

Manual técnico sobre procesos de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de aguas residuales industriales



Red de Tratamiento y reciclaje de aguas
industriales mediante soluciones sostenibles
fundamentadas en procesos biológicos.
(TRITÓN-316RT0506)



Autores:

Sra. Sarai Bes Monge. Departamento de Ingeniería Química, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química, Universitat Rovira i Virgili.

Sr. André Torres-Pinto. Laboratory of Separation and Reaction Engineering - Laboratory of Catalysis and Materials (LSRE-LCM), Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto.

Sr. Rui S. Ribeiro. Laboratory of Separation and Reaction Engineering - Laboratory of Catalysis and Materials (LSRE-LCM), Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto.

Dr. Adrián M.T. Silva. Laboratory of Separation and Reaction Engineering - Laboratory of Catalysis and Materials (LSRE-LCM), Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto.

Dr. Christophe Bengoa. Departamento de Ingeniería Química, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química, Universitat Rovira i Virgili.

RED TRITÓN 316RT0508

PROGRAMA CYTED

ISBN: 978-84-09-08637-5



ÍNDICE

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUCCIÓN | 7 |
| 1.1. Caracterización de aguas y aguas residuales | 7 |
| 1.1.1. Contenido de sólidos suspensos totales..... | 7 |
| 1.1.2. Contenido en materia orgánica | 8 |
| 1.1.3. Temperatura, pH y conductividad | 9 |
| 1.1.4. Color y olor | 9 |
| 1.1.5. Metales pesados..... | 9 |
| 2. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA | 10 |
| 2.1. En qué consisten | 10 |
| 2.1.1. Ventajas e inconvenientes de los POA..... | 11 |
| 2.2. Procesos utilizados..... | 11 |
| 3. PROCESOS NO FOTOQUÍMICOS | 13 |
| 3.1. Ozonización | 13 |
| 3.1.1. Proceso de ozonización | 14 |
| 3.1.2. Aplicaciones | 17 |
| 3.1.3. Reactividad | 18 |
| 3.1.4. Ventajas e inconvenientes | 19 |
| 3.2. Oxidación electroquímica..... | 19 |
| 3.2.1. Mecanismo de eliminación de compuestos orgánicos | 20 |
| 3.2.2. Aplicaciones | 21 |
| 3.2.3. Electrodo de diamante (BDD)..... | 21 |
| 3.2.4. Ventajas e inconvenientes | 23 |
| 3.3. Radiólisis y tratamiento con haces de electrones | 23 |
| 3.3.1. Aplicaciones | 24 |
| 3.3.2. Ventajas e inconvenientes | 25 |
| 3.4. Irradiaciones gamma..... | 25 |
| 3.4.1. Irradiadores gamma con fuentes de ^{60}Co | 25 |
| 3.4.2. Irradiadores gamma con fuentes de ^{137}Cs | 26 |
| 3.4.3. Instalaciones industriales de irradiación gamma..... | 26 |
| 3.4.4. Aplicaciones | 28 |
| 3.4.5. Ventajas e inconvenientes | 28 |
| 3.5. Aceleradores de electrones | 29 |
| 3.5.1. Aplicaciones | 29 |
| 3.5.2. Ventajas e inconvenientes | 29 |
| 3.5.3. Clasificación de los aceleradores de electrones | 29 |
| 3.5.4. Funcionamiento y componentes de un acelerador de electrones | 30 |
| 3.5.5. Esquema tipo de una planta de irradiación | 31 |
| 3.6. Plasma no térmico | 32 |
| 3.6.1. Aplicaciones | 33 |
| 3.6.2. Ventajas e inconvenientes | 33 |



| | |
|--|-----------|
| 3.7. Oxidación en agua subcrítica u oxidación con aire húmedo | 33 |
| 3.7.1. Descripción del proceso | 34 |
| 3.7.2. Aplicaciones | 34 |
| 3.7.3. Ventajas e inconvenientes | 34 |
| 3.8. Proceso de Fenton | 35 |
| 3.8.1. Aplicaciones | 36 |
| 3.8.2. Procedimientos rutinarios preventivos | 37 |
| 3.8.3. Advertencia de seguridad..... | 37 |
| 4. PROCESOS FOTOQUÍMICOS | 38 |
| 4.1. Ultravioleta de vacío | 38 |
| 4.1.1. Aplicaciones | 39 |
| 4.2. UV/H₂O₂ | 39 |
| 4.2.1. Ventajas e inconvenientes | 39 |
| 4.2.2. Aplicaciones | 40 |
| 4.3. Fotocatálisis..... | 40 |
| 4.3.1. Fotocatálisis homogénea (foto-Fenton) | 41 |
| 4.3.2. Fotocatálisis heterogénea | 41 |
| 5. COMBINACIÓN DE POA..... | 44 |
| 5.1. Ozonización con H₂O₂..... | 45 |
| 5.1.1. Aplicaciones | 45 |
| 5.1.2. Ventajas e inconvenientes | 45 |
| 5.2. Ozono /UV..... | 46 |
| 5.2.1. Aplicaciones | 46 |
| 5.2.2. Ventajas e inconvenientes | 48 |
| 6. COMBINACIÓN ENTRE PROCESOS FÍSICO-QUÍMICOS CONVENCIONALES Y POA..... | 49 |
| 6.1. Combinaciones con la coagulación | 49 |
| 6.2. Combinaciones con procesos de adsorción | 49 |
| 6.3. Procesos utilizados..... | 49 |
| 6.3.1. Tecnologías híbridas basadas en procesos biológicos..... | 50 |
| 7. COSTES DE LAS TÉCNICAS POA..... | 52 |
| 8. DISCUSIÓN DE RESULTADOS..... | 54 |
| 9. CONCLUSIONES..... | 56 |
| 10. BIBLIOGRAFIA | 57 |



ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 Diferentes tecnologías de los Procesos de Oxidación Avanzada. (Adaptada de Fernández-Alba, A. R., 2006) | 12 |
| Figura 2 Proceso general utilizado en el tratamiento de aguas con ozono (adaptado de Deininger, R. 1998)..... | 13 |
| Figura 3 Proceso de ozonización (Adaptada de E.Almeida, 2004)..... | 14 |
| Figura 4 Producción de ozono (Adaptada de Santiago, E.B. 2005)..... | 15 |
| Figura 5 Cámara de contacto con deflectores (Adaptada de Deininger, R. 1998) | 16 |
| Figura 6 Representación de los procesos de oxidación de compuestos orgánicos (Propuesto por Comninellis, Ch, 2005)..... | 21 |
| Figura 7 Esquema tipo de una planta de irradiación con fuentes gamma. (Plante, I.L., 2005)..... | 26 |
| Figura 8 Componentes de un acelerador de electrones. (Adaptado de International Atomic Energy Agency, 2004)..... | 31 |
| Figura 9 Esquema de una planta piloto destinada a la irradiación de agua residuales industriales (Adaptada de International Atomic Energy Agency, 2004) | 31 |
| Figura 10 Esquema tipo de una planta de tratamiento de aguas residuales que incorpora un generador de electrones (Adaptada de International Atomic Energy Agency, 2004)..... | 32 |
| Figura 11 Esquema simplificado de la WAO. (adaptado de Mauro, R.R, 2015)..... | 34 |
| Figura 12 Esquema industrial del proceso Fenton. (Adaptada de Babuponnusami & Muthukumar, 2014)..... | 36 |
| Figura 13 Configuración de un sistema UV/H ₂ O ₂ (Adaptado de US EPA 1998)..... | 40 |
| Figura 14 Configuración de un sistema Cavitación-Oxidación UV/H ₂ O ₂ (Adaptado de US EPA 1998)..... | 40 |
| Figura 15 Esquema de los procesos de oxidación-reducción con semiconductores. | 42 |
| Figura 16 Configuración del sistema UV/O ₃ de WEDECO para agua residual contaminada con COV clorados (Adaptada de US EPA 1998) | 47 |
| Figura 17 Configuración del sistema UV/O ₃ de WEDECO para el tratamiento biológico de lixiviado de vertederos de residuos sólidos urbanos (Adaptada de US EPA 1998) | 48 |
| Figura 18 Línea de tratamiento de agua de la EDAR de Alto Lura gestionada por CIDA Srl. (Adaptada de Vandevivere et al., 1998). | 51 |
| Figura 19 Línea de tratamiento de agua de la EDAR de Levi's Strauss, Wervik (Bélgica) (Adaptada de Vandevivere et al., 1998). | 51 |



ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|-----------|
| Tabla 1: POA más utilizados | 12 |
| Tabla 2: Diferentes trabajos relacionados con la aplicación de O ₃ en efluentes recalcitrantes en la industria papelera y derivados..... | 18 |
| Tabla 3: Algunos ejemplos de sustancias orgánicas eliminadas de soluciones acuosas a diferentes condiciones experimentales..... | 22 |
| Tabla 4: Irradiadores gamma empleados en el tratamiento de agua y lodos..... | 28 |
| Tabla 5: Ejemplos de aplicación del proceso de Fenton para el tratamiento de aguas residuales industriales. | 36 |
| Tabla 6: Algunos ejemplos de combinaciones de POA para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil. (Adaptada de Hai et al., 2007)..... | 44 |
| Tabla 7: Ejemplos de aplicaciones de O ₃ /UV en efluentes recalcitrantes..... | 47 |
| Tabla 8: Ejemplos de combinaciones entre procesos físico-químicos convencionales y POA (Adaptada de Hai et al., 2007)..... | 49 |
| Tabla 9: Información de costes (Adaptada de Hai et al., 2007) | 52 |
| Tabla 10: Ventajas, inconvenientes y aplicaciones de las técnicas de eliminación estudiadas | 54 |



1. INTRODUCCIÓN

Las sustancias orgánicas producidas por la industria química son tóxicas, inhibidoras o resistentes al tratamiento biológico y a menudo no producen resultados satisfactorios.

El uso de los procesos de oxidación avanzada (POA)– o procesos avanzados de oxidación (*Advanced Oxidation Processes, AOPs*) – son reconocidos como tratamientos adecuados para este tipo de aguas, pero, en cambio, son soluciones costosas para la mineralización completa del contaminante

Por ejemplo, una alternativa viable y económicamente atractiva es utilizar los POA para convertir los contaminantes biorrecalcitrantes en compuestos más biodegradables que puedan tratarse posteriormente mediante oxidación biológica. Los POA son también utilizados en la potabilización del agua.

Las condiciones que debe tener un desinfectante ideal para su utilización en una planta de tratamiento son:

- Elevada capacidad de eliminación de todo tipo de contaminantes y patógenos.
- Escasa interferencia con las características del agua: pH, temperatura y otros compuestos químicos.
- No formación de subproductos indeseables con potencial peligro para la salud, o de sabor u olor desagradables.
- Tiempo de reacción adecuado.
- Que tenga efecto residual.
- De fácil obtención y fabricación.
- De sencilla manipulación y baja peligrosidad en la misma.
- Margen de seguridad adecuado en la dosificación.
- Bajo coste.

1.1. Caracterización de aguas y aguas residuales

Aunque la frecuencia de muestreo y los valores máximos admisibles en la descarga de aguas residuales industriales dependen del tipo de actividad industrial y del lugar de descarga (en general en el sistema colector de aguas residuales urbanas o en el medio natural receptor), los principales parámetros de calidad a tener en cuenta se abordan a continuación. Algunos de esos parámetros son también importantes cuando se caracterizan aguas para consumo.

1.1.1. Contenido de sólidos suspensos totales

El contenido en sólidos suspensos totales (SST) es una propiedad física importante a tener en cuenta en la caracterización de aguas residuales industriales. Los SST se determinan mediante filtración en vacío de una muestra acuosa con un filtro de fibra de vidrio. El residuo que se queda en el filtro es seco a 103-105 °C y su peso es determinado.



1.1.2. Contenido en materia orgánica

La presencia de materia orgánica en una masa de agua tiene un efecto de agotamiento de oxígeno, por lo que su presencia se evalúa mediante parámetros generales expresos en términos de oxígeno:

- Demanda química de oxígeno (DQO): representa la cantidad de oxígeno necesaria para la oxidación química de los compuestos orgánicos carbonados a dióxido de carbono y agua. Normalmente se utiliza dicromato de potasio como agente oxidante y sulfato de plata como catalizador, siendo que la reacción se da en medio muy ácido, a 150°C. Considerando el dicromato de potasio consumido, se logra determinar la DQO;
- Demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅): se define como la cantidad de oxígeno utilizada por microorganismos no fotosintéticos para convertir compuestos orgánicos biodegradables en dióxido de carbono y agua. Para su determinación es necesario proporcionar condiciones adecuadas a los microorganismos durante 5 días, como temperatura (20°C), pH neutro, ausencia de luz, entre otros. Existen diferentes métodos para determinar la cantidad de oxígeno consumida por los microorganismos en estos 5 días.

Otra medida no específica del contenido orgánico de una muestra es el carbono orgánico total (COT), que es la cantidad de carbono unido a un compuesto orgánico. En este caso se utiliza un equipo que permite determinar la cantidad de carbono orgánico existente en una muestra líquida. Se mide por la cantidad de dióxido de carbono que genera al oxidar la materia orgánica en condiciones especiales.

A pesar de la indicación de calidad del agua dada por parámetros generales como DQO, DBO y COT ser importante, en el caso de aguas residuales industriales puede ser necesario monitorizar parámetros más específicos. Entre ellos pueden destacarse:

- Fenoles: compuestos orgánicos aromáticos con uno o más grupos hidroxilo como sustituyentes del anillo. Normalmente se añade una serie de reactivos a una muestra, dando lugar a la formación de color. Las diferentes intensidades de color, determinadas utilizando un espectrofotómetro, corresponden a diferentes concentraciones de fenoles;
- Aceites y grasas: se definen como materiales extraíbles con n-hexano. Normalmente una muestra líquida se acidifica a pH < 2 y se extrae con n-hexano en un embudo de decantación. El extracto se seca sobre sulfato de sodio. El disolvente se destila del extracto y el residuo restante se pesa, correspondiente al aceite y la grasa en la muestra inicial;
- Detergentes: surfactantes o una mezcla de surfactantes con propiedades de limpieza. Los detergentes se pueden determinar por asociación con el colorante violeta cristal y la extracción del complejo de pares iónicos en benceno. El color de la solución resultante se puede atribuir a diferentes concentraciones de detergentes, mediante el uso de un espectrofotómetro;



- Hidrocarburos totales: el contenido total de hidrocarburos se puede determinar por espectrometría en el infrarrojo o gravimetría. Debido a la complejidad de estos compuestos, en ambos casos se debe utilizar un disolvente específico adecuado.

1.1.3. Temperatura, pH y conductividad

La temperatura, pH y la conductividad de las aguas residuales industriales deben controlarse regularmente utilizando equipo adecuado. Típicamente, la temperatura no puede ser elevada (normalmente inferior a 30°C), el pH tiene que ser cercano a la neutralidad (normalmente en la gama 6-9) y la conductividad no debe ser elevada (normalmente inferior a 3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

1.1.4. Color y olor

Normalmente existen requisitos específicos para la descarga de aguas residuales industriales con color y/u olor. El método convencional para la verificación de conformidad es diluir una muestra (normalmente 20 veces) y verificar si el color y/o el olor es detectable en la muestra diluida.

1.1.5. Metales pesados

Dependiendo del agua residual industrial y del proceso de oxidación avanzada utilizado, el contenido de metales pesados puede ser monitorizado. Normalmente se utiliza un equipo de espectrometría de absorción molecular, que permite determinar las cantidades de arsénico, plomo, cobre, cromo (hexavalente y trivalente), hierro, níquel, selenio, zinc, mercurio, cadmio, aluminio y manganeso.



2. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Una estación depuradora de aguas residuales (EDAR) suele estar formada por las siguientes etapas: pretratamiento, tratamiento primario y tratamiento secundario. Debido a la situación hídrica de nuestro país, en muchas ocasiones las EDAR necesitan implantar tratamientos terciarios en sus instalaciones con el objetivo de poder regenerar y reutilizar las aguas depuradas.

Los POA encuentran su aplicación principal en el tratamiento terciario, siendo el objetivo de estos procesos eliminar compuestos difícilmente biodegradables e incluso disminuir la contaminación microbológica.

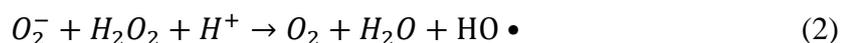
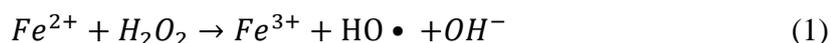
Las tecnologías de POA tienen la capacidad de oxidar una gran variedad de contaminantes, pudiendo llegar a la mineralización si el proceso se prolonga lo suficiente o quedándose en estados de oxidación intermedios que permitan un acoplamiento con otros métodos de depuración como pueden ser los procesos biológicos.

2.1. En qué consisten

Los POA se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes, que involucran la generación y uso de especies poderosas transitorias, principalmente el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$).

Además, la generación de radicales se realiza a partir de oxígeno, agua oxigenada y catalizadores soportados, por lo que los subproductos de reacción son únicamente agua y dióxido de carbono.

A continuación se muestran las Ecuaciones 1 y 2 de generación del radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$).



Este radical posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica en condiciones suaves de presión y temperatura, hasta la mineralización completa de estos contaminantes. Debido a la altísima reactividad de estas especies es posible eliminar tanto compuestos orgánicos como inorgánicos logrando así una reducción de DQO, COT y toxicidad en las aguas residuales tratadas.

Así, la generación de radicales hidroxilo se puede acelerar por la combinación de algunos agentes oxidantes como ozono, peróxido de hidrogeno, radiación UV, sales de hierro [Fe (II) y Fe (III)] y catalizadores como dióxido de titanio.

Los POA se pueden clasificar de diversas formas, entre ellas como procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos en función de la participación de la luz en el proceso.



2.1.1. Ventajas e inconvenientes de los POA

Algunas de las ventajas de este tipo de tecnologías frente a los métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales industriales son las siguientes:

- No sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activo), sino que lo transforman químicamente hasta la mineralización completa (destrucción) del contaminante.
- Capacidad potencial para llevar a cabo una profunda mineralización de los contaminantes orgánicos y oxidación de compuestos inorgánicos hasta dióxido de carbono e iones (cloruros, nitratos...).
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes, medicamentos y oxidantes residuales como el cloro.
- Pueden no generar (o formar en baja concentración) subproductos, como los lodos que requieran posterior procesamiento, tratamiento y/o eliminación.
- Los reactivos utilizados como oxidantes son generalmente sustancias que se descomponen durante el proceso en productos inocuos.
- Son muy útiles para eliminar contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, como el biológico, en biodegradables.
- Son ideales para preparar las corrientes a tratamientos convencionales (como el biológico) ya que aumentan la biodegradabilidad del agua residual.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, plaguicidas ppb.)
- Generalmente mejoran las características organolépticas (olor, sabor, color...) de las aguas tratadas.

Por otro lado, presentan los siguientes inconvenientes:

- Elevado coste, especialmente en lo que respecta al ozono y la radiación ultravioleta.
- Pueden formar subproductos de reacciones indeseables en algunos casos.
- Necesitan, en algunos procesos, de tiempos de reacción elevados.
- Los costos de inversión y operación pueden ser elevados.
- Es necesario mano de obra especializada.

2.2. Procesos utilizados

Los POA emplean reactivos caros, como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) o el ozono (O_3), o consumen grandes cantidades de energía (UV, entre otras). Se ha demostrado que cuando se combinan con otros procesos, tales como adsorción o procesos biológicos alcanzan, su potencial en cuanto a eficiencia económica por el ahorro en productos químicos y/o energía. Estos procesos se pueden clasificar de diversas formas, incluyendo fotoquímicos y no fotoquímicos, como se muestra en la Figura 1. En el primer caso se necesita una radiación (ex. UV o UV-vis), mientras que los segundos requieren el uso de compuestos químicos (O_3 , H_2O_2 , Fe^{2+}) o procesos eléctricos (electroquímicos, en este caso). En la Tabla 1 se muestran los procesos no fotoquímicos y fotoquímicos desarrollados.



Tabla 1: POA más utilizados.

| Procesos no fotoquímicos | Procesos fotoquímicos |
|---|--|
| Ozonización | Ultravioleta de vacío |
| Ozonización con O_3 / H_2O_2 | UV / H_2O_2 |
| Procesos Fenton (Fe^{+2} / H_2O_2) y relacionados | UV / O_3 |
| Oxidación electroquímica | UV / O_3 / H_2O_2 |
| Radiólisis y tratamiento con haces de electrones | Fotocatálisis solar |
| | Homogénea: Foto-Fenton y relacionadas |
| | Heterogénea: Fotocatálisis con TiO_2 |
| Plasma no térmico | |
| Oxidación en agua subcrítica y supercrítica | |
| Irradiaciones gamma | |
| Aceleradores de electrones | |

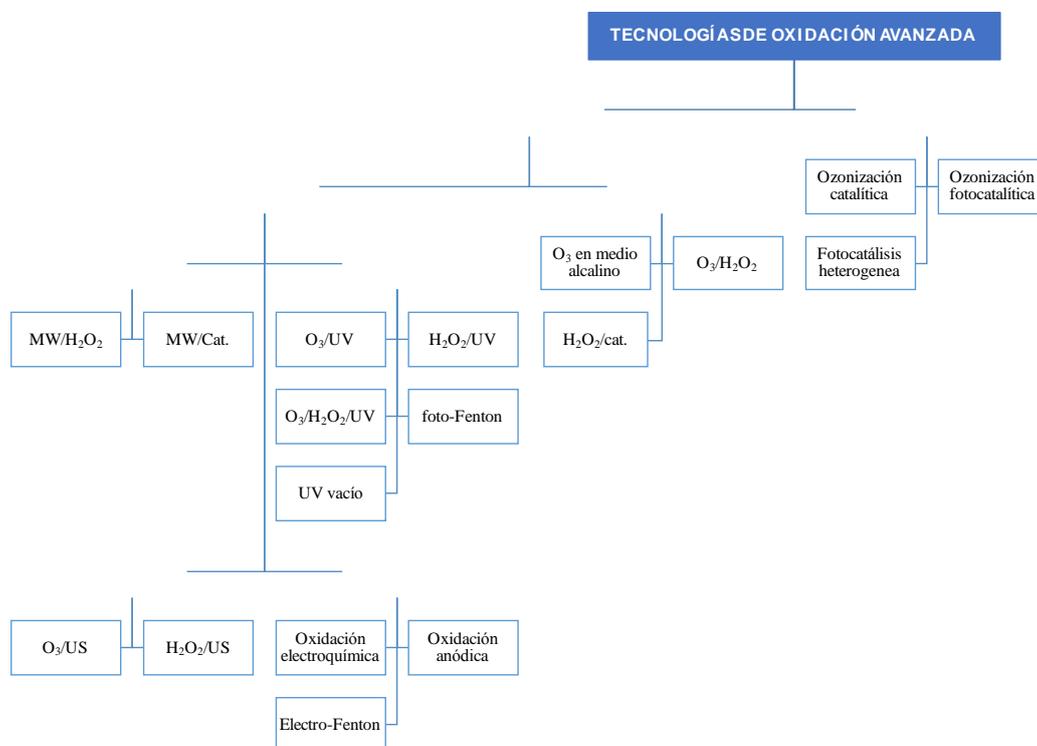


Figura 1 Diferentes tecnologías de los Procesos de Oxidación Avanzada. (Adaptada de Fernández-Alba, A. R., 2006).

Los POAs emplean reactivos caros como el peróxido de hidrógeno o el ozono, o consumen grandes cantidades de energía (UV, etc.). Se ha demostrado que cuando se combinan con otros procesos tales como adsorción o procesos biológicos alcanzan su potencial en cuanto a eficiencia económica por el ahorro en productos químicos y/o energía



3. PROCESOS NO FOTOQUÍMICOS

Los POA no fotoquímicos originan especies muy reactivas, (principalmente el radical hidroxilo) a través de la transformación de especies químicas o mediante la utilización de distintas formas de energía, a excepción de la irradiación luminosa.

3.1. Ozonización

El ozono se puede utilizar para la mineralización (eliminación de COT) de moléculas orgánicas, aunque en muchos casos implica el uso de altas dosis de ozono y el encarecimiento del proceso.

En la potabilización del agua el ozono se puede aplicar en las diferentes fases o etapas del proceso que se pueden observar en la Figura 2.

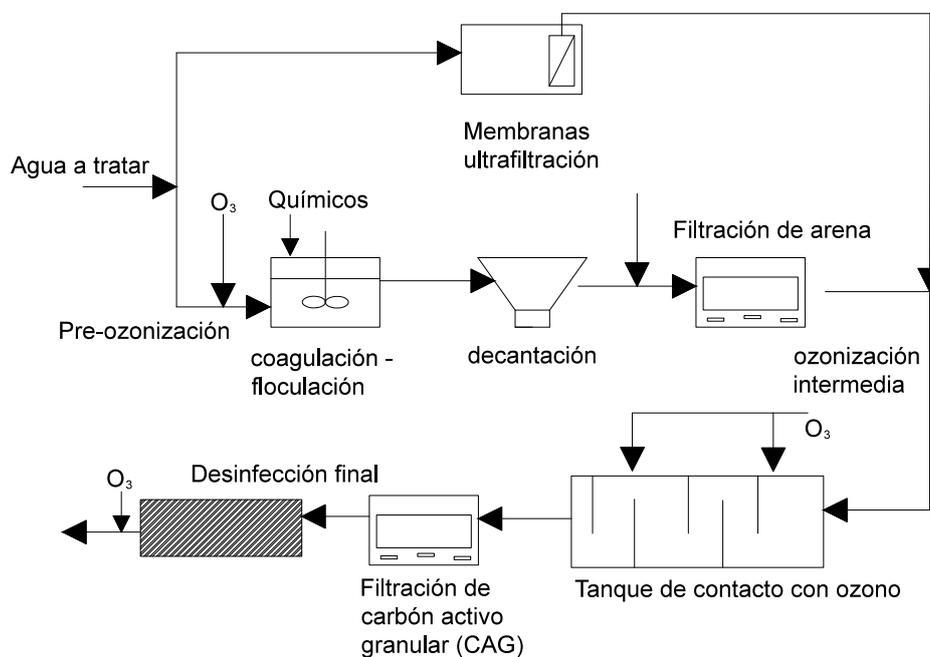


Figura 2 Proceso general utilizado en el tratamiento de aguas con ozono (adaptado de Deininger, R. 1998).

En la potabilización del agua el ozono se puede aplicar en las diferentes fases o etapas del proceso:

- Preozonización: se realiza al comienzo del tratamiento incorporando el ozono al agua bruta, con lo cual, a la vez que se realiza una primera desinfección, se puede eliminar el hierro y manganeso y, también, ayudar al proceso de coagulación, especialmente en aguas con elevada dureza.
- Ozonización intermedia: se puede aplicar antes de la filtración y en este caso, además de oxidar a la materia orgánica natural, favorece su eliminación biológica en los filtros de arena.
- Postozonización: se emplea en la fase final, a la salida de la planta.



A veces suele utilizarse simultáneamente en dos de las etapas de tratamiento o en las tres mencionadas.

Como el ozono es muy caro, una buena estrategia es la utilización de la ozonización como pretratamiento, ya que los productos de la oxidación parcial con ozono son generalmente más fácilmente biodegradables que sus precursores.

3.1.1. Proceso de ozonización

En la ozonización la eficacia depende de la contaminación (química y biológica) del agua a ser tratada, del tiempo de contacto y de la concentración de ozono. Los componentes de un sistema de ozonización se muestran en la Figura 3

1. Preparación del gas de alimentación
2. Generación del ozono
3. Contacto del ozono que suele realizarse bien por difusores de burbuja o mediante inyectoros del tipo Venturi
4. Destrucción del ozono que se realiza por destrucción térmica o bien por destrucción catalítica con catalizadores de paladio, óxido de níquel o manganeso

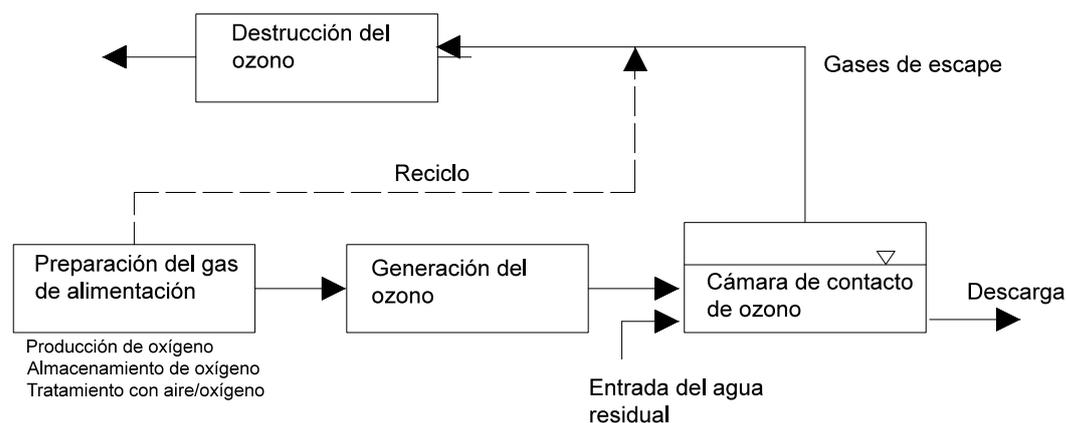


Figura 3 Proceso de ozonización (Adaptada de E.Almeida, 2004).

3.1.1.1. Generación de ozono

El ozono se produce en un generador de ozono. El gas de alimentación puede ser aire u oxígeno puro. Aproximadamente de 1 a 10 por ciento del oxígeno que fluye por los electrodos se transforma en ozono. (Santiago, E.B. 2005)

Cuando se utiliza aire, la concentración de ozono a la salida del ozonizador varía entre el 1 y el 4 por ciento y si se emplea oxígeno puro, la concentración suele oscilar entre el 4 y el 12 por ciento en peso.

Existen diferentes métodos para la producción de ozono que se pueden dividir en tres categorías, según se utilice: la descarga de corona, la descarga electroquímica y los métodos UV. Entre ellas, la **descarga de corona** o también conocido como “descargas eléctricas silenciosas”, es el método de generación más utilizado con diferencia.



En cualquier caso, el ozono en su empleo industrial, ya sea partiendo del aire o del oxígeno puro, se obtiene por descarga eléctrica alterna de alta tensión, para evitar la formación de un arco eléctrico (descarga eléctrica silenciosa), los dos electrodos están separados por un medio dieléctrico, generalmente vidrio.

La descarga de corona entre los dos electrodos causa que un electrón fluya a través del hueco de descarga, como se muestra en la Figura 4. Esos electrones suministran la energía para disociar las moléculas de oxígeno, produciéndose así la formación de ozono mediante las Ecuaciones 3 y 4.

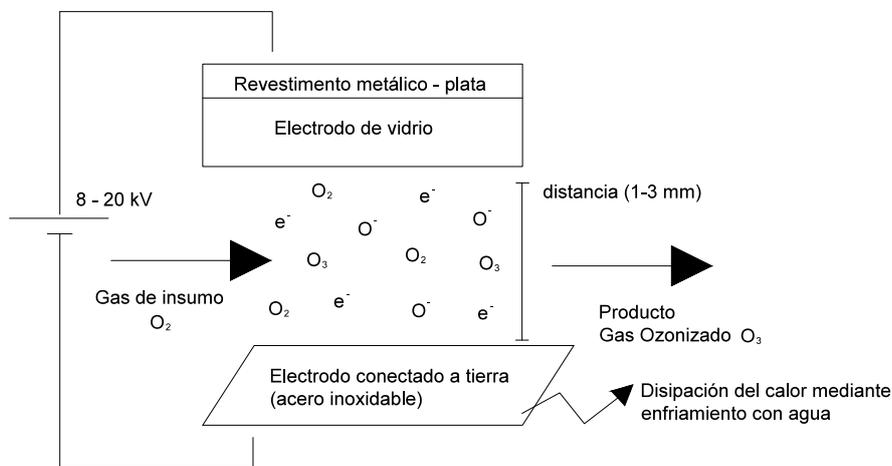


Figura 4 Producción de ozono (Adaptada de Santiago, E.B. 2005).

Estos dispositivos de descarga de corona generan gran cantidad de calor (alrededor de 80 a 95 por ciento de la energía se convierte en calor) que podría provocar la descomposición del ozono producido. Así pues, el sistema de refrigeración de los ozonizadores es muy importante para mantener una temperatura constante del gas dentro de la cámara de descarga. Este sistema se realiza normalmente mediante la circulación de un refrigerante tal como agua o aire.

La producción de ozono en estos equipos, está sujeta a una serie de parámetros interrelacionados, que influyen en gran medida en la eficaz generación o producción de ozono y que podrían reunirse en tres grupos:

- Parámetros del sistema: longitud del sistema de descarga, anchura del espacio de descarga y configuración y espesor del dieléctrico.
- Parámetros del proceso: concentración y producción del ozono y el rendimiento o necesidades de energía específica.
- Parámetros operacionales: tipo de tensión, frecuencia, densidad de potencia, presión de trabajo, temperatura de trabajo, velocidad de corriente del gas, composición y humedad del gas empleado



3.1.1.2. Contacto del ozono

Es necesario que el ozono entre en contacto con el agua a tratar y que se disperse de la manera más fina posible. Normalmente, esto se realiza a través de difusores de burbujas finas en cámaras de contacto. Los tipos de cámaras de contacto de burbujas difusas más utilizados son: inyección de presión positiva, de presión negativa, de agitación mecánica y las torres de lecho fijo. Los difusores de cámara con deflectores parecen ser los más comunes. En la Figura 5 se muestra una cámara de contacto con deflectores.

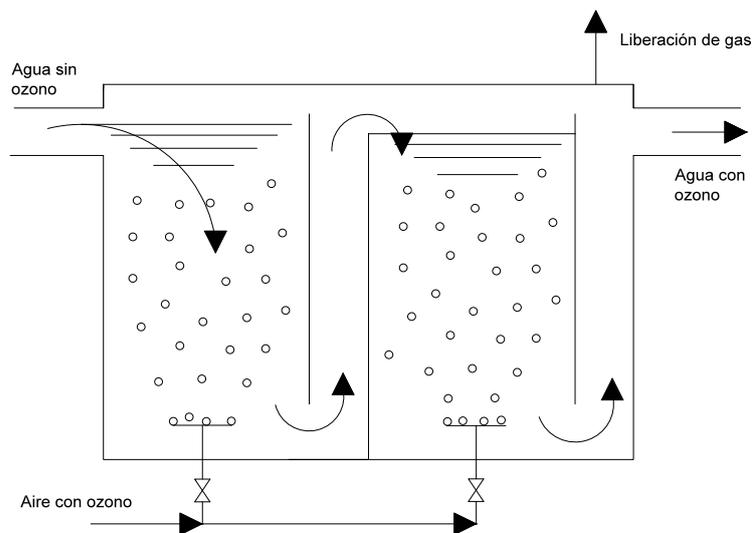


Figura 5 Cámara de contacto con deflectores (Adaptada de Deininger, R. 1998).

Una cámara típica generalmente tiene varios compartimentos en serie con difusores de burbuja en el fondo. En el primer compartimento, el agua fluye hacia abajo en sentido contrario al de las burbujas, que ascienden, y en el segundo compartimento el agua fluye hacia arriba. Las cámaras se cubren para prevenir el escape de ozono y aumentar la presión parcial del ozono en la cámara. Las cámaras adicionales garantizan el tiempo de contacto entre el ozono y el agua.

Cada una de las cámaras tiene puntos de muestreo para que se pueda determinar la concentración de ozono en cada cámara. Esto es necesario para calcular la concentración del producto y tiempo de retención a fin de conseguir el valor concentración por tiempo requerido. La última cámara todavía debe tener una concentración de ozono de 0,1 ppm.

3.1.1.3. Destrucción del ozono

El gas liberado por las cámaras de contacto de ozono generalmente excede el límite establecido de 0,1 ppm por lo que el ozono restante se tiene que reciclar o destruir. (Santiago, E.B. 2005).

El gas liberado pasa primero por un dispositivo que captura gotas de agua en una malla de acero inoxidable. Luego, el gas se calienta y pasa por una unidad de destrucción que contiene un catalizador para acelerar el proceso. El requerimiento de energía oscila entre 1 y 3 kW por cada 3 m³/min del flujo de gas. (Santiago, E.B. 2005).



En una planta de tratamiento de agua, los monitores de ozono supervisan continuamente las concentraciones de ozono en el agua de las celdas de la cámara de contacto, en el aire en contacto con el flujo de los gases liberados, y en el aire ambiental dentro y alrededor de la planta de ozono. Las alarmas generales se activan ante una concentración de 0,1 ppm y los generadores de ozono se detienen instantáneamente ante una concentración de 0,3 ppm. Este es un gran avance con respecto a la prueba del “olfato” usada en las plantas antiguas de Europa.

3.1.2. Aplicaciones

Actualmente, la ozonización es una técnica de oxidación química con una gran variedad de aplicaciones, que incluye: desinfección, oxidación de microcontaminantes orgánicos recalcitrantes (fármacos, pesticidas, contaminantes fenólicos, entre otros), oxidación de contaminantes inorgánicos (hierro, manganeso y sulfitos), eliminación de color y sabor, potabilización de aguas y depuración de aguas residuales. (Bablon, G, 2005).

Por ejemplo, hay instalados muchos ozonizadores para la eliminación de olores de plantas de tratamiento de aguas residuales. En este caso la reacción tiene lugar en la fase gaseosa y el ozono oxida los compuestos responsables de los olores.

El ozono también se puede utilizar para obtener agua de alta pureza necesaria en distintos tipos de actividades como: industria de bebidas embotelladas y alimentaria, industria farmacéutica, e incluso industria electrónica, donde se hacen lavados en diferentes etapas del proceso con agua ozonizada para oxidar los materiales orgánicos presentes en la superficie de componentes electrónicos. También se utiliza para el tratamiento del agua de piscinas y de piscifactorias.

La acción del ozono es conveniente para el tratamiento de especies químicas que contienen sitios nucleofílicos caracterizados por la presencia del O, N, S o fósforo. Debido a la acción del ozono, sustancias como aminas, pesticidas y especies aromáticas pueden ser transformadas y llevadas a un estado en el cual su biodegradabilidad puede realizarse fácilmente. (Bablon, G, 2005).

En muchos casos y dependiendo del tipo de efluente, la eliminación de la materia orgánica implica el uso de altas dosis de ozono, incrementando el coste del tratamiento. La dosis de ozono a utilizar disminuye considerablemente cuando el objetivo es aumentar la biodegradabilidad del efluente, en vez de buscar la mineralización de la materia orgánica presente.

Así, la ozonización puede aplicarse después del tratamiento de lodos activados, como tratamiento terciario, a fin de eliminar los contaminantes emergentes remanentes en el efluente, así como disminuir el contenido de materia orgánica difícilmente biodegradable.

En la Tabla 2 se muestran unos ejemplos de trabajos relacionados con la aplicación de ozono de la industria papelera y derivados.



Tabla 2: Diferentes trabajos relacionados con la aplicación de O₃ en efluentes recalitrantes en la industria papelera y derivados.

| | |
|--|---|
| <i>Efluente 1:</i> Efluentes del proceso de blanqueamiento de una industria de celulosa y papel (A. Mounteer, 2005). | |
| Condiciones Experimentales | Resultados obtenidos |
| Dosis O ₃ = 50 – 250 mg/L Prod. de O ₃ = 3 – 20 mg/min pH= 7 | Se comprobó que el empleo de ozono como pretratamiento de un reactor biológico es efectivo, principalmente debido al aumento de la biodegradabilidad del efluente, comprobada mediante el aumento de la DBO junto con la disminución de la DQO. Se observa la posibilidad de toxicidad en el efluente después de la aplicación de ozono, esto aún es asunto de discusión. |
| <i>Efluente 2:</i> Efluentes de la industria de pulpa (efluente alcalino). DQO = 1586.3 mg/L; COT = 700.5; mg/L; Cor=1542.3 C.U; DBO= 282.2 mg/L (M. Mohseni, 2005). | |
| Condiciones Experimentales | Resultados obtenidos |
| Dosis O ₃ = 0,7- 0,8 mg/ml pH= 11 Caudal de O ₃ = 185- 280 ml/min Tiempo de reacción= 120 min | Se escogió el efluente alcalino para realizar los experimentos debido a la contribución significativa de compuestos de alto peso molecular (HMW). Los HMW son los mayores contribuyentes de los compuestos refractarios. La aplicación del ozono influye satisfactoriamente aumentando la biodegradabilidad del efluente. Hubo transformación de HWM a LWM. |
| <i>Efluente 3:</i> Efluentes secundarios de una industria de pulpa y papel. DQO = 400 mg/L; COT = 110 mg/L; AOX=1,94 mg/L (F. Kargi, 2007). | |
| Condiciones Experimentales | Resultados obtenidos |
| Prod. de O ₃ = 4,7 – 11,9 g/h pH= 3 – 11 Tiempo de reacción = 30 min | Se obtuvieron eficiencias de reducción de COT y color de 29 y 91% respectivamente a pH=7, sobre los AOX la ozonización incrementó la reducción de 62% hasta 82% cuando la producción se aumentó de 4,7 para 11,9 g/h. |
| <i>Efluente 4:</i> Derivados de la lignina presentes en efluentes de la industria de papel y celulosa. (n-alcanos, ácidos grasos, éster) (T. Kreetachat, 2007). | |
| Condiciones Experimentales | Resultados obtenidos |
| Caudal de O ₃ =1,0 – 4,0 L/min Prod. de O ₃ = 20 – 150 mg/min | Se observan resultados similares a los estudios ya citados, la remoción de color fue superior a 90%, y la biodegradabilidad medida como DBO/DQO, aumentó de 0,10 a 0,32 cuando el caudal de ozono fue de 4,0 L/min. |

3.1.3. Reactividad

El ozono puede reaccionar con los compuestos a tratar mediante dos mecanismos, la vía directa y la vía indirecta. Estas dos vías de reacción conducen a diferentes productos de oxidación y son controladas por diferentes cinéticas de reacción:

Reacción directa: es un mecanismo bastante selectivo que reacciona preferiblemente con materia orgánica con dobles enlaces, aromáticos o aminas

Reacción indirecta: Un proceso de radicales libres es menos selectivo que uno de reacción directa. Sin embargo, se realiza a mayor velocidad lo cual puede ser más importante en un proceso de tratamiento de aguas residuales.

Otros parámetros fundamentales a tener en cuenta son:

- El pH: El aumento de pH ha demostrado disminuir la estabilidad del ozono.
- La dosificación requerida: En la mayoría de los casos se requieren unos pocos mg O₃/l de agua residual.



- El tiempo de residencia: El tiempo de contacto óptimo, depende básicamente del objetivo de la ozonización. En general, las reacciones de oxidación del ozono con los fenoles ocurren en corto tiempo.
- El gas de alimentación: Podría utilizarse oxígeno puro o aire atmosférico, pero más del 99% de los sistemas que utilizan ozono para el tratamiento de sus aguas, utilizan aire como gas de alimentación.

3.1.4. Ventajas e inconvenientes

Entre las ventajas, cabría citar las siguientes: (M.Mohseni, 2005):

- La materia prima utilizada (aire u oxígeno) es muy asequible, y sólo requiere un tratamiento previo no muy complejo (filtración, secado).
- Reacciona rápidamente con contaminantes orgánicos e inorgánicos debido a su elevado potencial redox y reactividad.
- Conjuntamente con la disminución de la DQO y la desinfección, disminuye el color y la turbidez.
- Los posibles excesos de ozono en el agua se descomponen rápidamente pasando a oxígeno, sin dejar agentes extraños en el medio.

Entre las desventajas estarían:

- El rendimiento energético de la generación de ozono es muy bajo y la concentración de ozono en el gas ozonizado suele ser relativamente baja (2-5% en aire, 3-4 veces más con oxígeno).
- Se ha de generar «in situ».
- Por lo general, la etapa controlante es la transferencia de materia del ozono a la fase acuosa.
- El ozono es irritante y tóxico a altas concentraciones, por lo que el ozono residual debe eliminarse, aunque su eliminación es fácil.
- El coste es relativamente elevado.

3.2. Oxidación electroquímica

Los procesos electroquímicos de oxidación avanzada (peoA) más sencillos son la electrooxidación u oxidación anódica (oA), basada en la destrucción de los compuestos orgánicos bajo la acción del ánodo de la celda electrolítica. Cuando se genera H_2O_2 en el cátodo alimentado con O_2 o aire, se utiliza la oA con H_2O_2 electrogenerado.

Se ha puesto de manifiesto que los procesos electroquímicos avanzados de oxidación son muy atractivos para el tratamiento de aguas residuales.

El proceso electroquímico posee las siguientes características básicas:

- Trabaja a presión atmosférica.
- Temperatura inferior a $100^\circ C$.
- La velocidad de la reacción está comandada por la densidad de corriente aplicada (A/m^2).
- Sin intensidad la reacción o tratamiento se detiene.
- Tiene fáciles puestas en marcha y paradas del sistema.



- Es de fácil regulación de la capacidad de tratamiento (control desde intensidad máxima a cero).

La eficiencia de un proceso de tratamiento de aguas depende de diferentes factores y variables, que pueden englobarse en las condiciones experimentales, los métodos analíticos y las condiciones de operación. Entre las variables de control destacan por su influencia en el proceso: electrolito de soporte, pH del medio, temperatura, concentración del compuesto orgánico, y el tipo de material anódico donde se llevarán a cabo las reacciones de oxidación.

Con el propósito de obtener óptimos resultados en la eliminación electroquímica de compuestos orgánicos, varios materiales anódicos se han investigado comúnmente, incluyendo óxidos metálicos (Comninellis, Ch. and Plattner, E, 1998).

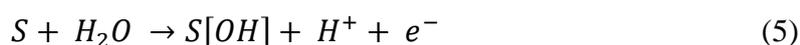
3.2.1. Mecanismo de eliminación de compuestos orgánicos

El tratamiento electroquímico del agua se puede subdividir en dos categorías: (i) oxidación anódica directa; y (ii) oxidación indirecta usando oxidantes formados anódicamente (cloro, hipoclorito, peróxido, ozono, reactivo de Fenton, peroxodisulfato).

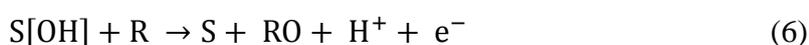
Un caso especial es la **oxidación indirecta**, frecuentemente llamada oxidación electroquímica mediada (MEO), que implica el uso de iones metálicos con un alto potencial de oxidación (ex. plata y cobre) que se pueden generar electroquímicamente en un ciclo cerrado que evita en gran parte emisiones.

La **oxidación anódica directa** requiere de dos características principales para un ánodo conveniente: alto sobre-potencial de oxígeno y estabilidad a la corrosión. D. C. Jonhson y colaboradores han descrito un modelo que describe los pasos relevantes en el curso de la oxidación anódica de una molécula orgánica (Ecuaciones 5-7):

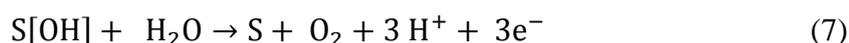
1. Descarga del agua formando radicales hidroxilo adsorbidos en la superficie del electrodo (S)



2. El OH adsorbido es el «estado activo» del agua, donde da lugar a las reacciones de O-transferencia a la molécula orgánica R



3. Co-evolución del O₂ por la oxidación del agua, que disminuye la eficiencia en corriente



En el esquema presentado por Comninellis de la Figura 6, los procesos de oxidación de compuestos orgánicos en electrodos «activos» (a, b, c, d) y «no-activos» (a, e, f) se explican como sigue (Comninellis, Ch. 2005):

1. Ruptura del agua para producir radicales hidroxilo
2. Formación del óxido metálico superior



3. Oxidación parcial (selectiva) de los compuestos orgánicos, R, vía la formación del óxido metálico superior
4. Evolución de oxígeno a través de la descomposición química del óxido metálico superior
5. Combustión de los compuestos orgánicos a través de los radicales hidroxilo

Evolución de oxígeno por la oxidación electroquímica de los radicales hidroxilo

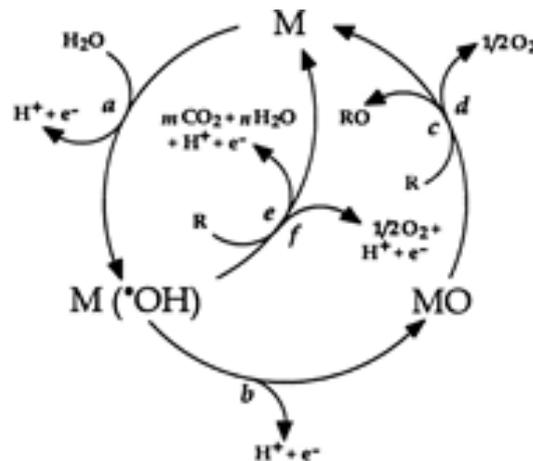


Figura 6 Representación de los procesos de oxidación de compuestos orgánicos (Propuesto por Comninellis, Ch, 2005).

3.2.2. Aplicaciones

La aplicación de la oxidación electroquímica al tratamiento de efluentes contaminados con compuestos orgánicos permite reducirlos, transformarlos o eliminarlos. Mediante la selección adecuada de los electrodos y del electrolito, se generan oxiradicales con un poder oxidante superior al de cualquier sustancia química oxidante convencional, los cuales dan lugar a la oxidación de la materia orgánica, dando como productos CO_2 y H_2O .

3.2.3. Electrodo de diamante (BDD)

En el caso del electrodo de diamante (BDD), éste representa un material atractivo para la degradación de los agentes contaminantes como amoníaco, cianuro, fenol, clorofenoles, anilina, varios colorantes, surfactantes, alcoholes y muchos otros compuestos. (Polcaro, A. 2002).

Un grupo suizo, investigó a fondo el comportamiento de los ánodos de Si/BDD en solución ácida para la oxidación de una amplia gama de agentes contaminantes, y observaron que la mineralización completa fue obtenida con todas las condiciones experimentales estudiadas.

Algunas investigaciones también se han propuesto comparar el comportamiento de BDD con otros electrodos, tales como SnO_2 , PbO_2 , IrO_2 , en la oxidación de compuestos orgánicos.



Otros diversos materiales anódicos tienen preferencia para los procesos de oxidación electroquímica, como el platino, el níquel, el carbón vítreo y los electrodos con soporte de titanio y diferente tipo de óxido como recubrimiento (IrO_2 , RuO_2 , PbO_2 y SnO_2) y Bi así como Fe para dopar al PbO_2 .

Una alta velocidad de eliminación fue obtenida con ánodos de dióxido del plomo usando una celda electroquímica de lecho empacado («packed-bed») donde se obtuvo buenas eficacias del remoción, con valores razonables de eficiencia a partir del 15 hasta el 40% para la oxidación completa de la anilina a CO.

Consecuentemente, este material anódico se utilizó para la oxidación de varios compuestos orgánicos, como: indoles, glucosa, ácido oxálico, ácido choloranílico, trip-tofano, benzoquinona y p-nitrofenol.

En la Tabla 3 se encuentran algunos ejemplos importantes de oxidación electroquímica.

Tabla 3: Algunos ejemplos de sustancias orgánicas eliminadas de soluciones acuosas a diferentes condiciones experimentales.

| <i>Ánodo 1: Carbon felt (Polcaro, A, 1997)</i> | | | |
|---|------------------------|---|--|
| <i>Comp. Orgánico.</i> | <i>Eficiencia</i> | <i>Prod. Reacción</i> | <i>Inf. Adicional</i> |
| Clorofenoles | 30% | Ácidos alifáticos, principalmente ácido oxálico | Eliminación de compuestos clorados cíclicos; pH=2,5 |
| <i>Ánodo 2: Electrodo de diamante (BDD) (Gandini, D, 1999)</i> | | | |
| <i>Comp. Orgánico.</i> | <i>Eficiencia</i> | <i>Prod. Reacción</i> | <i>Inf. Adicional</i> |
| Isopropanol | 85% | Ácido Acético, oxálico y fórmico | 1M H_2SO_4 presenta limitaciones de transporte de masa |
| <i>Ánodo 3: Platino (Pt) (Comninellis, Ch, 1991)</i> | | | |
| <i>Comp. Orgánico.</i> | <i>Eficiencia</i> | <i>Prod. Reacción</i> | <i>Inf. Adicional</i> |
| Fenol | 25% (1,5h) EOI=0,13 | Ácidos maleico y fumárico | Influencia del pH en la eficiencia |
| <i>Ánodo 4: Titanio y dióxido de iridio (Ti/IrO₂) (Comninellis, Ch, 1992)</i> | | | |
| <i>Comp. Orgánico.</i> | <i>Eficiencia</i> | <i>Prod. Reacción</i> | <i>Inf. Adicional</i> |
| Fenol | EOI=0,17 | - | Ambiente alcalino (pH>9); T°=50°C Concentración=50mmol/dm ³ |
| <i>Ánodo 5: Titanio y dióxido de plomo (Ti/PbO₂) (Comninellis, Ch, 1992)</i> | | | |
| <i>Comp. Orgánico.</i> | <i>Eficiencia</i> | <i>Prod. Reacción</i> | <i>Inf. Adicional</i> |
| Fenol | EOI=0,18 | - | Ambiente alcalino (pH>9); T°=50°C Concentración=50mmol/dm ³ |
| <i>Ánodo 6: Titanio y dióxido de rutenio (Ti/RuO₂) (Comninellis, Ch, 1992)</i> | | | |
| <i>Comp. Orgánico.</i> | <i>Eficiencia</i> | <i>Prod. Reacción</i> | <i>Inf. Adicional</i> |
| Fenol | EOI=0,14 | - | Ambiente alcalino (pH>9); T°=50°C Concentración=50mmol/dm ³ |
| <i>Ánodo 7: Titanio y dióxido de estaño (Ti/SnO₂) (Comninellis, Ch, 1992)</i> | | | |
| <i>Comp. Orgánico.</i> | <i>Eficiencia</i> | <i>Prod. Reacción</i> | <i>Inf. Adicional</i> |
| Fenol | EOI=0,58 | Ácidos maleico, fumarico y oxálico | Ambiente alcalino (pH>9); T°=50°C Concentración=50mmol/dm ³ |
| <i>Ánodo 8: Electrodo de diamante (BDD) (E. Brillas, 2004)</i> | | | |
| <i>Comp. Orgánico.</i> | <i>Eficiencia</i> | <i>Prod. Reacción</i> | <i>Inf. Adicional</i> |
| Herbicidas | ACE=8-12% | 4-Clorofenol, 4-Cloro-o-cresol, ácido maleico y oxálico | 0,5M H_2SO_4 ; pH=3 [Herbicida]=100 mg/L |



| <i>Ánodo 9: BDD/Electro-Fenton (E. Brillas, 2004)</i> | | | |
|--|-------------------|---|--|
| <i>Comp. Orgánico.</i> | <i>Eficiencia</i> | <i>Prod. Reacción</i> | <i>Inf. Adicional</i> |
| Herbicidas | ACE=8-12% | 4-Clorofenol, 4-Cloro-o-cresol, ácido maleico y oxálico | 0,5M H ₂ SO ₄ ; pH=3 [Herbicida]=100 mg/L |
| <i>Ánodo 10: Dióxido de plomo (PbO₂) (B.Idbelkas, 2001)</i> | | | |
| <i>Comp. Orgánico.</i> | <i>Eficiencia</i> | <i>Prod. Reacción</i> | <i>Inf. Adicional</i> |
| Fenol | - | Hidroquinona y benzoquinona | T°=65°C; 0,2M H ₂ SO ₄ |
| <i>Ánodo 11: Platino (Pt) (B.Idbelkas, 2001)</i> | | | |
| <i>Comp. Orgánico.</i> | <i>Eficiencia</i> | <i>Prod. Reacción</i> | <i>Inf. Adicional</i> |
| Fenol | - | Hidroquinona, benzoquinona, ácido maleico, fumárico y oxálico | T°=65°C; 0,2M H ₂ SO ₄ |

A partir de dichos datos, se puede observar que la eficiencia de remoción del compuesto orgánico es alta o baja dependiendo del tipo de material anódico. Por otra parte, el tipo de compuesto orgánico es relevante en este método ya que puede requerir de ciertas condiciones experimentales para poder obtener mejores resultados de eliminación del mismo.

3.2.4. Ventajas e inconvenientes

Un proceso alternativo que puede ser considerado para el tratamiento de aguas residuales puede constituirlo la oxidación electroquímica.

La oxidación electroquímica presenta diferentes ventajas que le han permitido un crecimiento continuo:

- Versatilidad
- Compatibilidad ambiental
- Alta eficiencia en el uso de la energía
- Facilidad de automatización y seguridad
- Bajo coste
- Operara a condiciones ambientales

Una desventaja importante del proceso eF al degradar compuestos aromáticos es que se originan ácidos carboxílicos alifáticos de cadena corta que forman complejos de Fe(III) tan estables que no pueden ser destruidos fácilmente por los radicales OH•, tanto homogéneos como heterogéneos.

3.3. Radiólisis y tratamiento con haces de electrones

En primer término, es conveniente marcar la diferencia entre radiación e irradiación. Sin recurrir a tecnicismos, la radiación puede definirse como una forma de manifestación de la energía que se transmite a través del espacio en forma de partículas u ondas electromagnéticas (como la luz, el calor, las microondas, los rayos X y los rayos gamma). Cuando la radiación tiene la energía suficiente para provocar cambios en los átomos de la materia con que interacciona, se llama radiación ionizante.



En particular, la radiación gamma es de naturaleza similar a la luz visible o a las ondas de radio, la única diferencia es que tiene una longitud de onda muy corta y, por tanto, un nivel de energía más alto que la luz. Estas diferencias facilitan la penetración profunda de la radiación gamma dentro de ciertos materiales. Finalmente, la irradiación es el proceso mediante el cual se expone deliberadamente en forma controlada un material a la acción de una fuente de radiación, como pueden ser los rayos gamma o un haz de electrones.

Ataca principalmente a compuestos, difícilmente oxidables y atacables por HO[•]. Los compuestos pueden ser mineralizados o bien degradados productos de menor peso molecular.

Estos procesos se basan en la generación de electrones altamente reactivos, iones radicales y radicales neutros por exposición de las aguas a tratar a haces de partículas másicas u ondas electromagnéticas de alta energía (International Atomic Energy Agency, 2004). Cuando el haz de electrones penetra en el agua, los electrones pierden energía por colisiones no elásticas con las moléculas de H₂O, y se generan especies reactivas.

La combinación con ozono aumenta su eficiencia, debido a la rápida formación de especies reactivas adicionales.

3.3.1. Aplicaciones

Este proceso de oxidación avanzada es ideal para el tratamiento de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) y semivolátiles (SVOCs) en aguas subterráneas, residuales, potables y lixiviados. Ataca principalmente a compuestos halogenados como los bifenilos policlorados (en inglés, PCBs), difícilmente oxidables y atacables por HO[•]. (International Atomic Energy Agency, 2004).

En un contexto relacionado, existen algunas plantas de irradiación de barros cloacales con radiación γ (⁶⁰Co), cuyo objetivo esencial es la desinfección de los mismos para permitir su uso agrícola.



3.3.2. Ventajas e inconvenientes

Entre las ventajas estaría:

- Los compuestos pueden ser mineralizados o bien degradados a productos de menor peso molecular.
- El método no genera residuos, barros u otros desechos que necesiten tratamiento posterior, ni compuestos tóxicos como las dioxinas.
- Alta eficiencia e intensidad.
- El haz sólo se utiliza cuando se necesita, se interrumpe cuando se desea.

Entre las desventajas de este proceso estaría:

- Si las dosis de radiación son bajas, se pueden formar aldehídos, ácidos orgánicos y SVOCs resistentes.
- El proceso requiere alto consumo eléctrico.
- No es efectivo económicamente para concentraciones altas de contaminantes y, por lo tanto, es un método relativamente caro.
- Rango limitado de operación.

3.4. Irradiaciones gamma

Existen comercialmente diversos tamaños de irradiaciones. Los hay desde muy pequeños, para aplicaciones de investigación, hasta aquellos capaces de procesar grandes cantidades de producto. Las diferencias radican en el nivel de actividad de la fuente radiactiva y el método que se utiliza para mover el producto. Los principios de diseño básicos son: maximizar el aprovechamiento de la energía de radiación, proporcionar al producto una dosis relativamente uniforme y lograr una operación segura y sencilla.

3.4.1. Irradiadores gamma con fuentes de ^{60}Co

Los irradiadores gamma industriales más extendidos son aquellos que emplean como fuente de irradiación el ^{60}Co . El ^{60}Co se desintegra para formar ^{60}Ni , que es un isótopo estable. En este proceso de desintegración los núcleos de ^{60}Ni , así formados, se encuentran en un estado excitado, e inmediatamente emiten dos fotones de energía, para pasar a su estado fundamental. Estos dos fotones gamma son los responsables del proceso de irradiación en los irradiadores que portan este radionucleido.

El ^{60}Co se obtiene a partir del ^{59}Co mediante la reacción que se muestra en la Ecuación 8 de activación neutrónica:



Esta reacción se lleva a cabo en el interior de los reactores nucleares mediante el bombardeo neutrónico de barras de zircaloy (Plante, I.L., 2005) en cuyo interior se han depositados unas pastillas cilíndricas de ^{59}Co , con una pureza superior al 99,9%.



3.4.2. Irradiadores gamma con fuentes de ^{137}Cs

El cesio ^{137}Cs se forma en el proceso de desintegración del combustible nuclear de las centrales nucleares y se obtiene mediante la aplicación de procesos separativos que permiten extraerlo en forma de cloruro de cesio.

Las fuentes de ^{137}Cs poseen un diseño similar a las de ^{60}Co , pero las cámaras de irradiación donde se ubican requieren un menor blindaje, ya que los fotones gamma emitidos en la desintegración del ^{137}Cs son de menor energía.

El uso de fuentes de ^{137}Cs en los irradiadores presenta la ventaja de una menor frecuencia de reemplazo por pérdida de actividad debido su desintegración, ya que el ^{137}Cs posee un periodo de semidesintegración de 30,17 años frente a los 5,27 años del ^{60}Co .

3.4.3. Instalaciones industriales de irradiación gamma

En una instalación industrial de este tipo cabe destacar las zonas definidas y se pueden observar en la Figura 7.

- La cámara puede estar inundada con agua a modo de blindaje o bien se almacena en seco, en un recinto cuyas paredes sirven de blindaje y poseen un espesor determinado.
- Cámara de irradiación, adecuadamente blindada, que garanticen que en su interior quede contenida la radiación.
- Sala de control
- Sistemas de aporte del material a irradiar.
- Sistemas auxiliares de apoyo.

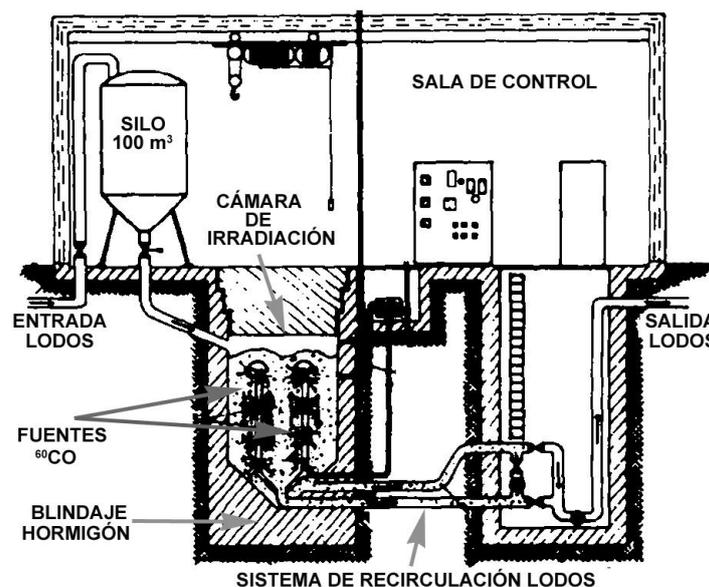


Figura 7 Esquema tipo de una planta de irradiación con fuentes gamma. (Plante, I.L., 2005).





3.4.4. Aplicaciones

En la Tabla 4 se recogen algunos de los países en los que hoy en día se utilizan estas instalaciones, así como el tratamiento para el que se emplean (International Atomic Energy Agency, 2004).

Tabla 4: Irradiadores gamma empleados en el tratamiento de agua y lodos.

| País | Material tratado | Función del tratamiento |
|-----------------|---------------------------|--------------------------------------|
| Austria | Agua residual | Reducción en el contenido de fenoles |
| Canadá | Lodos de depuradoras | Desinfección previa al compostaje |
| República Checa | Agua potable | Desinfección |
| Alemania | Lodos de depuradoras | Desinfección previa al compostaje |
| | Agua de pozo | Eliminación de microorganismos |
| India | Lodos de depuradoras | Desinfección previa al compostaje |
| Japón | Lodos de depuradoras | Desinfección previa al compostaje |
| | Lixiviados de depuradoras | Eliminación de contaminantes |
| Noruega | Lodos de depuradoras | Desinfección previa al compostaje |

3.4.5. Ventajas e inconvenientes

Las principales ventajas que presenta el uso de irradiadores en el tratamiento de las aguas residuales o de los lodos de depuradoras son:

- Proporciona elevadas dosis.
- Tiene una elevada penetración.
- Proceso preciso.
- El proceso es fácil de controlar.
- Proporciona una irradiación uniforme y de gran tamaño.

Los inconvenientes que plantea el uso de este tipo de tecnología son los que se detallan a continuación:

- Altos costes de construcción.
- Se requieren instalaciones industriales dotadas de blindajes biológicos con elevados espesores.
- Es necesario el reemplazo de las fuentes radiactivas debido al decaimiento de su actividad.
- Se necesitan fuentes de muy alta actividad para proporcionar la tasa de dosis requerida.
- Imposibilidad de modular la profundidad del haz de radiación.
-

Pero a pesar de los inconvenientes mencionados anteriormente esta tecnología ha sido usada desde 1973 (International Atomic Energy Agency, 2004)



3.5. Aceleradores de electrones

En la actualidad se está imponiendo el uso de los aceleradores de electrones como un sistema eficaz y competitivo en el tratamiento de agua potable o residual, ya que a diferencia de los irradiadores gamma el uso de los aceleradores implica menos riesgos desde el punto de vista de la protección radiológica.

En la actualidad se está imponiendo el uso de los aceleradores de electrones como un sistema eficaz y competitivo en el tratamiento de agua potable o residual, ya que a diferencia de los irradiadores gamma el uso de los aceleradores implica menos riesgos desde el punto de vista de la protección radiológica.

En la actualidad hay más de 1300 aceleradores de electrones uso en todo el mundo, bien sea en fase de investigación o instalados en plantas industriales (International Atomic Energy Agency. Radiation treatment of polluted water and wastewater).

3.5.1. Aplicaciones

La mayoría de los aceleradores se utilizan para la transformación industrial de productos poliméricos. Sin embargo, su uso en aplicaciones ambientales está cada vez más extendido, destacando entre estos usos los que a continuación se detallan (Getoff,N. 1996):

- Aguas residuales procedentes de la industria textil.
- Aguas residuales procedentes de la industria papelera.
- Aguas con un elevado contenido en metales pesados (Cd, Hg, Pb, Cr, entre otros).
- aguas subterráneas contaminadas con contaminantes orgánicos y sobre todo pesticidas
- Desinfección de aguas potables

3.5.2. Ventajas e inconvenientes

Las principales ventajas que presenta el uso de aceleradores respecto los irradiadores son:

- Se pueden activar o desactivar a voluntad, lo que implica un menor coste en el diseño de la instalación desde el punto de vista de la protección radiológica.
- Proporcionan un mayor poder de penetración.
- Mayor energía depositada en las aguas a tratar, ya que esta tecnología permite la modulación del haz incidente, lo que no es posible cuando se emplean irradiadores gamma.

3.5.3. Clasificación de los aceleradores de electrones

La clasificación de los aceleradores se puede realizar atendiendo a la máxima energía que son capaces de suministrar a los electrones. De acuerdo con esto podemos distinguir tres grandes grupos:

- Aceleradores de bajas energías: proporcionan haces de electrones con energías inferiores a los 0,5 MeV. Se suelen emplear como sistemas modulares



complementarios a los tratamientos convencionales de las aguas residuales, o bien, como dispositivos móviles empleado en el tratamiento de agua potable.

- Aceleradores con energías comprendidas entre los 0,5 y 10 MeV.
- Aceleradores de altas energías: son aquellos que pueden proporcionar haces de electrones con energías superiores a los 10 MeV. Se suelen emplear para el tratamiento de lodos de depuradoras

3.5.4. Funcionamiento y componentes de un acelerador de electrones

El funcionamiento de un acelerador de partículas es similar al de un tubo de televisión. En los aceleradores de electrones se generan electrones calentando el cátodo hasta incandescencia, mediante el paso de una corriente eléctrica (Figura 9). Al aumentar la temperatura también aumenta la probabilidad de que un electrón de la corteza atómica la abandone momentáneamente. Si no existe en las proximidades un campo electromagnético que lo acelere en dirección contraria este electrón regresaría al átomo ionizado al atraerse las cargas.

A su vez, estos electrones se hacen pasar a través de un conjunto de placas a las que se les aplica una polaridad opuesta a la del electrón, de manera que cuando éste la traspasa, a través de un agujero practicado en ella, la polaridad de invierte, de forma que en ese momento la placa repele el electrón, acelerándolo hacia la placa siguiente. Generalmente, no se acelera una sola partícula, sino un continuo de ella generando haces de partículas, de modo que se aplica a cada placa un potencial alterno cuidadosamente controlado, consiguiendo así un haz de partículas con una energía determinada. Por todo ello, en un acelerador de electrones podemos distinguir los siguientes componentes esenciales, mostrados en la Figura 8.

- Fuente de electrones.
- Fuente de alto voltaje, con su correspondiente intercambiador de calor. Intercambiadores de calor.
- Tubo hueco de longitud determinada donde se aceleran los electrones hasta la energía deseada.
- Electrodo cilíndricos aislados eléctricamente. Fuente de voltaje alterna.
- Lentes magnéticas y eléctricas para focalizar el haz. Cono de irradiación.

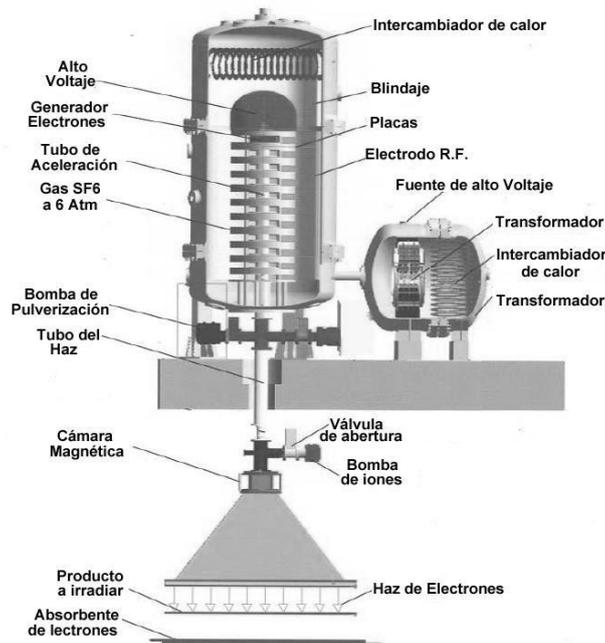


Figura 8 Componentes de un acelerador de electrones. (Adaptado de International Atomic Energy Agency, 2004).

3.5.5. Esquema tipo de una planta de irradiación

En la Figura 9 se muestra el esquema de una planta piloto destinada al tratamiento de aguas residuales procedentes de la industria textil (International Atomic Energy Agency, 2004).

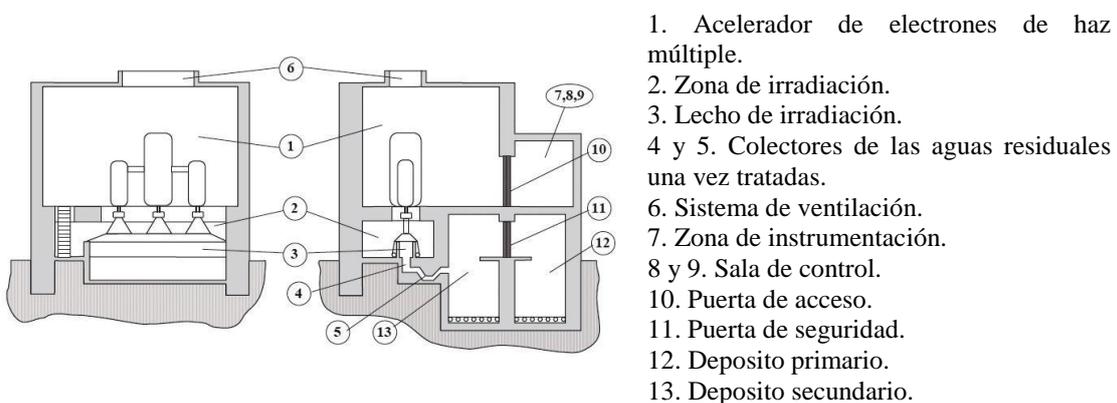


Figura 9 Esquema de una planta piloto destinada a la irradiación de agua residuales industriales (Adaptada de International Atomic Energy Agency, 2004).

En ella se pueden distinguir los siguientes componentes.

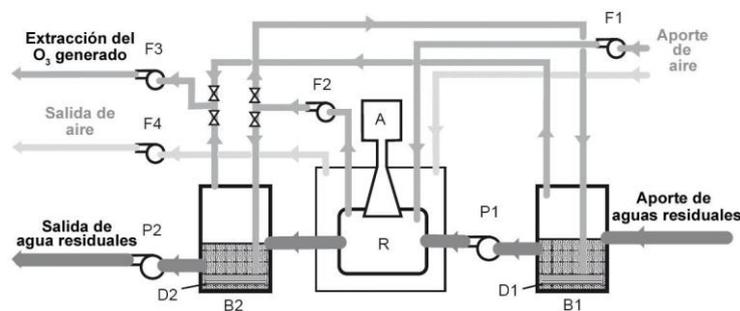
- Acelerador de electrones, localizado en el interior de la cámara de irradiación, ya que durante su funcionamiento se producen rayos-X como resultado de la interacción de los electrones con el material a irradiar.
- Cámara de irradiación, dotada de un blindaje, generalmente de hormigón, con un espesor suficiente que evite la fuga de los rayos X retrodispersados.



- Zona de control.
- Sistema de inyección del material a irradiar.
- Sistema de aireación.
- Sistemas de extracción forzada de la cámara de irradiación, cuya misión es eliminar el ozono formado durante el proceso de irradiación.

A modo de ejemplo, en la Figura 10 se muestra el esquema de una planta de tratamiento de aguas residuales convencional a la que se le ha acoplado un generador de electrones entre el reactor primario y el reactor secundario.

Las zonas que se muestran en la Figura 10 son:



R. Reactor Físico-Químico.
A. Acelerador de electrones.
F1. Inyector de aire.
F2-F4. Extractores de aire.
P1 y P2. Bombas de agua.
B1. Reactor primario.
B2. Reactor secundario.
D1 y D2. Difusores de aire.

Figura 10 Esquema tipo de una planta de tratamiento de aguas residuales que incorpora un generador de electrones (Adaptada de International Atomic Energy Agency, 2004).

3.6. Plasma no térmico

Básicamente la técnica consiste en la creación de un medio ionizado mediante el establecimiento de un campo eléctrico impulsado a través de los gases que deben tratarse.

Un plasma no térmico es un gas parcialmente ionizado en el cual la energía de los electrones es considerablemente mayor que la de los iones y las moléculas del gas, de tal forma que el gas se encuentra a temperatura y presión ambiente.

Las técnicas utilizadas para la generación de plasmas no térmicos se pueden clasificar en haz de electrones o en descargas eléctricas. En el caso del **haz de electrones** la generación de electrones altamente energéticos se realiza fuera del gas a tratar mientras que en el caso de los sistemas de descargas pulsadas esta generación se realiza directamente en el interior del gas a tratar, lo que supone una clara ventaja en el diseño del equipo.

Una vez formados los electrones son acelerados hacia mayores energías y pueden colisionar con las moléculas del medio, liberando más electrones en el proceso. Estas avalanchas de electrones son las denominadas descargas corona.

En comparación con el plasma térmico, en el cual la temperatura de los iones y de los electrones es igual, la temperatura de los electrones en el plasma frío es mucho más alta que la de los iones. Puesto que los iones y las partículas sin carga no se calientan tanto como los electrones, a este plasma se denomina “frío” o “no térmico”.



3.6.1. Aplicaciones

Eliminación de diferentes tipos de compuestos entre los que destacan: compuestos orgánicos volátiles (COV's), olores, materiales orgánicos como clorofluorcarburos (CFC), y los gases de combustión (como óxido de nitrógeno (NOx) y óxidos de azufre (SOx)) y reducción de partículas.

El plasma no térmico constituye una tecnología emergente cuya eficacia ha sido documentada en la literatura científica, aunque no se encuentra en explotación a escala industrial.

Por una parte *Powerspan Corporation* combina el plasma no térmico con un precipitador electrostático húmedo para capturar particulados y neutralizar ácidos en las emisiones. Su aplicación ha sido las centrales eléctricas que funcionan con carbón. El sistema de plasma térmico se ha ensayado también, de modo experimental, en el sector de la automoción. El grupo *Peugeot Citroën* está ensayando un sistema de plasma no térmico combinado con un catalizador. El sistema plasma no térmico es insensible a la contaminación generada por el azufre contenido en el combustible, que va acompañada de una reducción de eficacia de los catalizadores convencionales, tras recorrer varios miles de kilómetros (Movigi, Proyecto Plasma no térmico).

Fuera de estos ámbitos experimentales no existen equipos de filtración basados en el plasma no térmico comercializados actualmente.

3.6.2. Ventajas e inconvenientes

Las ventajas que presenta frente a otros sistemas son:

- Coste moderado.
- No genera subproductos tóxicos como dioxinas o furanos.
- Alta eficiencia. Los ensayos realizados en banco de pruebas muestran una reducción de las emisiones de óxidos de nitrógeno (NOx) superiores al 70% y de dióxido de azufre, superiores el 80%.
- Opera a temperatura ambiente.
- No requiere de catalizadores.
- No requiere combustible de apoyo, por lo que no genera emisiones secundarias.

3.7. Oxidación en agua subcrítica u oxidación con aire húmedo.

El proceso de oxidación húmeda (WO por sus siglas en inglés – *Wet Oxidation*, o WAO – *Wet Air Oxidation*) consiste en mezclar el agua residual con oxígeno (o aire) como agente oxidante para producir la degradación en la fase líquida a presión y temperatura elevada. El proceso se puede también llevar a cabo en presencia de un catalizador (CWO – *Catalytic Wet Oxidation*, o CWAO), reduciendo significativamente la temperatura y la presión utilizadas.



3.7.1. Descripción del proceso

Contaminantes orgánicos y los algunos inorgánicos son oxidados en la fase líquida entrando en contacto el líquido con el aire a alta presión a las temperaturas que están típicamente comprendidas entre 120 °C y 310 °C.

En el proceso tradicional de CWAO, la fase líquida y el aire a alta presión se pasan en forma de co-corriente sobre un catalizador inmóvil. La presión de funcionamiento se mantiene bien sobre la presión de saturación del agua a las temperaturas de la reacción de modo que la reacción ocurra en la fase líquida. Esto permite a los procesos de la oxidación proceder en temperaturas más bajas a las que son requeridas para la incineración.

Los tiempos de residencia son a partir 30 a 90 min, y la reducción de la DQO por reacción química puede típicamente ser de cerca del 75% a el 99%. El efecto del catalizador es proporcionar una reducción mayor de DQO, o reducir el tiempo de residencia, a condiciones más amenas de operación.

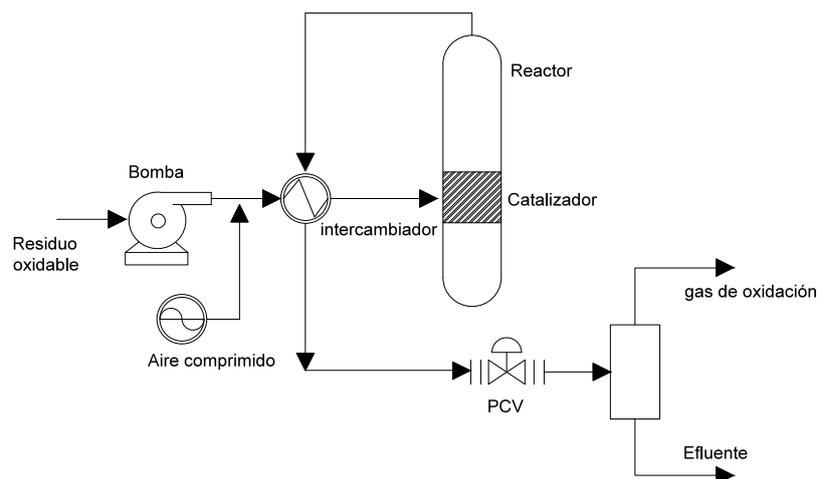


Figura 11 Esquema simplificado de la WAO. (adaptado de Mauro, R.R, 2015).

3.7.2. Aplicaciones

El CWAO es particularmente rentable para los efluentes que están altamente concentrados o que contienen los componentes que no son fácilmente biodegradables o son tóxicos a los sistemas de tratamiento biológicos.

Se puede aplicar CWAO al tratamiento de residuos orgánicos convencionales acuosos, barros, solventes clorados y nitrogenados, plaguicidas y herbicidas clorados, fosforados y nitrogenados, PCBs, colorantes, plastificantes, materiales plásticos, subproductos de la industria química y farmacéutica, productos militares como explosivos, propelentes o gases de guerra, entre otros.

3.7.3. Ventajas e inconvenientes

Entra las ventajas de este proceso estarían:



- Es capaz de convertir todos los contaminantes orgánicos en última instancia al dióxido de carbono y agua, y puede también quitar componentes inorgánicos oxidizables tales como cianuros y amoníaco.
- Los heteroátomos del nitrógeno y del sulfuro se convierten al nitrógeno y a los sulfatos moleculares.
- Altas eficiencias de destrucción para los óxidos de nitrógeno (NO_x) y de azufre (SO_x).
- Las plantas de proceso de CWAO pueden ser altamente automatizadas y pueden ocuparse de caudales y de composiciones de efluentes variables.

Entre los inconvenientes de este proceso estarían:

- Incapacidad para lograr la mineralización completa de efluentes altamente contaminados, ya que algunos productos de oxidación poseen bajo peso molecular (especialmente los ácidos acético así como metanol, etanol, y acetaldehído).
- Se necesitan materiales de construcción especiales para alta temperatura y presión (coste muy alto).
- El proceso no es rentable, comparado con otros POA o los procesos biológicos, para los efluentes ligeramente contaminados (DQO menor a 5000 mg/L).

3.8. Proceso de Fenton

La adición de sales de hierro como catalizador en presencia de H₂O₂ es un método clásico de producción de radicales HO[•]. Este POA se conoce como proceso de Fenton, en reconocimiento por la importante contribución realizada por el investigador británico Henry John H. Fenton a finales del siglo XIX (H.J.H. Fenton, 2015). En este proceso, los radicales HO[•] se forman a partir de la interacción entre H₂O₂ y hierro ferroso (Fe²⁺) en medio ácido (pH 2,5-4), en un mecanismo desarrollado de acuerdo con la Ecuación 9. Como el hierro es un catalizador, no se consume durante el proceso. Por lo contrario, el Fe²⁺ se regenera a partir del hierro férrico (Fe³⁺), como se describe en la Ecuación 10. Normalmente el hierro es añadido como una sal ferrosa, sobre todo sulfato de hierro (II).



Generalmente, existe un reactor principal donde ocurre el proceso de Fenton en modo discontinuo, normalmente en tanque no presurizado, en condiciones atmosféricas, que dispone de una serie de bombas externas para poder adicionar el agente para el ajuste del pH (ya sea ácido o base), y dosificar el sulfato de hierro (II) y el peróxido de hidrógeno (35-50%) en disolución.

Después de llenar el tanque de oxidación con el agua residual, la adición de los reactivos se lleva a cabo como se puede observar en la Figura 12. a través de este procedimiento.

1. Añadir el ácido o la base para ajustar el pH hasta 2,5-4 (2,8 idealmente)



2. Añadir los reactivos poco a poco para que no ocurran cambios bruscos de pH o la temperatura
3. Añadir el sulfato de hierro (II) y después el H₂O₂.
4. Se pasa a un tanque de neutralización para adicionar una base.
5. Precipitar el hidróxido de hierro en la forma de lodo.
6. Coagular el lodo en un tanque de floculación

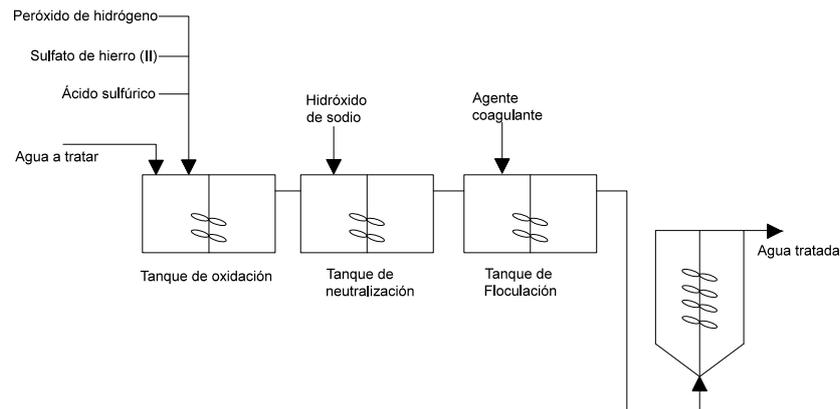


Figura 12 Esquema industrial del proceso Fenton. (Adaptada de Babuponnusami & Muthukumar, 2014).

3.8.1. Aplicaciones

El proceso de Fenton ha resultado efectivo para el tratamiento de aguas residuales conteniendo distintos compuestos orgánicos de difícil degradación por tratamientos biológicos convencionales. Estos son principalmente compuestos fenólicos, organoclorados y colorantes.

Aunque los radicales HO[•] formados durante el proceso de Fenton son agentes oxidantes muy reactivos, existen especies que pueden ser más resistentes a ellos, como los ácidos carboxílicos de cadena corta (maleico, oxálico, acético, malónico, entre otros).

En la Tabla 5 se muestran algunos ejemplos de la aplicación del proceso Fenton para el tratamiento de aguas residuales industriales.

Tabla 5: Ejemplos de aplicación del proceso de Fenton para el tratamiento de aguas residuales industriales.

| Industria | Tipo de agua residual |
|--------------|---|
| Textil | Del procesamiento textil., conteniendo principalmente colorantes y agentes de lixiviación (W. Bae, H, 2015). |
| Petroquímica | De la refinería de petróleo, compuestos fenólicos. (USP technologies TM , 2015 y US Peroxide LLC, 2009). |
| Química | Contenido en compuestos fenólicos (US Peroxide, LLC 2009). |
| Maderera | De las instalaciones de tratamiento de madera, fenoles, naftoles y cresoles. (US Peroxide, LLC, 2009). |
| Aeronáutica | De la pintura, trazado de líneas y mantenimiento de aeronaves , cloruro de metileno, pentaclorofenol y nitrofenoles. US Peroxide, LLC, 2009). |



| | | |
|-------------------------------|----|---|
| Producción de aceite de oliva | de | De almazaras, compuestos fenólicos y alto pH debido al uso de soda cáustica para la limpieza de la maquinaria. (N. Amaral-Silva, 2016). |
| Producción de detergentes | de | Del proceso, con gran cantidad de sólidos suspendidos totales y surfactantes (R.C. Martins, 2011). |

3.8.2. Procedimientos rutinarios preventivos

A fin de evitar problemas operacionales, algunas verificaciones deben ser hechas de forma rutinaria. Los niveles de reactivos deben ser verificados y la temperatura del proceso de tratamiento debe ser monitorizada (temperaturas más bajas llevando normalmente a menores eficiencias del proceso). Sin embargo, como el proceso de Fenton es exotérmico, una súbita repentina de la temperatura puede indicar la existencia de algún problema operacional. Además, se debe asegurar que todos los lodos de hierro se eliminen del agua tratada. Los parámetros de calidad del agua tratada deben ser controlados para cumplir con los requisitos impuestos legalmente.

Dado que el proceso de Fenton comprende un medio muy oxidante y ácido, la corrosión puede ser un problema grave. Aunque el recipiente del reactor debe estar construido o revestido con un material resistente, deben verificarse posibles indicativos de corrosión. Lo mismo debe ser hecho regularmente en cuanto a tuberías, válvulas, agitadores, soldaduras, uniones, entre otros.

3.8.3. Advertencia de seguridad

La principal advertencia de seguridad del proceso de Fenton se refiere a la manipulación y almacenamiento del H_2O_2 concentrado, así como de los reactivos para ajuste del pH. Estos reactivos deben manipularse siempre con mucho cuidado. Se debe usar equipo de protección personal siempre que el contacto con estos reactivos pueda ocurrir, como al abrir tanques de almacenamiento, recipientes y sistemas de tuberías que los contengan. Estos deben incluir gafas de seguridad, juntas con guantes de goma y ropa protectora adecuada.

En particular, las impurezas pueden reaccionar con el H_2O_2 , provocando la liberación de oxígeno y calor. Por lo tanto, el almacenamiento de H_2O_2 se debe restringir a sus contenedores de envío original y estos deben ser almacenados en locales adecuadamente ventilados y lejos de fuentes de calor. Se recomienda la consulta de información adicional sobre medidas preventivas de seguridad a tener en cuenta durante el manejo y el almacenamiento de H_2O_2 , así como de las medidas a aplicar en caso de accidente.



4. PROCESOS FOTOQUÍMICOS

Los procesos fotoquímicos consisten en el empleo de luz, idealmente la luz solar para una tecnología más ecológica. Esta radiación puede actuar directamente en el sistema, o funcionar como la fuerza impulsora detrás de la activación de un fotocatalizador. La degradación de los contaminantes en aguas y aguas residuales es posible con la incidencia de una radiación con longitud de onda adecuada.

Las principales ventajas de las tecnologías fotoquímicas son:

- Posibilidad de degradación directa (normalmente con UV), sin agregar un reactivo químico.
- Evita el uso de reactivos como agentes oxidantes, o reduce su proporción, con la consiguiente reducción de costos, riesgos para la salud y preocupaciones ambientales.
- Puede ser evitado el uso de tanques de grandes dimensiones, llevando a sistemas de tratamiento más compactos.
- Evita cambios de drásticos de pH en comparación con otros POA, como el proceso de Fenton.
- Aumenta la flexibilidad del sistema ya que permite el uso de una amplia variedad de oxidantes y condiciones de operación.

Una de las principales desventajas de estos procesos es su elevado consumo energético, fundamentalmente eléctrico, que los hace económicamente muy exigentes. Esta es la principal razón por su escasa aplicación. Una de las estrategias para reducir estos costes es la aplicación de luz solar, la utilización de LEDs o su combinación con otras tecnologías. Los principales procesos fotoquímicos consisten en la aplicación de rayos UV y en la combinación con H₂O₂, O₃ o el empleo de un fotocatalizador.

4.1. Ultravioleta de vacío

Este proceso aprovecha la irradiación a longitudes de onda por debajo de 190 nm, y usa habitualmente lámparas de Xe ($\lambda = 172$ nm). La excitación electrónica en esta longitud de onda lleva, en la mayoría de los casos, a la ruptura homolítica de uniones químicas y puede producir la degradación de materia orgánica tanto en fase condensada como en gaseosa.

El uso más importante de la radiación UV es la fotólisis del agua que produce radicales hidroxilo y átomos de hidrógeno con rendimientos cuánticos que dependen de la longitud de onda de irradiación, tal como se muestra en la Ecuación 11.



Por ejemplo, el equipo de desinfección UV es sencillo en su diseño, operación y mantenimiento. Consiste de uno o varios tubos de cuarzo a través de los cuales se emite radiación UV para el agua. El agua infectada que se pone en contacto con este tipo de radiación, recibe una dosis de la misma y de esta manera los microorganismos son inactivados.



4.1.1. Aplicaciones

Esta técnica con vacío, aunque no está aún comercializada, se encuentra en plena etapa de desarrollo. Se utiliza para la degradación de contaminantes en aguas y en corriente de aire con alto contenido en humedad, para la obtención de agua ultra pura y para el tratamiento de compuestos difícilmente oxidables como los compuestos clorados y fluorados con ClCH_3 .

4.2. UV/ H_2O_2

Este POA implica la formación de radicales HO^\bullet por fotólisis del H_2O_2 (Ecuación 12) y sus consiguientes reacciones de propagación. El mecanismo más comúnmente aceptado para la fotólisis del H_2O_2 es la ruptura homolítica del enlace O-O debida a la acción ultravioleta para formar dos radicales hidroxilo.



A continuación, el radical HO^\bullet puede reaccionar con el H_2O_2 dando lugar a la siguiente secuencia de reacciones (Ecuaciones 13-15).



Al mismo tiempo, al estar presente en el medio los contaminantes orgánicos, se inician reacciones con los diferentes radicales formados.

4.2.1. Ventajas e inconvenientes

El uso de UV/ H_2O_2 ofrece grandes ventajas:

- El oxidante es comercialmente muy accesible y puede almacenarse en planta.
- Al poseer solubilidad infinita en el agua no hay problemas de transferencia de masa, como los que están asociados a los gases para fase líquida, como ocurre en otros procesos como los tratamientos con ozono o con aire;
- Por último, la radiación UV puede funcionar como desinfectante, al inactivar los microorganismos y ayudar en la fotólisis del H_2O_2 , transformándolo en las especies de radicales altamente reactivas

Entre las desventajas estaría:

- El H_2O_2 solo absorbe UV a menos de 300 nm, entonces esta tecnología puede verse afectada por factores como la intensidad y rango de emisión de la fuente de UV
- La concentración de H_2O_2 es importante, para permitir la generación de una cantidad suficiente de radicales HO^\bullet .



4.2.2. Aplicaciones

Este método es uno de los POA más antiguos y ha sido utilizado con éxito en la reducción de contaminantes presentes en aguas y efluentes industriales incluyendo organoclorados alifáticos, aromáticos, fenoles tanto clorados como sustituidos y plaguicidas.

Por ejemplo, este sistema se utiliza en la industria para el tratamiento de aguas residuales procedentes de la industria papelera y de los lixiviados de vertederos, como se muestra en las Figuras 13 y 14.

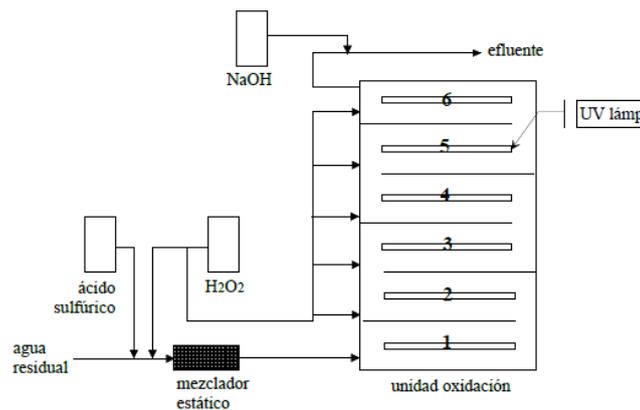


Figura 13 Configuración de un sistema UV/H₂O₂ (Adaptado de US EPA 1998).

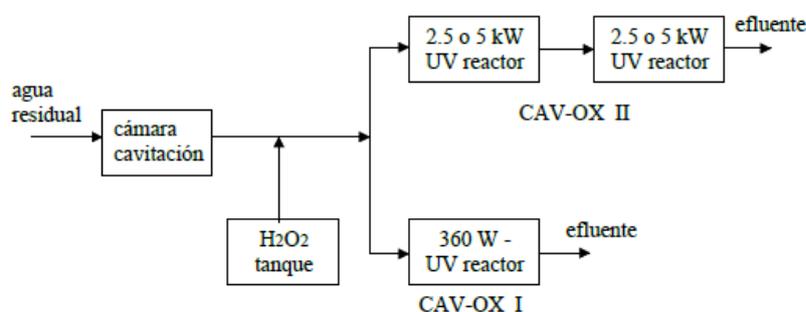


Figura 14. Configuración de un sistema Cavitación-Oxidación UV/H₂O₂ (Adaptado de US EPA 1998).

4.3. Fotocatálisis

La fotocatálisis emplea radiación UV y/o visible como fuerza motriz de tratamiento de aguas. Este proceso causa la aceleración de una reacción fotoquímica mediante la presencia de un catalizador (sensibilizador), que da lugar a la eliminación de materia orgánica y metales pesados disueltos en el agua residual. Dentro de la fotocatálisis se tienen dos tipos de técnicas: procesos heterogéneos, mediados por un semiconductor como catalizador, y los procesos homogéneos en donde el sistema es usado en una sola fase (ósea, catalizador disuelto). La fotocatálisis se aplica cuando el contaminante por sí mismo no es capaz de capturar fotones, y por lo tanto se requiere el uso de un sensibilizador (el catalizador) que absorbe la energía radiante y acelera la oxidación.



El proceso de fotocatalisis permite aprovechar directamente la energía solar que llega a la superficie terrestre. La aplicación de radiación solar para la realización de procesos fotoquímicos sólo es posible con ciertos catalizadores y dependiendo de la configuración del foto-reactor, como por ejemplo cationes de hierro disueltos o dióxido de titanio en fase sólida, para catálisis homogénea o heterogénea, respectivamente. Mediante esta tecnología se generan oxidantes como el radical hidroxilo que, en medio acuoso, reaccionan con los contaminantes orgánicos degradándolos a dióxido de carbono, agua y otras sales. Además, se puede promover la desinfección del agua.

4.3.1. Fotocatálisis homogénea (foto-Fenton)

La fotocatalisis homogénea del tipo foto-Fenton hace referencia a la reacción del H_2O_2 con sales ferrosas, generando radicales HO^\bullet en condiciones de pH normalmente ácido a temperaturas moderadas y la descomposición foto-asistida del H_2O_2 con sales ferrosas. El proceso foto-Fenton ha mostrado ser una de las técnicas más eficientes que se pueden realizar bajo luz UVA-visible.

Parámetros que influyen en el proceso Foto-Fenton

Efecto del pH: el pH influye en la generación de radicales HO^\bullet y por ello, en la eficiencia de la oxidación. Para valores del pH por encima de 4, la degradación disminuye drásticamente, apareciendo precipitados de hidróxido de hierro, como en el caso del proceso de Fenton tradicional.

Influencia de la concentración inicial de H_2O_2 : la velocidad de degradación aumenta con la cantidad de H_2O_2 , debido a la mayor producción de radicales HO^\bullet . No obstante, a partir de una determinada cantidad de H_2O_2 , la velocidad de la reacción puede verse negativamente afectada, debido a la posible y esperada auto-descomposición del H_2O_2 en oxígeno y agua, por recombinación con HO^\bullet .

Efecto de la cantidad de sal de hierro: como en el caso del H_2O_2 , la velocidad de degradación aumenta con la cantidad de sal empleada, pero a partir de una determinada concentración de hierro disminuye la eficiencia de la reacción. En parte, esto puede deberse al aumento de la turbidez de la disolución, que dificulta la absorción de luz necesaria para la realización del proceso foto-Fenton.

4.3.2. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea emplea un material sólido, el fotocatalizador, que cuando se expone a una fuente de luz adecuada puede generar especies reactivas (como los radicales HO^\bullet) que promueven reacciones de reducción u oxidación. El dióxido de titanio (TiO_2) es el semiconductor más usado en fotocatalisis, debido a que es química y biológicamente inerte, estable a corrosión fotoquímica y química, relativamente abundante y económico. El TiO_2 se encuentra en tres formas cristalinas: brookita, rutilo y anatasa, siendo las dos últimas las más efectivas en tratamientos de aguas residuales.

La fotoactivación conduce a la formación de especies reactivas como huecos en la banda de valencia y electrones que migraron a la banda de conducción. Los huecos fotogenerados dan lugar a las reacciones de foto-oxidación, mientras que los electrones



de la banda de conducción dan lugar a las reacciones de foto-reducción, como se representa en la Figura 15.

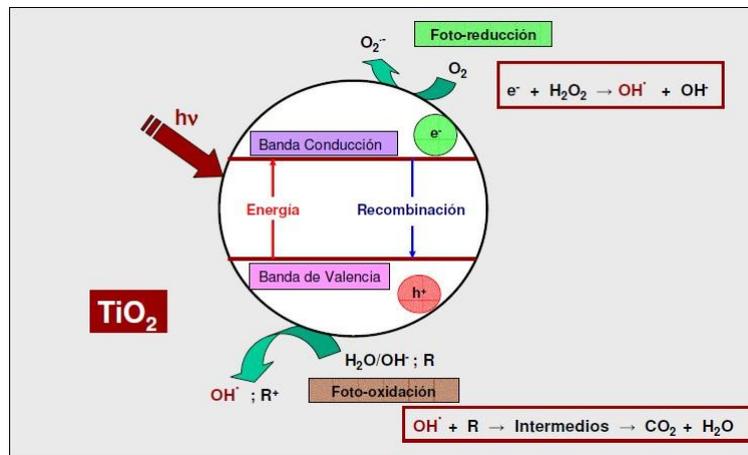


Figura 15. Esquema de los procesos de oxidación-reducción con semiconductores.

La utilización de partículas de TiO_2 en *slurry*, ocasiona la aparición de sólidos en suspensión, parámetro limitado por la legislación en materia de vertidos. Por tanto, es necesario separar las partículas de TiO_2 de las aguas tratadas antes de su vertido o reutilización, siendo éste uno de los principales inconvenientes a la hora de aplicar esta tecnología debido a su reducido tamaño. Por ejemplo, hoy en día se llevan a cabo trabajos de investigación con el objetivo de inmovilizar estos catalizadores en soportes adecuados y evitar que las partículas de catalizador salgan del proceso justamente con el agua tratada. Así, para solucionar este problema, existe esta y otras alternativas posibles:

- Aumentar el tamaño de las partículas o adherirlas a soportes (vidrio, policarbonato, estireno, entre otros) de mayor tamaño para mejorar la decantación.
- Evitar utilizar el catalizador en suspensión, depositándolo sobre las paredes iluminadas del fotoreactor o sobre materiales transparentes a la radiación (membranas de fibra de vidrio, acetilcelulosa, entre otras).
- Preparar membranas porosas de TiO_2 para eliminar el problema de separación.

Parámetros que influyen en el proceso de fotocatalisis con TiO_2

Existen varios parámetros que influyen cualitativa y cuantitativamente en el proceso de oxidación-reducción fotocatalítica. Se presentan algunos de los más importantes:

pH: debe trabajarse a un pH diferente al punto de carga cero donde la superficie del óxido no está cargada. El punto de carga cero (isoelectrico) del TiO_2 se encuentra alrededor de pH 7. Por encima o por debajo de este valor, el catalizador se carga positiva o negativamente.

Influencia del oxígeno: el oxígeno es necesario para la mineralización completa del contaminante y no debe competir con las otras especies durante la adsorción sobre el catalizador. La concentración de oxígeno afecta directamente la velocidad de reacción, la cual aumenta con la presión parcial del oxígeno en el agua.



Intensidad de la luz: la velocidad de reacción es proporcional a la intensidad de la luz hasta cierta intensidad específica para cada proceso.



5. COMBINACIÓN DE POAs

La combinación de procesos se ha agrupado en tres grandes categorías [REF]:

- Combinación entre POA
- Combinación de POA con tratamientos físico-químicos y con sistemas biológicos.

Sin embargo, los buenos resultados a escala de laboratorio son todavía en muchos casos insuficientes para justificar la viabilidad a escala real de la combinación de muchos de estos procesos. Algunos de los inconvenientes de los POA individuales pueden ser realmente eliminados por las características de otros POA, pero la eficiencia coste/energía dependerá de las condiciones de funcionamiento y del tipo de efluente.

En la Tabla 6 se muestran algunos ejemplos de combinaciones entre POA

Tabla 6: Algunos ejemplos de combinaciones de POA para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil. (Adaptada de Hai et al., 2007).

| Tecnología 1: UV/H₂O₂ | |
|---|---|
| Tinte/Agua residual | Detalles |
| Tinte ácido [naranja 8N=N/azul 74C=C, Naranja de metiloN=N] | Eliminación solo mediante UV (15 W, 253.7 nm, flujo incidente de fotones = 6.1×10^{-6} Einstein s ⁻¹ , 4.54 ≤ pH ≤ 5.5) y solo con H ₂ O ₂ en ausencia de UV fue despreciable. Combinados: la decoloración aumenta incrementando la dosis inicial de H ₂ O ₂ hasta un valor crítico ([H ₂ O ₂]/ [dye] = 50–70) por debajo del cual se inhibe. |
| Tecnología 2: O₃ seguido de UV/H₂O₂ | |
| Tinte/Agua residual | Detalles |
| Agua residual del textil del algodón y poliéster con teñido | A pH natural (10.66), 5 min de preozonización (293 mg/L), para eliminar compuestos con elevada absorción de UV (reducción del 60% de UV254), seguido de 55 min H ₂ O ₂ (50 mmol/L) - UV (25 W) de tratamiento acelerado, mejoró la eficiencia en DQO & COT en un factor de 13 y 4, respectivamente; el tratamiento combinado alcanzó 25% DQO, 50% COT & eliminación completa del color (DQO inicial = 1476 mg/L; COT = 336 mg/L). |
| Tecnología 3: UV/ H₂O₂/O₃ | |
| Tinte/Agua residual | Detalles |
| Agua residual con restos de tintes y pigmentos dispersos | 99% DQO (inicialmente 930 mg/L) y 96% de reducción del color en 90 min [pH = 3; H ₂ O ₂ = 200 mg/L; O ₃ = 2 g/h; lámpara de 15 W, 254 nm]. Y, sobre un 90% de eliminación solo con UV/O ₃ con menor coste por no requerirse ajuste del pH ni H ₂ O ₂ |
| Tecnología 4: Fe⁺²/O₃ | |
| Tinte/Agua residual | Detalles |
| Baño artificial de tintes dispersos (violeta 931, azul 291; más dos tintes azo y compuesto) | 95% color (tintes = 0.5 g/L), 48% DQO (inicialmente = 3784 mg/L) y mejora de 10 veces en la ratio DBO5/DQO a pH ácido natural del baño (3.6 mM Fe ⁺² ; [Fe ⁺²]: [O ₃] = 1:14; FeSO ₄ .7H ₂ O=1000 mg/L). Reducción escasa de COT debido a la baja dosis de O ₃ (14 g/L). |



| Tecnología 5: UV/Fenton | |
|---|---|
| Tinte/Agua residual | Detalles |
| N=N rojo 354 disperso | Eliminación de 85% de color (tinte = 100 mg/L) & 90% DQO dentro de 10 min con 24.5 mmol H ₂ O ₂ /L y 1.225 mmol FeSO ₄ /L a pH = 3, el efluente resultante presentó solo un 7.29% de inhibición en el ensayo de bioluminiscencia. La presencia de agente dispersante reduce la eficiencia de la eliminación. |
| Tecnología 6: UV/O₃/TiO₂ | |
| Tinte/Agua residual | Detalles |
| Efluente textil con presencia de tinte reactivo N=N | Rendimientos tras (60 min) Fotocatálisis (0.1 g/L TiO ₂ , 125 W, dosis 31.1 J m ² s ⁻¹ , pH = 11): Color = 90%, COT = 50%; Ozonización (pH = 11, 14 mg/L): Color = 60%, COT= despreciable; Proceso Combinado: Color = 100%, COT> 60%, toxicidad = 50%. |
| Tecnología 7: Foto- electroquímica | |
| Tinte/Agua residual | Detalles |
| Azul de metileno TH | La sinergia química de procesos fotoquímico y electroquímico produjo una decoloración mejorada (95%), DQO (87%) y COT (81%) en 30 min [Tinte = 1 mmol/L; 500 W lámpara, 6.64 mW/cm ² ; 1 g TiO ₂ /200 ml; 30 V DC; pH natural (6.6)]. |
| Tecnología 8: UV/electro- Fenton | |
| Tinte/Agua residual | Detalles |
| Rojo 120 N=N reactivo | Reducción de COT [180 min]: 30%; Decoloración [30 min]: 75–85% para una concentración de 60-100 mg/L; Baja eficiencia debido al barrido radical del cátodo de grafito. Reducción de toxicidad [90 min]: vertido seguro. |

5.1. Ozonización con H₂O₂

Entre las posibles mezclas de agentes oxidantes, la combinación peróxido de hidrógeno y ozono es sin duda una de las más utilizadas. El proceso pretende combinar la oxidación directa (y selectiva) del ozono con la reacción rápida y poco selectiva de los radicales HO[•] con los compuestos orgánicos.

El uso de dos o más oxidantes combinados permite aprovechar los posibles efectos sinérgicos entre ellos, lo que produce una destrucción adicional de la carga orgánica. La ozonización se realiza en medio alcalino para aumentar la velocidad de descomposición del ozono, incrementando así la velocidad de generación de radicales HO[•].

5.1.1. Aplicaciones

El tratamiento ha resultado efectivo para descomponer compuestos organoclorados como tricloroetileno, tetracloroetileno, entre otros. Por lo tanto, es excelente para el post tratamiento de aguas sometidas a tratamientos de desinfección con cloro o dióxido de cloro. [REF] Uno de los principales campos de aplicación es la degradación de plaguicidas presentes en aguas. También se ha usado en la decoloración de compuestos de aguas residuales de la industria papelera y otros procesos industriales.

5.1.2. Ventajas e inconvenientes

Entre las ventajas, cabría citar las siguientes:



- Produce una destrucción adicional de la carga orgánica.
- Aumenta la velocidad de descomposición del ozono, incrementando así la velocidad de generación de radicales hidroxilo.
- El proceso es rápido, y puede tratar contaminantes orgánicos presentes en muy bajas concentraciones (ppb), a pH entre 7 y 8; la relación molar óptima O₃/H₂O₂ es $\cong 2:1$.

Entre los inconvenientes, cabría citar las siguientes:

- Es caro.
- Existe una gran dosis de empirismo en el uso de mezclas oxidantes.
- Es difícil prever el rendimiento, que debe determinarse en ensayos de laboratorio.

5.2. Ozono /UV

En particular, la combinación O₃/UV es de especial interés por los diferentes procesos de degradación que coexisten: fotólisis directa, ozonización directa y oxidación por radicales HO[•] que generan reacciones rápidas y no selectivas. (N.Koprivanac, 2006)

El ozono ve potenciada su actividad en muchos casos por la aplicación de radiación UV, generalmente a 254 nm. Esto se debe a que la molécula se descompone a través de una secuencia de reacciones (Ecuación 16, 12 y 17) que le llevan a formar el radical HO[•].



El H₂O₂ así generado se fotoliza a su vez según la siguiente ecuación:



Y reacciona con el exceso de ozono, generando también radicales del siguiente modo:



5.2.1. Aplicaciones

El método se ha aplicado en la potabilización de aguas, en el tratamiento de aguas residuales altamente contaminadas, aguas procedentes de la industria aceitunera, aguas residuales de la industria textil, aguas de la industria papelera, aguas que contienen plaguicidas, lixiviados de vertederos, aguas con complejos metálicos de cianuro y otros completos orgánicos peligrosos de la industria aeronáutica o militar. (N.Koprivanac, 2006)

En la Tabla 7 i Figuras 16 y 17 se muestran ejemplos de aplicaciones relacionadas con la aplicación de O₃/UV.



Tabla 7: Ejemplos de aplicaciones de O₃/UV en efluentes recalcitrantes.

| | |
|--|---|
| <i>Efluente 1:</i> Agua residual sintética simulando efluentes de industria de papel y celulosa. Cor= 165 UP; DQO= 2154mgO ₂ /L; DBO=1050 mgO ₂ /L; COT= 442 mgC/L; COD= 392 mgC/L (S. Ledakowicz) | |
| Condiciones Experimentales | Resultados obtenidos |
| Dosis de O ₃ = 100 mg/L pH = 7,38 | Se comprobó que la aplicación de la combinación ozono + UV favorece el aumento de la biodegradabilidad. La aplicación solamente con ozono alcanzó completa decolorización del efluente en la dosis escogida. |
| <i>Efluente 2:</i> Fenol= 0,1 g/L; COT= 8,01 · 10 ⁻² gC/L (N. Koprivanac) | |
| Condiciones Experimentales | Resultados obtenidos |
| Prod. de O ₃ = 7,86 · 10 ⁻³ g/min pH = 3 - 12 | Se observó que la aplicación del ozono +UV provocó completa desmineralización del fenol en una franja de pH de 3-12, con mejores resultados para la condición alcalina, este comportamiento es similar al que se obtuvo cuando se aplicó ozono. La combinación O ₃ /UV favorece además la reducción del fenol y la reducción de COT en 44,3%. |
| <i>Efluente 3:</i> Precursores de la formación de THMs presentes en el efluente de una PTAR (lodos activados) THMFP= 110–210 ug/L; DOC= 4.5-7.8 mg/L; NH ₄ -N=13–28 mg/L (I. Kazuaki) | |
| Condiciones Experimentales | Resultados obtenidos |
| Caudal de O ₃ = 100 ml/min Dosis de O ₃ = 3.4 mg O ₃ /L Tiempo de reacción = 30 min pH= 6,5 – 7,6 | Fue posible observar que la aplicación de ozono no fue efectiva para mineralizar precursores de THMs, sin embargo, los resultados indicaron que se favorece la formación de compuestos biodegradables durante el tiempo de reacción escogido. Con la aplicación de ozono + UV los resultados fueron positivos en la franja de pH propuesta, tanto para mineralización de precursores de THMs como para formación de compuestos biodegradables |

Estudios realizados con efluentes de una EDAR de una industria textil que contiene principalmente compuestos polares no-biodegradables, encontraron que la aplicación de O₃ y O₃/UV (Figura 16 y 17) influye en la generación de nuevos compuestos de mayor polaridad.

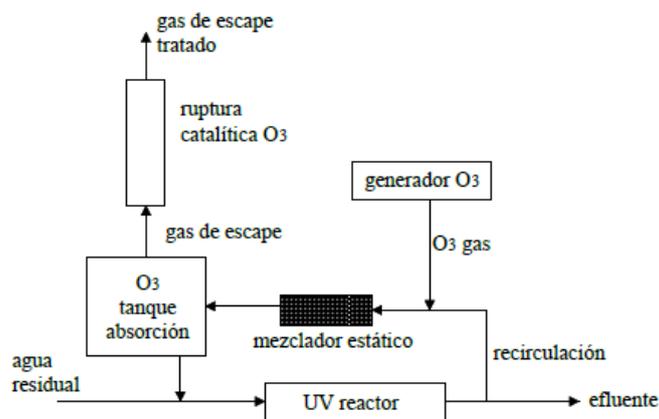


Figura 16 Configuración del sistema UV/O₃ de WEDECO para agua residual contaminada con COV clorados (Adaptada de US EPA 1998).

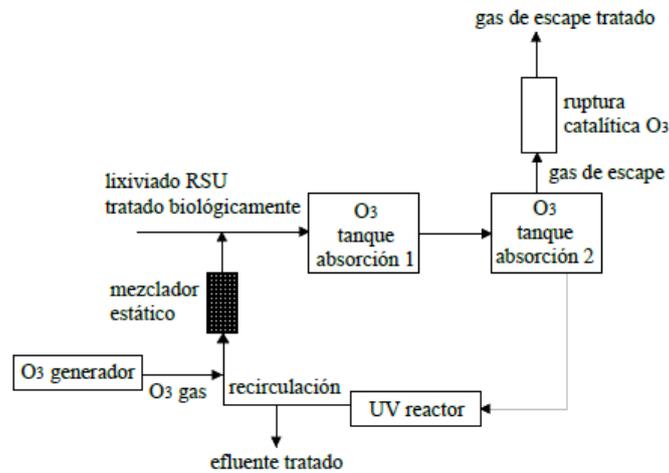


Figura 17 Configuración del sistema UV/O₃ de WEDECO para el tratamiento biológico de lixiviado de vertederos de residuos sólidos urbanos (Adaptada de US EPA 1998).

5.2.2. Ventajas e inconvenientes

El problema del empleo de ozono radica en que implica siempre elevados costes y requiere un equipamiento adicional para la destrucción del ozono remanente, además de los problemas de seguridad y salud.

Se observa que la combinación ozono/ UV aumenta la producción del radical HO[•], comportamiento que puede favorecer la degradación no sólo de la materia orgánica biodegradable, sino también, de los compuestos recalcitrantes en comparación con los resultados que se obtienen cuando se aplica ozono o UV separadamente.



6. COMBINACIÓN ENTRE PROCESOS FÍSICO-QUÍMICOS CONVENCIONALES Y POAs

6.1. Combinaciones con la coagulación

Los procesos de coagulación/floculación/precipitación han sido empleados en forma amplia para decolorar aguas residuales. Estos procesos pueden ser satisfactorios para la reducción parcial de DQO y color, como pretratamiento de agua residual bruta antes de descargarla en una EDAR municipal. (Oller, I, 2011).

Sin embargo, su aplicación como único tratamiento de aguas residuales del textil o de fabricación de tintes, solo es parcialmente eficaz.

La coagulación en combinación con los POA, de manera secuencial o simultánea, se ha utilizado para tratar agua residual de fabricación de tintes. Por ejemplo, la aplicación simultánea de coagulación y oxidación Fenton mejora los rendimientos respecto a la aplicación de estos procesos por separado. La investigación sobre el uso secuencial de coagulación y ozonización reveló la superioridad del esquema involucrando ozono precedido de coagulación sobre el esquema contrario.

6.2. Combinaciones con procesos de adsorción

Las técnicas de adsorción, especialmente con carbón activo, han sido empleadas para la decoloración de tintes en vertidos industriales. (Ince, N.H., 2000) El carbón activo, en polvo o granular, es el adsorbente más utilizado para este propósito debido a su gran superficie específica, estructura microporosa, y gran capacidad adsorbente.

Un método más elaborado que implica extracción y oxidación catalítica del solvente es un método que consiste de extracción del tinte con un solvente económico seguido de la recuperación del tinte mediante arrastre químico. El solvente también es regenerado. Finalmente, el tratamiento del refinado puede alcanzarse mediante oxidación catalítica.

6.3. Procesos utilizados

En la Tabla 8 se muestran ejemplos de combinaciones entre procesos físico químicos convencionales y POA.

Tabla 8: Ejemplos de combinaciones entre procesos físico-químicos convencionales y POA (Adaptada de Hai et al., 2007).

| <i>Tecnología 1: O₃/coagulación</i> | |
|--|---|
| <i>Tinte/Agua residual</i> | <i>Detalles</i> |
| Agua residual de la fabricación de tinte azoico (sometida antes a cloración) | Rendimientos: después de ozono [70 min; 56 mg O ₃ /min; 1.6 L/min; pH=10.3] DQO = 25%, Color = 43%. Después de coagulación con Ca (OH) ₂ [787 mg/L, pH = 12] DQO = 50%, COT = 42%, Color = 62%.; eliminación eficaz de compuestos organoclorados después de las dos etapas. |



| Tecnología 2: Coagulación/O₃ | |
|--|---|
| Tinte/Agua residual | Detalles |
| Agua residual del textil | Coagulación produjo 65–75% y 20% de reducción de DQO y absorbancia, mientras que la secuencial ozonización produjo adicionalmente 90% y 20–25% reducción de color residual y DQO. |
| Tecnología 3: Multietapa (coagulación/O₃) | |
| Tinte/Agua residual | Detalles |
| Agua residual de fabricación de tinte | Una etapa de coagulación seguida de ozono alcanzaron 19% DQO, 88% color y 67% DQO, 99.3% color de eliminación |
| Tecnología 4: Coagulación/UV Fenton | |
| Tinte/Agua residual | Detalles |
| Planta integral, con variedad de procesos desde desencolado hasta teñido y acabado | Una secuencia de UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂ //Fe ⁺² siguiendo a una coagulación alcanzó decoloración total y un máximo de 48% (adicional a lo alcanzado mediante coagulación) de reducción de DQO, la DQO del agua bruta, coagulada y oxidada fue: 1063, 556, y 269 mg/L, respectivamente. |
| Tecnología 5: Adsorción (GAC) + UV/H₂O₂ | |
| Tinte/Agua residual | Detalles |
| Everzol Black–GSP reactivo | Procesos simultáneos de adsorción con carbón activo granular y de oxidación UV– H ₂ O ₂ alcanzaron, de forma sinérgica, decoloración & eliminación de COT del tinte, en principio, poco absorbible. |
| Tecnología 6: Membrana/ oxidación húmeda con aire (WAO) | |
| Tinte/Agua residual | Detalles |
| Azul CI 79 N=N disperso | La nanofiltración retuvo un 99% de color y 97 de DQO, mientras que la WAO catalizada con sulfato de cobre, redujo un 90% DQO del concentrado. |
| Tecnología 7: Físicoquímico/ membrana (UF/NF) | |
| Tinte/Agua residual | Detalles |
| Agua residual de textil sintético | El físicoquímico, 50% eliminación de DQO. La NF membrana: 100% eliminación de DQO, 85% de retención de conductividad. |
| Tecnología 8: Físicoquímico/ membrana (NF) | |
| Tinte/Agua residual | Detalles |
| Agua residual textil | Físicoquímico: 72.5% DQO; NF membrana: DQO<100 mg/L; Conductividad<1 mS/cm |

6.3.1. Tecnologías híbridas basadas en procesos biológicos

Desde hace unos años, en muchos países se ha establecido nuevas regulaciones, y exigido su cumplimiento, respecto a los vertidos de aguas residuales. Las nuevas regulaciones, junto con presiones al comercio internacional tales como eco-etiquetas para los productos del textil en los mercados europeos y norteamericanos, amenaza la propia supervivencia de la industria textil en muchos países industrializados.

La industria textil respondió a las nuevas regulaciones respecto a los vertidos de aguas residuales con unos grandes cambios e innovaciones en la generación, tratamiento y reutilización de las aguas residuales textiles (Vandevivere et al., 1998).

A continuación en la Figura 18 y 19 se muestran dos procesos de tratamiento de agua de EDAR de dos empresas.

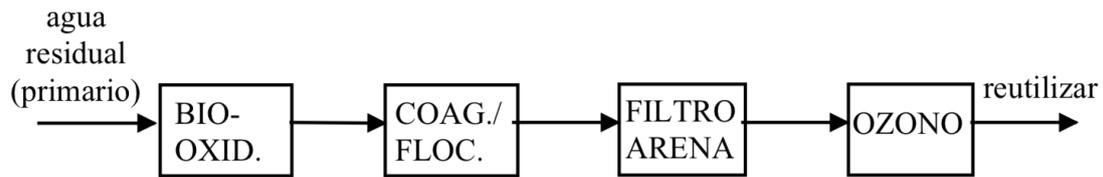


Figura 18 Línea de tratamiento de agua de la EDAR de Alto Lura gestionada por CIDA Srl. (Adaptada de Vandevivere et al., 1998).

Esta configuración se encuentra en la región de Como (Italia) que trata 22.000 m³/d de una mezcla consistente en 17% agua residual doméstica, 32% agua de lluvia y 51% de efluentes ecualizados de las fábricas de acabado del textil (celulosa, lana, seda, y fibra sintética)

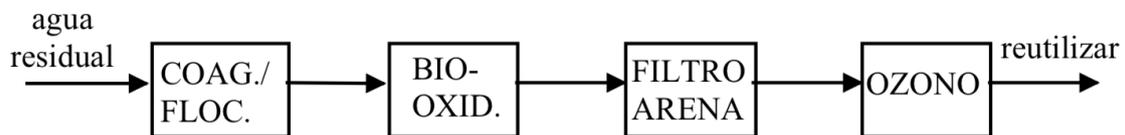


Figura 19 Línea de tratamiento de agua de la EDAR de Levi's Strauss, Wervik (Bélgica) (Adaptada de Vandevivere et al., 1998).



7. COSTES DE LAS TÉCNICAS POA

El coste global incluye capital, y la explotación y mantenimiento. La mayoría de los costes son específicos del sitio, y en el caso de sistemas a escala industrial están afectados significativamente por el caudal, la configuración del sistema, la concentración afluente y el alcance del tratamiento.

La localización es importante, además de por el coste del suelo, por el clima. Por ejemplo, la duración e intensidad de la luz solar afecta la eficiencia del proceso foto-Fenton solar. La Tabla 9 presenta un ejemplo del coste observado en varios estudios.

Tabla 9: Información de costes (Adaptada de Hai et al., 2007).

| | |
|--|--|
| Objetivo & tecnología: UV/H ₂ O ₂ tratamiento de efluente textil secundario para cumplir límites de vertido | |
| Coste | 0.85 US\$/m ³ |
| Tinte/Agua residual | Agua residual textil |
| Observaciones | Los costes de explotación incluyen: reemplazo de lámparas, coste químico y eléctrico. (Límite de vertido: DQO < 100 mg/L; color < 400 unidades ADMI) |
| Objetivo & tecnología: post-tratamiento de efluente textil secundario mediante (i) ozonización, (ii) filtración de membrana | |
| Coste | US\$/m ³ (i) 0.19,(ii) 0.69 |
| Tinte/Agua residual | Agua residual textil con tintes directos y reactivos |
| Observaciones | Los costes incluyen capital y explotación (excepto el coste de eliminación del rechazo de filtración de membrana). Caudal, (a) 2000 m ³ /d; (b) 1000 m ³ /d. |
| Objetivo & tecnología: Tratamiento combinado: coagulación/ oxidación electroquímica/ fangos activos | |
| Coste | 0.34 US \$/ton |
| Tinte/Agua residual | Agua residual textil conteniendo 15 tintes usados en una planta que fabrica principalmente algodón y fibras de poliéster y pequeñas cantidades de lana |
| Observaciones | Costes de consumibles incluidos. Más económico que el tratamiento convencional (0.45 US \$/ton) usado en esas fechas en Taiwán. |
| Objetivo & tecnología: Tratamiento combinado: coagulación/ proceso Fenton/ fangos activos | |
| Coste | 0.4 US\$/ m ³ |
| Tinte/Agua residual | Agua residual textil |
| Observaciones | Costes de explotación, excluyendo la eliminación de los lodos. En esas fechas más económico que el tratamiento convencional.. |
| Objetivo & tecnología: tratamiento combinado: coagulación/ fangos activos/ filtración/ desinfección | |
| Coste | 0.19– 0.22 US\$/ m ³ |
| Tinte/Agua residual | Agua residual textil |
| Observaciones | Costes de explotación (consumibles y mantenimiento) |
| Objetivo & tecnología: tratamiento combinado: bio/filtro de arena/O ₃ para reutilizar el agua | |
| Coste | 0.13a US\$/ m ³ |
| Tinte/Agua residual | Agua residual procedente de plantas de tinte & acabado de fibras naturales/sintéticas |
| Observaciones | Coste de explotación y mantenimiento. Incluyendo los costes de inversión, puede llegar a 0.52 US\$/ m ³ dependiendo del caudal tratado, pero la inversión puede recuperarse en poco tiempo debido al coste del agua de abastecimiento (0.52–1.3 US\$/ m ³). |
| Objetivo & tecnología: tratamiento combinado: bio/ clarifloculación/ GAC para agua reutilizable | |
| Coste | 0.454a US\$/ m ³ |
| Tinte/Agua residual | Agua residual textil mezclada con doméstica (25-30%) |
| Observaciones | Caudal = 25000 m ³ /d. Los costes incluyen capital & explotación. |



| | |
|--|--|
| Objetivo & tecnología: tratamiento combinado: bio/membrana (MF→NF)/O3 para agua reutilizable | |
| Coste | 1.69-1.95a US\$/ m ³ |
| Tinte/Agua residual | Agua residual textil mezclada con doméstica (25-30%) |
| Observaciones | Caudal = 25000 m ³ /d. Incluye capital & explotación. El sistema podría ser más eficaz respecto al coste debido a la bajada de precios de las membranas, principal factor económico. |
| Objetivo & tecnología: tratamiento combinado: bio/filtro de arena/ membrana (UF seguida de OI) para agua reutilizable | |
| Coste | 1.26a US\$/ m ³ |
| Tinte/Agua residual | Agua residual procedente de plantas de tinte y acabado de fibras naturales/sintéticas |
| Observaciones | Caudal = 1000 m ³ /d. El coste incluye explotación e inversión. |
| Objetivo & tecnología: tratamiento combinado: Fangos activos/BAC/ membrana (NF), 50% de reutilización | |
| Coste | 0.294b US\$/ m ³ |
| Tinte/Agua residual | Agua residual procedente de plantas de tinte & acabado de fibras sintéticas |
| Observaciones | Caudal = 50 m ³ /d. El coste es de explotación & mantenimiento. |
| Objetivo & tecnología: tratamiento combinado: bio/filtro arena/ozono, para un 50% de reciclaje | |
| Coste | 0.57b US\$/ m ³ |
| Tinte/Agua residual | Agua residual procedente de plantas de tinte & acabado de fibras naturales/sintéticas |
| Observaciones | Caudal = 2000 m ³ /d. Coste de explotación solo. Se requiere suministro de agua fresca (50% del total) produce un coste adicional de 0.92 US\$/ m ³ |
| Objetivo & tecnología: reutilización después de filtración con membrana: (i); seguido de UV/H2O2 (ii); simultáneamente con reutilización después del tratamiento del concentrado de membrana mediante oxidación húmeda con aire (iii); y biológico (iv) | |
| Coste | US\$/ m ³ (i) 0.53 (ii) 2.6 (iii) 4.4 (iv)0.13 |
| Tinte/Agua residual | Agua residual textil |
| Observaciones | Caudal = 400 m ³ /d. Los costes indicados son los de E&M de cada etapa del sistema integral. El coste anual total de la instalación es de US\$ 243000, generando un ahorro de US\$ 98000 por la reutilización del agua. |

a,b Los valores originales en euros y dólar taiwanés han sido convertidos a US\$ multiplicando por un factor de 1.297, 0.0322, respectivamente.

En general, los estudios indican que los procesos de membrana y los POA son más costosos que los procesos biológicos. Sin embargo, debido a numerosos factores específicos del sitio y a las hipótesis de trabajo en cada caso, hace difícil una comparación directa.

En especial, la comparación indiscriminada de costes (basada en metro cúbico o por kilogramo de contaminante) de corrientes segregadas y mezcladas podría ser engañoso, porque la corriente mezclada elimina menos carga debido a la dilución. Sin embargo, la importancia de informar este tipo de valores no puede ser pasado por alto, ya que siempre dan una idea aproximada de los diferentes escenarios y pueden así formar la base para seguir mejorando la estimación de costes.



8. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la Tabla 10 se muestran las principales ventajas, inconvenientes y aplicaciones de las técnicas de eliminación estudiadas

Tabla 10: Ventajas, inconvenientes y aplicaciones de las técnicas de eliminación estudiadas.

| Ozono | |
|---|---|
| <i>Ventajas</i> | Materia prima (aire u O ₂) muy asequible. Elevado potencial redox y reactividad. |
| <i>Inconvenientes</i> | Se tiene que generar y eliminar “in situ”. Coste relativamente elevado. |
| <i>Aplicaciones</i> | Desinfección, oxidación de microcontaminantes orgánicos recalcitrantes, oxidación de contaminantes inorgánicos, eliminación de color y sabor, potabilización de aguas y depuración de aguas residuales. |
| Oxidación electroquímica | |
| <i>Ventajas</i> | Bajo coste. Opera a condiciones ambientales. |
| <i>Inconvenientes</i> | Originan ácidos carboxílicos alifáticos de cadena corta tan estables que no pueden ser destruidos fácilmente. |
| <i>Aplicaciones</i> | Mediante la selección adecuada de los electrodos y del electrolito, se generan oxiradicales con un poder oxidante superior al de cualquier sustancia química oxidante convencional. |
| Radiólisis y tratamiento con haces de electrones | |
| <i>Ventajas</i> | No genera residuos, barros u otros desechos que necesiten tratamiento posterior. Se interrumpe cuando se desea. |
| <i>Inconvenientes</i> | Alto consumo eléctrico. Método relativamente caro. Rango limitado de operación. |
| <i>Aplicaciones</i> | Es ideal para el tratamiento de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) y semivolátiles (SVOCs) en aguas subterráneas, residuales, potables y lixiviados. |
| Irradiaciones gamma | |
| <i>Ventajas</i> | Fácil control del proceso. Elevada penetración. |
| <i>Inconvenientes</i> | Es necesario el reemplazo de las fuentes radiactivas. Altos costes de construcción. |
| <i>Aplicaciones</i> | Para aguas residuales con contenido en fenoles y lodos de depuradoras para desinfección previa al compostaje. |
| Aceleradores de electrones | |
| <i>Ventajas</i> | Fácil control del proceso. Elevada penetración. |
| <i>Inconvenientes</i> | Es necesario el reemplazo de las fuentes radiactivas. Altos costes de construcción. |
| <i>Aplicaciones</i> | Aguas residuales procedentes de industria textil, papelera i metales pesados. Eliminación de los contaminantes orgánicos presentes en las aguas subterráneas y aguas potables. |



| Plasma no térmico | |
|---|--|
| <i>Ventajas</i> | Coste moderado. Alta eficiencia y operación a condiciones ambientales. No requiere catalizadores ni combustible. |
| <i>Inconvenientes</i> | - |
| <i>Aplicaciones</i> | Eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COV's), olores, materiales orgánicos como clorofluorcarburos (CFC), y los gases de combustión (como óxido de nitrógeno (NOx) y óxidos de azufre (SOx)) y reducción de partículas. |
| Oxidación en agua subcrítica u oxidación con aire húmedo | |
| <i>Ventajas</i> | Altas eficiencias de destrucción para los óxidos de nitrógeno (NOx) y de azufre (SOx). Las plantas pueden ser altamente automatizadas. |
| <i>Inconvenientes</i> | Incapacidad para lograr la mineralización completa de efluentes altamente contaminados. El proceso no es rentable, comparado con otros POA. |
| <i>Aplicaciones</i> | Es particularmente rentable para los efluentes que están altamente concentrados. |
| Proceso Fenton | |
| <i>Ventajas</i> | Condiciones atmosféricas. El hierro utilizado no se consume durante el proceso |
| <i>Inconvenientes</i> | La corrosión puede ser un problema grave. |
| <i>Aplicaciones</i> | Tratamiento de aguas residuales conteniendo distintos compuestos orgánicos de difícil degradación por tratamientos biológicos convencionales |
| Ultravioleta de vacío | |
| <i>Ventajas</i> | El equipo de desinfección UV es sencillo en su diseño, operación y mantenimiento. |
| <i>Inconvenientes</i> | Los rendimientos cuánticos dependientes de la longitud de onda de irradiación |
| <i>Aplicaciones</i> | Degradación de contaminantes en aguas y en corriente de aire con alto contenido en humedad, para la obtención de agua ultra pura y para el tratamiento de compuestos difícilmente oxidables como los compuestos clorados y fluorados con ClCH ₃ . |
| Ultravioleta con peróxido de hidrógeno | |
| <i>Ventajas</i> | Oxidante es comercialmente muy accesible y puede almacenarse en planta. |
| <i>Inconvenientes</i> | El H ₂ O ₂ solo absorbe UV a menos de 300 nm. |
| <i>Aplicaciones</i> | Tratamiento de aguas residuales de la industria papelera y lixiviados de vertederos. |
| Fotocatálisis | |
| <i>Ventajas</i> | Permite aprovechar directamente la energía solar que llega a la superficie terrestre. |
| <i>Inconvenientes</i> | Catalizadores muy caros como dióxido de titanio. |
| <i>Aplicaciones</i> | Eliminación de materia orgánica y metales pesados disueltos en el agua residual. |



9. CONCLUSIONES

Los procesos de oxidación avanzada tienen como principal aplicación la eliminación de compuestos solubles no biodegradables, por lo tanto sirven para oxidar compuestos no oxidables por métodos convencionales.

Aparte del radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$) que se forma en los procesos de oxidación avanzada, con un potencial de oxidación de 2,80, se pueden utilizar las potencialidades de agentes oxidantes como los son el ozono, con potencial de oxidación de 2,04, o procesos fotoquímicos.

Con los procesos de oxidación avanzada se pueden tener las siguientes ventajas:

- Puede alcanzarse la mineralización total de los contaminantes orgánicos (aunque no sea el objetivo principal en la mayor parte de los casos).
- Usualmente no generan lodos que requieren tratamiento y/o eliminación (casos de excepción es por ejemplo el proceso de Fenton tradicional).
- Son muy útiles para eliminar contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, como referido atrás principalmente el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a altas y a muy bajas concentraciones
- Los reactivos normalmente utilizados como oxidantes son sustancias que se descomponen durante el proceso en productos inocuos.

La utilización de procesos oxidativos avanzados con ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta para el tratamiento de efluentes industriales que contienen compuestos recalcitrantes representa una oportunidad para aumentar el grado de biodegradabilidad y alcanzar reducciones significativas de color. La utilización de procesos biológicos en serie resultaría beneficioso para completar y/o mejorar la degradación de los compuestos remanentes, además de permitir cumplir con los estándares de calidad de la legislación ambiental cada vez más exigente.



10. BIBLIOGRAFIA

A. Mounteer, J. Mokfienski, F. Amorim. "Remoção de Matéria Orgânica Recalcitrante de Efluentes de Celulose Kraft de Branqueamento por Ozonólise". O Papel. Vol. 66. 2005. pp. 64-70.

B. Idbelkas, D. Takky: «Electrochemical treatment of wastewater containing phenol: a comparative study on lead dioxide and platinum electrodes», Ann. Chim. Sci. Mat., 26 [2], 33-44, 2001.

Bablon, G.; Bellamy, W.D.; Bourbigot, M.M.; Daniel, F.B.; Doré, M.; Erb, F.; Gordon, G.; Langlais, B.; Laplanche, A.; Legube, B.; Martin, G.; Masschelein, W.J.; Pacey, G.; Reckhow, D.A. and Ventresque, C. Fundamental aspects. In Langlais, B.; reckhow, D.A. and Brink, D.R. Ozone in water treatment. Application and Engineering. pp: 11-132. Ed. Lewis

Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. Journal of Environmental Chemical Engineering 2 (1), 557-572.

Comninellis Ch.: Trans. Ichem E. 70 [B4] (1992). Electrochemical treatment of waste water containing phenol. 70(B4), 219-24.

Comninellis, Ch. and Plattner, E.: «Electrochemical wastewater treatment». Chimia, 42 [7/8], 250-2, 1988

Comninellis, Ch.; Pulgarin, C.: «Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment». J. Appl. Electrochem., 21 [8], 703-8, 1991.

Deininger, R.; Skadsen, J.; Sanford, L.; Myers, A. "Desinfección del agua con ozono." Trabajo presentado en el Simposio OPS: Calidad de Agua, Desinfección Efectiva (1998). Publicado también en CD-Rom. Disponible en la OPS/CEPIS

E. Almeida, M. R. Assaline, M. A. Rosa. "Tratamento de Efluentes Industriais por Processos Oxidativos na presença de ozônio". Química Nova. Vol. 27. 2004. pp. 818-824.

E. Brillas, B. Boye, I. Sires, J. A. Garrido, R. M. Rodriguez, C. Arias, P-L. Cabot, Ch. Comninellis: «Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode». Electrochimica Acta, 49 [25], 4487-4496, 2004.

F. Kargi, E. C. Catalkaya. "Color, TOC and AOX removals from Pulp Mill Effluent by Advanced Oxidation Process: A comparative study". Journal of Hazardous Materials. Vol. 139. 2007. pp.244-253.

Fernández-Alba, A. R., García, P. L., García, R. R., Valiño, M. D., Fernández, S. V., & García, J. M. (2006). Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. Madrid: CEIM. Dirección General de Universidades e Investigación



Gandini, D.; Michaud, P.A.; Duo, I.; Mahe, E.; Haenni, W.; Perret, A.; Comninellis, Ch.: «Electrochemical behavior of synthetic boron-doped diamond thin film anodes». *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, 9 [5], 303-316, 1999.

Getoff, N. (1996) Radiation-induced degradation of water pollutants-state of the art. *Radiation Physics and Chemistry* 47, 581-593.

H.J.H. Fenton, Oxidation of tartaric acid in presence of iron, *Journal of the Chemical Society, Transactions* (1894) 65, 899-910.

Hai, F., Yamamoto, K., Fukushi, K. (2007). “Hybrid Treatment Systems for Dye Wastewater, *Critical Reviews*”. *Environmental Science and Technology*, 37(4): 315-377.

I. Kazuaki, W. Jian, W. Nishima. “Comparison of Ozonation and AOPs Combined with Biodegradation for Removal of THM precursors in Treated Sewage Effluents”. *Water Science and Technology*. Vol. 38. 1998. pp. 179-186.

Ince, N.H., and Apikyan, I.G. (2000). “Combination of activated carbon adsorption with light-enhanced chemical oxidation via hydrogen peroxide”. *Water Res.* 34: 4169.

International Atomic Energy Agency. Radiation treatment of polluted water and wastewater. IAEA Library Cataloguing in Publication Data. 2008. Ref Type: Report.

International Atomic Energy Agency. Status of industrial scale radiation treatment of wastewater and its future. IAEA. 2004. Ref Type: Conference Proceeding.

M. Mohseni, L. Bijan. “Integrated Ozone and Biotreatment of Pulp Mill effluent and Changes in Biodegradability and Molecular Weight Distribution of Organic Compounds”. *Water Research*. Vol. 39. 2005. pp. 3763-3772.

M. Mohseni, L. Bijan. “Integrated Ozone and Biotreatment of Pulp Mill effluent and Changes in Biodegradability and Molecular Weight Distribution of Organic Compounds”. *Water Research*. Vol. 39. 2005. pp. 3763-3772.

Mauro, R.R. «La oxidación por aire húmedo (WAO) como a tratamiento de suelos y aguas contaminadas por hidrocarburos», 2015.

N. Amaral-Silva, R.C. Martins, S. Castro-Silva, R.M. Quinta-Ferreira, Integration of traditional systems and advanced oxidation process technologies for the industrial treatment of olive mill wastewaters, *Environmental Technology* (2016) 37, 2524-2535.

N. Koprivanac, H. Kusic, A. Bozic. “Minimization of Organic Pollutant Content in Aqueous Solution by means of AOPs: UV- and Ozone –Based Technologies”. *Chemical Engineering Journal*. Vol.123. 2006. pp.127- 137.

N. Koprivanac, H. Kusic, A. Bozic. “Minimization of Organic Pollutant Content



in Aqueous Solution by means of AOPs: UV- and Ozone –Based Technologies”. Chemical Engineering Journal. Vol.123. 2006. pp.127-137.

Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J. A. (2011). “Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review”. Science of the Total Environment, 409: 4141-4166.

Plante,I.L., Filali-Mouhim,A., & Jay-Gerin,J.P. (2005) SimulRad: a Java interface for a Monte-Carlo simulation code to visualize in 3D the early stages of water radiolysis. Radiation Physics and Chemistry 72, 173-180.)

Polcaro, A. M. and Palmas, S.: «Electrochemical Oxidation of Chlorophenols». Ind. Eng. Chem. Res., 36 [5], 1791-1798, 1997.

Polcaro, A. M.; Mascia, M.; Palmas, S. and Vacca, A.: «Kinetic Study on the Removal of Organic Pollutants by an Electrochemical Oxidation Process». Ind. Eng. Chem Res. 41 [12], 2874-2881, 2002

R.C. Martins , A.M.T. Silva , S. Castro-Silva , P. Garção-Nunes, R.M. Quinta-Ferreira, Advanced oxidation processes for treatment of effluents from a detergent industry, Environmental Technology (2011) 32, 1031-1041.

S. Ledakowicz, M Soleck, R. Zylla. “Biodegradation, Decolourisation and Detoxification of textile wastewater enhanced by Advanced Oxidation Processes”. Journal of Biotechnology. Vol. 89. 2001. pp. 175-184.

Santiago, E. B., & Calderón Ancona, J. M. (2005). Diseño y construcción de un generador de ozono para aplicaciones de purificación de agua. México: Centro nacional de investigación y desarrollo tecnológico "CENIDET"

T. Kreetachat, M. Damrongsri, V. Punsuwon, P.Vaithanomsat, C. Chiemchaisri, C. Chomsurin. “Effects of Ozonation Process on Lignin-derived Compounds in Pulp and Paper Mill Effluents”. Journal of Hazardous Materials. Vol. 142. 2007. pp.250-257.

U.S. EPA (1998). ‘Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes’, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC.

US Peroxide, LLC, Fenton’s Reagent Treatment Process References, MKG-FEN (2009), US Peroxide, LLC, Atlanta, GA.

USP technologies™, Turn-key advanced oxidation program helps refinery process stored high strength caustic wastewater outage, in: Case study: oil, gas and refinery (2015), USP technologies, Atlanta, GA.

Vandevivere, P. C., Bianchi, R. and Verstraete, W. (1998). Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet- Processing Industry: Review of Emerging Technologies. J. Chem. Technol. Biotechnol. 72: 289-302

W. Bae, H. Won, B. Hwang, R.A. Toledo, J. Chung, K. Kwon, H. Shim, Characterization of refractory matters in dyeing wastewater during a full-scale Fenton process following pure-oxygen activated sludge treatment, Journal of Hazardous Materials (2015) 287, 421-428.

Red de Tratamiento y reciclaje de aguas
industriales mediante soluciones sostenibles
fundamentadas en procesos biológicos.
(TRITÓN-316RT0506)

