculo de fango anaerobio (5 g/L) se determinó un volumen de fango de 200 ml, lo que sería un 29% de fango respecto el ARI.

El ARI y el fango se mantuvieron en el reactor durante un TRH de 5 días a una temperatura de 30°C y con una agitación magnética lenta.

Después se pasó a una etapa de sedimentación, dentro del propio reactor, de TRH igual a 15 minutos para separar el fango del agua y poderlo utilizar en la fase aerobia.

El reactor utilizado en la etapa aerobia era idéntico al de la etapa anaerobia. Debido a que el fango aerobio tenía una concentración de SSV de 4 g/l, se decidió elegir los volúmenes de ARI y de fango siguientes:

- Volumen ARI procedente de la etapa anaerobia= 400 ml
- Volumen fango aerobio= 150 ml

Esto representa un 37% de fango aerobio respecto del ARI de entrada. El TRH utilizado fue de 8 horas con una agitación un poco más intensa que en el caso anaerobio y aireado mediante una bomba Rena Air 50 de caudal de aire 50 L/h (Figura 29) introducido mediante un difusor cilíndrico de 22 mm.



Figura 29. Bomba aireación en micropiloto

Finalmente se realizó una decantación de TRH igual a 15 minutos para separar el fango del ARI tratado. En la Figura 30 se puede ver el esquema completo del proceso.

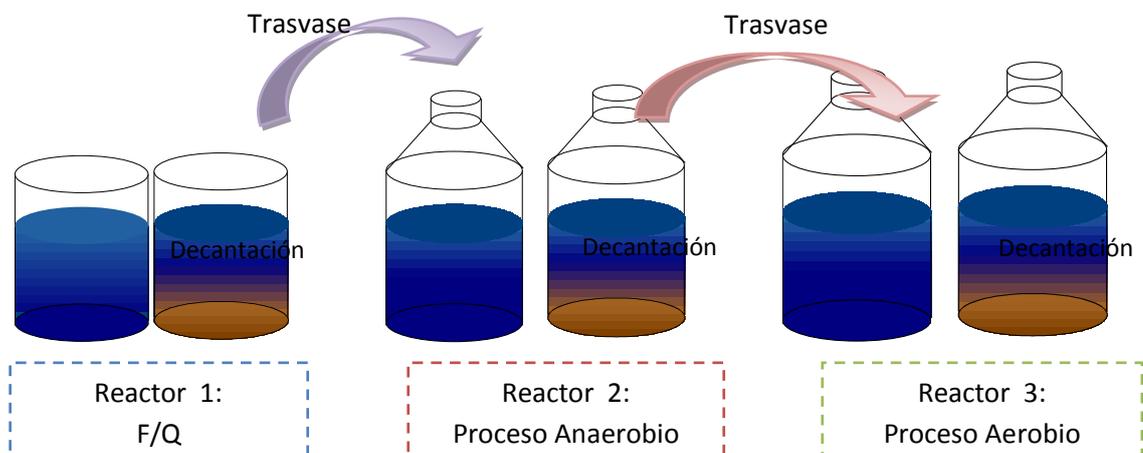


Figura 30. Esquema general discontinuo micropiloto

6 Experimentación a escala laboratorio

Para observar la posible respuesta del agua residual textil a la secuencia de tratamientos anteriormente nombrados, ante la construcción de la planta para realizar un pilotaje del tren de tratamiento propuesto se realizó una combinación de tratamientos F/Q y biológicos a escala laboratorio y en discontinuo (batch) denominada micropiloto. Los ensayos a esta escala tuvieron también el objetivo de perfeccionar algunos parámetros de funcionamiento.

METODOLOGÍA

Se desarrolló un tren de tratamiento con la secuencia siguiente:

- Tratamiento con coagulación floculación
- Tratamiento biológico anaerobio
- Tratamiento biológico aerobio

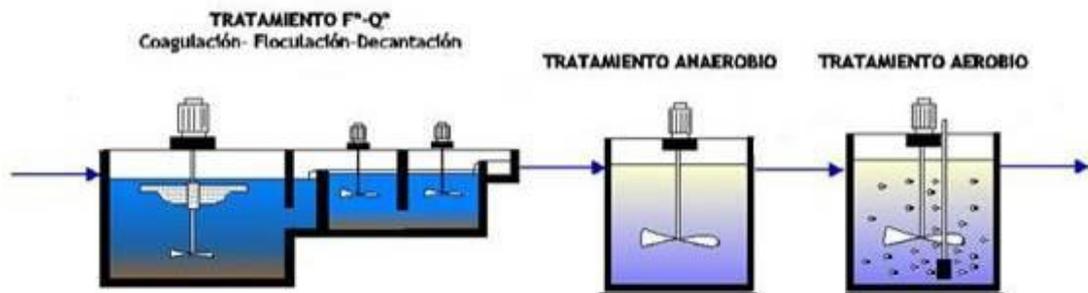


Figura 31. Esquema secuencial del tren de tratamiento

Este tren se realizó en discontinuo, haciendo pasar el agua residual por un tratamiento de coagulación floculación seguido por una decantación en el mismo reactor batch (parando la agitación). Se utilizaron los reactivos que actualmente se emplean en la ETARI: como coagulante el Roquat-ATR y como floculante Polielectrolito catiónico Sidasa 11940.

Posteriormente el supernadante pasaba a un tratamiento de fangos activos anaerobios a una temperatura de 30°C. En esta etapa el agua residual permanecía junto con el fango en agitación un TRH de 5 días.

Finalmente, tenía lugar un tratamiento aerobio de fangos activos en el que se mantenía con una concentración de oxígeno de casi 7 mg/l y con agitación. El TRH utilizado en este caso fue de 8 horas.

Los fangos biológicos utilizados en estos ensayos provenían en el primer caso de la ETARI, mientras que en los otros dos casos se utilizó un fango procedente de la depuradora de aguas residuales urbanas de Santander, previamente aclimatados.

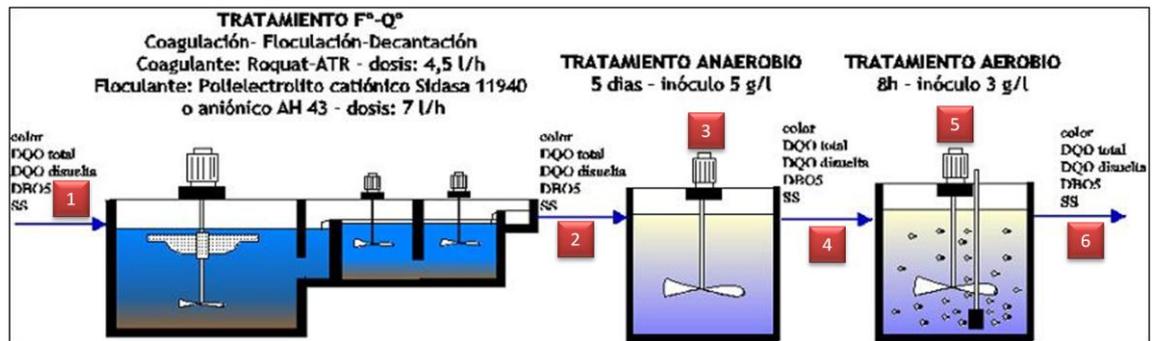


Figura 32. Diagrama del proceso micropiloto utilizado

Como reactores se utilizaron vasos de precipitados de 1 litro de capacidad.

Se llevaron a cabo los siguientes ensayos:

Tabla 48. Ensayos realizados del Tren de Tratamiento

	Coagulación-Floculación	Anaerobio	Aerobio
Ensayo 1	coagulante=3ml/l (1/100) Floculante=200 µl/l	0.12 Kg DQO/Kg SSV·d	1.8 Kg DQO/Kg SSV·d
Ensayo 2	coagulante=3ml/l (1/100) Floculante=200 µl/l	0.17 Kg DQO/Kg SSV·d	2.1 Kg DQO/Kg SSV·d
Ensayo 3	coagulante=3ml/l (1/100) Floculante=200 µl/l	0.5 Kg DQO/Kg SSV·d	2.2 Kg DQO/Kg SSV·d

RESULTADOS

○ Ensayo 1

Los resultados obtenidos en las siguientes partes del tren se muestran en la tabla siguiente en que los puntos 1-6 se refieren a los puntos de muestreo (Figura 32). El punto 3 y el 5 representan la mezcla ARI+fango:

Tabla 49. Resultados escala laboratorio, ensayo 1

Parámetros	1	2	3	4	5	6
DQO total (mg/l)	1592,5	1316,25	2413,125	650	2851,875	1153,75
DQO disuelta (mg/l)	1356,875	560,625	1560	398,125	1161,875	487,5
SST (mg/l)	176	104	-	-	-	892
DBO ₅ (mg/l)	280	280	-	70	-	50
color (Pt-Co)	875	650	475	351	345	192
pH	9,77	10	9,52	7,91	7,62	8,14
Turbidez (NTU)	333	270	1350	197	13250	1560

En el tratamiento aerobio hubo problemas de sedimentación, como se puede observar en el valor de la turbidez y sólidos.

Esta agua utilizada era fuertemente coloreada y con poca cantidad de sólidos como se aprecia en las imágenes.



Figura 33. Agua residual en tren de tratamiento micropiloto, ensayo 1

El porcentaje de eliminación conseguido en los diferentes parámetros se muestra a continuación:

Tabla 50. Resultados de eliminación obtenidos, ensayo 1

Parámetros	Coagulación-Floculación	Anaerobio	Aerobio	Total
DQO total	17%	51%	*	28 %
DQO disuelta	59%	29%	*	64 %
DBO ₅	0%	75%	29%	82 %
Color	26%	46%	45%	78 %

*Porcentaje no tomado en consideración (eliminación negativa debido al escape de sólidos en el efluente)

○ **Ensayo 2:**

Los resultados obtenidos en las siguientes partes del tren se muestran en la tabla siguiente en donde los puntos 1-6 se refieren a los puntos de muestreo:

Tabla 51. Resultados escala laboratorio, Ensayo 2

Parámetros	1	2	3	4	5	6
DQO total (mg/l)	1560	1105	2291,25	438,75	4150,25	828,75
DQO disuelta (mg/l)	747,5	1340,625	1113,125	159,25	471,25	182
SST (mg/l)	598	108	2690	162	5905	892
DBO ₅ (mg/l)	100	100	-	40	-	80
color (Pt-Co)	2200	1560	730	464	409	447
pH	9,03	9,05	8,3	8,1	8,04	8,12



Figura 34. Agua residual en tren de tratamiento micropiloto, ensayo 2

Después del filtrado se observa que el color del agua ha disminuido sustancialmente.

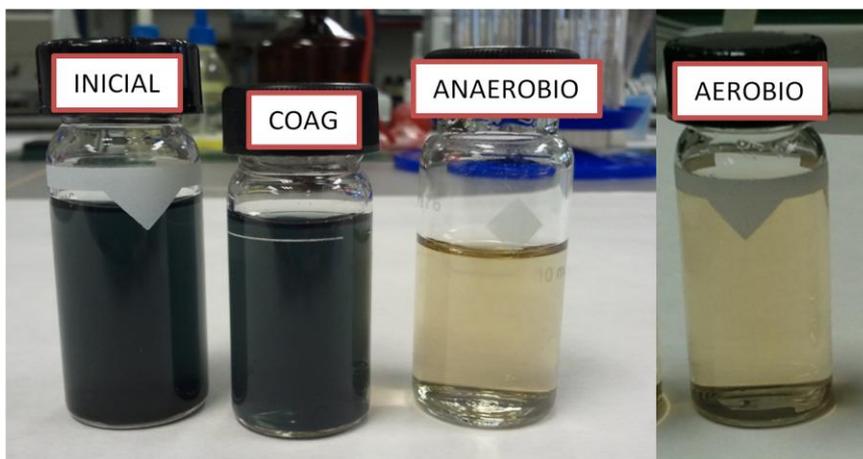


Figura 35. Agua residual filtrada por 0,45µm durante el ensayo micropiloto 2

Los porcentajes de eliminación obtenidos en este segundo ensayo se muestran en la tabla a continuación:

Tabla 52. Resultados de eliminación obtenidos, ensayo 2

Parámetros	Coagulación-Floculación	Anaerobio	Aerobio	Total
DQO total	29%	60%	*	47 %
DQO disuelta	*	88%	*	76 %
DBO ₅	0%	60%	*	20 %
Color	29%	70%	4%	80 %

*Porcentaje no tomado en consideración (eliminación negativa debido al escape de sólidos en el efluente)

○ **Ensayo 3:**

Los resultados obtenidos en las siguientes partes del tren se muestran en la tabla siguiente en donde los puntos 1-6 se refieren a los puntos de muestreo:

Tabla 53. Resultados escala laboratorio, ensayo 3

Parámetros	1	2	3	4	5	6
DQO total (mg/l)	1202,5	723,125	2819,375	1131	3874	728
DQO disuelta (mg/l)	609,375	446,875	617,5	373,75	718,25	172,25
SST (mg/l)	2644	30	1130	122	5230	892
DBO ₅ (mg/l)	80	80	-	40	-	60
color (Pt-Co)	190	77	419	130	244	219
pH	8,56	8,58	8,35	8,15	7,94	8,09

En las imágenes mostradas a continuación se aprecia el cambio que ha ido sufriendo el agua residual a través del tren de tratamiento.

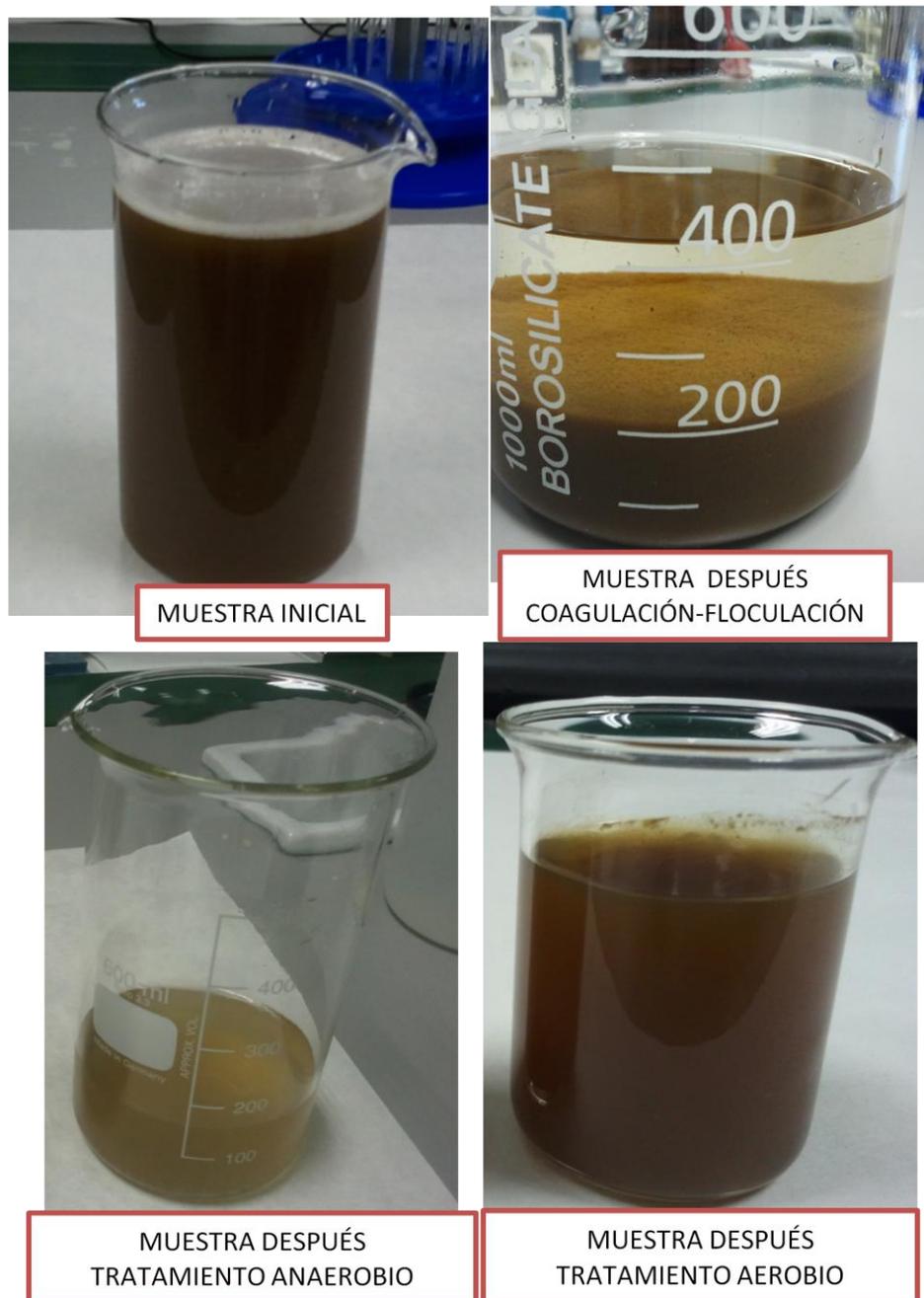


Figura 36. Agua residual en tren de tratamiento micropiloto, ensayo 3 A

Un vez filtradas las muestras se observa el color que queda en el agua residual:

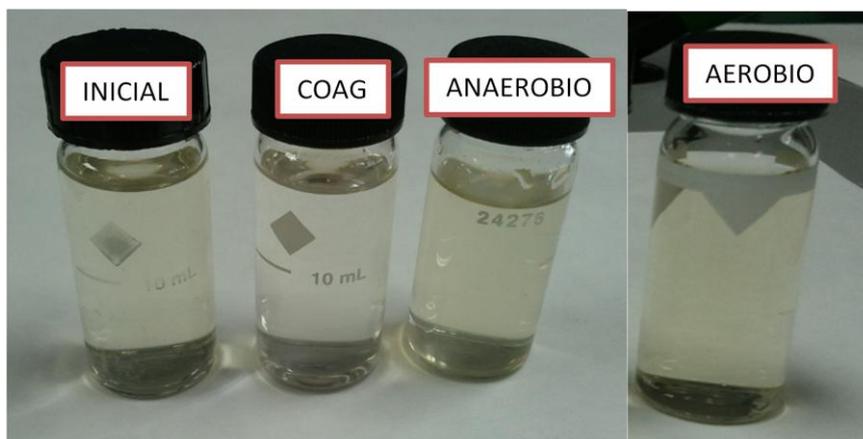


Figura 37. A.R. Filtrada por 0,45 μm durante el ensayo micropiloto 3

Porcentajes de reducción obtenidos en los procesos individuales y en el proceso total:

Tabla 54. Resultados de eliminación obtenidos, ensayo 3

Parámetros	Coagulación-Floculación	Anaerobio	Aerobio	Total
DQO total	40%	*	36%	39 %
DQO disuelta	27%	17%	54%	72 %
DBO ₅	0%	50%	*	25 %
Color	59%	*	*	0 %

*Porcentaje no tomado en consideración (eliminación negativa debido al escape de sólidos en el efluente)

En los resultados de la escala laboratorio se puede apreciar que se produce una disminución del color azul oscuro después del tratamiento anaerobio a un color amarillento casi transparente. Estos resultados confirma la información recogida en diferentes publicaciones y libros. Una de las cuestiones planteadas es si esta disminución es provocada por la absorción del color en el fango, ya que una vez introducida el agua residual junto con el fango anaerobio, se observaba visualmente eliminación del color prácticamente inmediata.

Conclusiones

A partir de las características del agua residual, se estudiaron procesos de tratamiento operando a escala laboratorio para pretratamiento, operaciones físico-químicas y procesos biológicos.

En el primer caso se comprobó que el agua residual contenía elevada concentración de sólidos suspendidos que pasaban el tamiz de 5 mm y quedaban retenidos a un paso de luz fina (2 y 1 mm) y sobre todo en la muy fina (0,5 mm). Esta característica exigiría la eliminación de las partículas finas en suspensión para evitar problemas en procesos biológicos.

Se estudió el rendimiento del tratamiento físico-químico mediante coagulación-floculación-sedimentación observando que el coagulante Roquat-ATR produce una mejora en la eliminación de DQO, color y turbidez frente al cloruro ferroso. Pero en la eliminación de los Sólidos Suspendidos la diferencia entre ambos reactivos no fue muy acusada. Se obtuvieron resultados aceptables incluso a dosis muy bajas.

A continuación se estudió la tratabilidad biológica tanto aerobia como anaerobia. En el “ensayo respirométrico de caracterización del ARIT” se comprobó que entre el 10% y el 24% de la DQO estaba compuesta por una fracción fácilmente biodegradable, entre 54 – 57% fracción lentamente biodegradable y entre 19-30% fracción inerte que quedaría después del tratamiento biológico.

Posteriormente se realizó “el ensayo de degradación de la DQO en condiciones aerobias en batch. Los resultados obtenidos en la eliminación de DQO fueron superiores al 73%.

Mediante ensayos anaerobios, que permiten una recuperación energética de la materia orgánica presente en el ARIT, en batch se pudo evaluar una producción de biogás de buena calidad (74% en metano) y una degradabilidad del 71% de la DQO. Además del ahorro del coste energético del bombeo de aire. También se obtuvo una mayor eliminación del color en el proceso anaerobio de casi 50%.

Comparando los resultados de DQO y DBO₅ entre aerobio y anaerobio, la diferencia no fue muy grande, siendo ligeramente mejor para el caso aerobio en cuanto a la eliminación de materia orgánica. Por el contrario el balance energético es claramente favorable al proceso anaerobio.

Por lo tanto, con los resultados obtenidos se puede concluir que es posible una buena tratabilidad del ARIT. Mediante un pretratamiento físico-químico para eliminar la materia en suspensión. Un proceso biológico anaerobio para la eliminación de la materia orgánica operando con velocidades de carga orgánica altas y balances positivos de energía. Un posterior proceso biológico aerobio para el pulido del efluente anaerobio.

De acuerdo con este esquema se operó una planta a escala laboratorio con los procesos: coagulación-floculación, biológico anaerobio y biológico aerobio. Los resultados obtenidos fueron eliminación del 50 % para la DQO total, 76% DQO soluble, 82% en DBO₅ y el 80 % en el color, en el cual, la máxima disminución se produjo en el proceso anaerobio, confirmando que el tratamiento anaerobio es el de mayor rendimiento en la eliminación del color del ARIT.

Bibliografía

- Ambrosio, M. J., & Tejero, I. (2000). REDUCCIÓN SIMULTANEA DE DBO(C), NH₄⁺, Y DESNITRIFICACIÓN EN UN REACTOR DE BIOPELÍCULA. *XXVII Congreso Interamericano De Engenharia Sanitária e Ambiental*,
- An H., Qian Y., Gu X., & Tang W. Z. Biological treatment of dye wastewaters using an anaerobic-oxic system. *Chemosphere*, 33, 2533-2542.
- Arslan Alaton, I., Insel, G., Eremektar, G., Germirli Babuna, F., & Orhon, D. (2006). Effect of textile auxiliaries on the biodegradation of dyehouse effluent in activated sludge. *Chemosphere*, 62(9), 1549-1557. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.06.010
- Arundel, J. (Ed.). (2002). *Tratamiento de aguas negras y efluentes industriales* (V. San José González Trans.). ACRIBIA S.A. doi:226
- ASHUTOSH SHARMA BTECH. (2010). *Design operation of uasb reactor*. Retrieved from <http://es.scribd.com/doc/44412051/About-Uasb>
- Baban, A., Yediler, A., Ciliz, N., & Kettrup, A. (2004). Biodegradability oriented treatability studies on high strength segregated wastewater of a woolen textile dyeing plant. *Chemosphere*, 57(7), 731-738. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.05.038
- Cervantes, F., Pavlostathis, S., & van Haandel, A. (Eds.). (2006). *Advanced biological treatment processes for industrial wastewater. pag 154* Hardback.
- Cheng, S., Ho, C., & Wu, J. (1997). Pilot study of UASB process treating PTA manufacturing wastewater. *Water Science and Technology*, 36(6-7), 73-82. doi:10.1016/S0273-1223(97)00509-X

- Chudoba P., Capdeville B. y Chudoba J. (1992) Explanation of biological meaning of the So/Xo ratio in batch cultivation. *Water Science and Technology*. Vol. 26, No. 3-4, pp. 743-751.
- Crespi M., & Huertas J. (1986, Industria textil: ¿Depuración biológica o físicoquímica? *Revista De La Industria Textil*, 233
- Ekama. (1986-01). Procedures for determining influent COD fractions and the maximum specific growth rate of heterotrop. *Water Science and Technology*, 18(6), 91.
- Field J., Sierra R., & Lettinga G. (1988). Ensayos anaerobios. *4º Seminario De Depuración Anaerobia De Aguas Residuales (Anaerobic Assays. in: 4th Seminary of Anaerobic Treatment of Wastewaters)*, University of Valladolid. 52-81.
- G. Salas Colotta. (2003). Tratamiento físico-químico de aguas residuales de la industria textil. *Per. Quím. Ing. Quím.*, 5(2), 73-80.
- Galisteo, M., Hermida Veret, S., & Viñas Sendic, M. (2002). Tratabilidad aeróbica de efluentes de curtiembre en la etapa de terminación. *XXVIII Congreso Interamericano De Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Cancun, Mexico, 27 Al 31 De Octubre.*
- Gómez Ávila, L. A. (1998). *Optimización proceso BLAS II aplicando altas cargas orgánicas con agua residual.* (Unpublished Santander.
- Işik, M., & Sponza, D. T. (2005). Substrate removal kinetics in an upflow anaerobic sludge blanket reactor decolorising simulated textile wastewater. *Process Biochemistry*, 40(3–4), 1189-1198. doi:10.1016/j.procbio.2004.04.014

- Işık, M., & Sponza, D. T. (2008). Anaerobic/aerobic treatment of a simulated textile wastewater. *Separation and Purification Technology*, 60(1), 64-72.
doi:10.1016/j.seppur.2007.07.043
- Jens E. Schmidt, & Birgitte K. Ahring. (1996). Granular sludge formation in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Biotechnology and Bioengineering*, 49, 229-246.
- Kappeler. (1992-01). Estimation of kinetic parameters of heterotrophic biomass under aerobic conditions and characterizat. *Water Science and Technology*, 25(6), 125.
- Khoshfetrat, A. B., Nikakhtari, H., Sadeghifar, M., & Khatibi, M. S. (2011). Influence of organic loading and aeration rates on performance of a lab-scale upflow aerated submerged fixed-film bioreactor. *Process Safety and Environmental Protection*, 89(3), 193-197.
doi:10.1016/j.psep.2011.02.002
- Lettinga G. (2011). *Uasb*. Retrieved from www.uasb.org
- Lorda de los Ríos, I., Bécares Mantecón, E., & Tejero Monzón, I. (2006). **Population dynamics in an aerobic submerged fixed bed reactor (ASFBR) process..** *Water Science & Technology*, 42(1-2), 257-260.
- M. Senthilkumar, G. Gnanapragasam, V. Arutchelvan, S. Nagarajan. (2011). Treatment of textile dyeing wastewater using two-phase pilot plant UASB reactor with sago wastewater as co-substrate. *Chemical Engineering Journal*, 166, 10-14.
- Mansilla, H. D., Lizama, C., Gutarra, A. & Rodríguez, J. (2001). *TRATAMIENTO DE RESIDUOS LÍQUIDOS DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y TEXTIL*. Retrieved, 2012, from www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/20cap13.pdf

- Mesa Lasado, M. P., & Ponce, L. A. (2004). *Diseño y evaluación de un reactor híbrido de biopelícula sumergida y comparación con un sistema convencional de lodos activos*. (Unpublished Universidad central de Venezuela).
- METCALF & EDDY. (2003). Anaerobic sludge blanket processes. In *Wastewater engineering treatment and reuse* (4^a ed., pp. 1005-1016) McGraw Hill.
- Mijaylova Nacheva, P., & Moeller Chávez, G. (2010). Wastewater treatment using a novel bioreactor with submerged packing bed of polyethylene tape. *Water Science & Technology*, 61(2), 481-489.
- O'Neill, C., & Hawkes, F. R. (1999). Anaerobic and aerobic treatment of a simulated textile effluent. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74(10), 993-999.
- Orhon, D., Babuna, F., Kabdasli, I., Insel, F., Karahan, O., Dulkadiroglu, H., . . . Yediler, A. (2001). A scientific approach to wastewater recovery and reuse in the textile industry. *Water Science and Technology*, 43(11), 223-231.
- Rai, H. S., M. S. Bhattacharyya. (2005). Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: A review of emerging techniques with reference to biological treatment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 35, 219-238.
- Rashmi Khan, & Uttam Chand Banerjee. (2010). Decolorization of azo dyes by immobilized bacteria. In H. Atacag Erkurt (Ed.), *Biodegradation of azo dyes* (9th ed., pp. 73-84). Berlin: Springer-Verlag.
- Rogalski J, Jozwik E, Hatakka A. (1995). Immobilization of laccase from *Phlebia radiata* on controlled porosity glass. *J Mol Catal A Enzym*, 95, 99-108.

Rosa Catalina Bermúdez Savón , Suyén Rodríguez Pérez, Mirna de la C. Martínez Abreu, Adis I .

Terry Brow. (2003). VENTAJAS DEL EMPLEO DE REACTORES UASB EN EL TRATAMIENTO DE RESIDUALES LÍQUIDOS PARA LA OBTENCIÓN DE BIOGÁS. *TECNOLOGÍA QUÍMICA*, 23(2)

S. Sandhya. (2010). Biodegradation of azo dyes under Anaerobic Condition: Role of azoreductase. In *Biodegradation of azo dyes* (9th ed., pp. 39-57). Berlin: Springer-Verlag.

Schlegel, S., & Koeser, H. (2007). Wastewater treatment with submerged fixed bed biofilm reactor systems – design rules, operating experiences and ongoing developments. *Water Science & Technology*, 55(8-9), 83-89.

Senthilkumar, M., Gnanapragasam, G., Arutchelvan, V., & Nagarajan, S. (2011). Treatment of textile dyeing wastewater using two-phase pilot plant UASB reactor with sago wastewater as co-substrate. *Chemical Engineering Journal*, 166(1), 10-14.
doi:10.1016/j.cej.2010.07.057

Somasiri, W., Ruan, W., Xiufen, L., & Jian, C. (2006). DECOLOURIZATION OF TEXTILE WASTEWATER CONTAINING ACID DYES IN UASB REACTOR SYSTEM UNDER MIXED ANAEROBIC GRANULAR SLUDGE. *Electron. J. Environ. Agric. Food Chem.*, 5(1), 1224-1234.

Spanjers H., Takács I. and Brouwer H. (1999). Direct parameter extraction from respirograms for wastewater and biomass characterization. *Water Science & Technology*, 39(4), 137-145.

Spanjers H., & Vanrolleghem P. (1995). Respirometry as a tool for rapid characterization of wastewater and activated sludge. *Water Science and Technology*, 31, 105-114.

- Spanjers H., & Vanrolleghem P. (1996). *Respirometry in control of activated sludge process. Water Science and Technology, 34*(3-4), 117-126.
- SURCIS S.L. (2009). *Protocolo de respirometría en PFA sin nitrificación*. Unpublished manuscript.
- Tejero I., & Santamaría C. (1999). *Proceso de tratamiento biológico de aguas basado en biopelícula sobre soporte de diseño específico* (ES 2128962B1 ed.)
- Tejero, I. (2004). *Introducción a la ingeniería sanitaria y ambiental*. Santander, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos: doi:84-89627-68-1
- (2008). Tema 12. In CEDEX (Ed.), *XXVI curso sobre tratamiento de aguas residuales y explotación de estaciones depuradoras* (pp. 31)
- Trojanowicz, K., Wojcik, W., Styka, W., & Baczynski, T. (2011). Evaluation of a novel control method on biofilm parameters in an aerated submerged fixed-bed biofilm reactor. *CLEAN ? Soil, Air, Water, 39*(1), 7-12. doi:10.1002/clen.201000111
- Unidersidad del Valle, Corporación Autónoma Regional del Cauca, & Universidad agricola de Wageningen. (1987). *Arranque y operación de sistemas de flujo ascendente con manto de lodos*. Unpublished manuscript.
- Vendramel, S., Dezotti, M., & Lippel Sant'Anna Jr, G. (2005). Treatment of petroleum refinery wastewater in a submerged fixed-bed aerobic bioreactor. *Committee,*
- Wang CC, Lee CM, & Lu CJ. (2000). Biodegradation of 2, 4, 6-trichlorophenol in the presence of primary substrate by immobilized pure culture bacteria. *Chemosphere, 41*, 1873-1879.

Wentzel M.C., Mbewe A y Ekama G.A. (1995) Batch tests for measurement of readily biodegradable COD and active organism concentrations in municipal wastewaters. *Water S. A.* Vol. 21, pp. 117-124.

Wua JY, Hwang SCJ, Chen CT. (2005). Decolorization of azo dye in a FBR reactor using immobilized bacteria. *Enzyme Microb Technol*, 37, 102-112.

Zhu J., Yang Y., An H. and Qian Y. (1994). A study of dyewaste treatment using anaerobic-aerobic process. In *In 17th international symposium on anaerobic digestion* (pp. 360-363). Cape Town, South Africa.