

UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA

FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Ingeniería Química y Química Física



TESIS DOCTORAL

Tratamientos combinados físico-químicos y
de oxidación para la depuración de aguas
residuales de la industria corchera

Francisco Sánchez Lavado

BADAJOS, 2007

***Edita: Universidad de Extremadura
Servicio de Publicaciones***

Caldereros 2. Planta 3^a
Cáceres 10071
Correo e.: publicac@unex.es
<http://www.unex.es/publicaciones>



UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA
FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y QUÍMICA FÍSICA

**Tratamientos combinados físico-químicos y de oxidación para
la depuración de aguas residuales de la industria corchera**

**Memoria para optar al Grado de Doctor en Ciencias, Sección de Químicas,
presentada por:**

D. Francisco Sánchez Lavado.

Badajoz, Septiembre de 2007

UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA
QUÍMICA Y QUÍMICA FÍSICA**

TESIS DOCTORAL

VºBº de los directores de la tesis doctoral:

Fdo. Dr. D. Jesús Beltrán de Heredia Alonso

Fdo. Dra. Dña. Teresa González Montero

Fdo. Dr. D. Joaquín Ramón Domínguez Vargas

**Francisco Sánchez Lavado
Septiembre, 2007**

FERNANDO J. BELTRÁN NOVILLO, CATEDRÁTICO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y QUÍMICA FÍSICA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS DE LA UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA.

CERTIFICA :

Que D. Francisco Sánchez Lavado ha realizado bajo la dirección de los profesores Dr.D. Jesús Beltrán de Heredia Alonso, Dra. Dña. Teresa González Montero y Dr.D. Joaquín Ramón Domínguez Vargas el presente trabajo sobre el tema **“TRATAMIENTOS COMBINADOS FÍSICO-QUÍMICOS Y DE OXIDACIÓN PARA LA DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA CORCHERA”**, con una duración y extensión que considero satisface los requisitos para su presentación al grado de Doctor en Ciencias, Sección Química .

Y para que conste a efectos oportunos expido el presente en Badajoz, a 1 de Septiembre de 2007.

Fdo. Fernando J. Beltrán Novillo

A Raquel

AGRADECIMIENTOS

La presente investigación se ha realizado en el Departamento de Ingeniería Química y Química Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Extremadura bajo la dirección de los profesores Dr. D. Jesús Beltrán de Heredia Alonso, Dra. Dña. Teresa González Montero y Dr. D. Joaquín Ramón Domínguez Vargas.

Para comenzar quiero expresar mi gratitud a los profesores Dr. D. Jesús Beltrán de Heredia Alonso y Dr. D. Javier Benítez García por haberme dado la oportunidad de participar en este proyecto de investigación financiado por la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología, y la Junta de Extremadura mediante los Proyectos PPQ 2001-0744 y 2PR01A113, respectivamente. Agradecer a ambos organismos el apoyo económico para la realización de la presente tesis.

De igual forma, quiero expresar mi reconocimiento a mis directores por la ayuda y total disponibilidad durante la realización de la presente investigación, y en especial al Dr. D. Jesús Beltrán de Heredia Alonso por su trabajo y por estar ahí en todo momento, desde la fase de experimentación hasta la escritura y elaboración del presente trabajo.

Asimismo, quiero agradecer a mis padres, hermanas, amistades y compañeros del departamento e institutos, el apoyo y el ánimo que me han dado para finalizar la tesis. Pero en especial, quiero dar las gracias a mi mujer Raquel por la ayuda facilitada durante estos cinco años y el apoyo en los momentos bajos. Sin su colaboración no hubiera sido posible realizar este trabajo.

El realizar esta tesis ha sido como escalar una montaña. Al comienzo de la escalada se empieza con mucha fuerza y muchas ilusiones, pero conforme se avanza, el camino se va haciendo más duro y el cansancio empieza aparecer. Los últimos metros de escalada son los peores, pues las fuerzas flaquean, el cansancio psicológico empieza a aparecer pensando el tiempo que se lleva caminado, y aparece la incertidumbre de saber si se va a poder coronar la cima. Al final con mucho trabajo, paciencia y constancia se consigue todo. Gracias a todos los que me ayudaron a coronar esta cima.

ÍNDICE



ÍNDICE

1 RESUMEN	1
2 INTRODUCCIÓN	10
2.1. TRATAMIENTOS PARA LA DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES	12
2.2. TRATAMIENTOS FÍSICO-QUÍMICOS DE AGUAS RESIDUALES	14
2.2.1. COAGULACIÓN	15
2.2.1.1. Reacciones de los coagulantes	21
2.2.1.2. Cloruro férrico	24
2.2.1.3. Sulfato de aluminio	27
2.2.2. FLOCULACIÓN	32
2.2.2.1. Flocculantes	37
2.3. TRATAMIENTOS POR ADSORCIÓN CON CARBÓN ACTIVO	40
2.3.1. METODOS DE OBTENCIÓN DEL CARBÓN ACTIVO	41
2.3.2. PROPIEDADES DEL CARBÓN ACTIVO	41
2.3.3. CARACTERÍSTICAS DEL PROCESO DE ADSORCIÓN	42
2.4. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES MEDIANTE OXIDACIÓN QUÍMICA	44
2.4.1. REACTIVO DE FENTON	45
2.4.1.1. Química del reactivo de Fenton	45

ÍNDICE

2.4.1.2. Reactividad del radical hidroxilo	47
2.4.1.3. Efecto de las variables operativas	49
2.4.1.4. Equipos necesarios	54
2.4.1.5. Otras consideraciones del reactivo de Fenton.....	55
2.4.1.6. Ventajas del reactivo de Fenton y aplicaciones.....	56
2.4.2. OZONO	57
2.4.2.1. Generación de ozono	58
2.4.2.2. Descomposición de ozono en agua.....	62
2.4.2.3. Solubilidad de ozono en agua	65
2.4.2.4. Reacción de ozonización de sustancias orgánicas en medio acuoso	66
2.4.2.5. Aplicaciones, ventajas e inconvenientes del ozono.....	69
2.5. GENERALIDADES SOBRE LA INDUSTRIA PRODUCTORA DE CORCHO Y SUS AGUAS RESIDUALES.....	71
2.5.1. DISTRIBUCIÓN GEOGRÁFICA DE ALCORNOQUES	73
2.5.2. CALIDAD Y NATURALEZA DEL CORCHO	74
2.5.3. PROPIEDADES QUÍMICAS Y FÍSICO-MECÁNICAS DEL CORCHO	75
2.5.4. LA INDUSTRIA DEL CORCHO	78
2.5.4.1. La industria preparadora del corcho	81
2.5.4.2. La industria transformadora del corcho	84
2.5.5. PRODUCCIÓN DEL CORCHO	87
2.5.6. APLICACIONES DEL CORCHO	89

ÍNDICE

2.6. OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN	90
3 INSTALACIÓN EXPERIMENTAL	93
3.1. COAGULACIÓN CON CLORURO FÉRRICO Y SULFATO DE ALUMINIO	93
3.1.1. SISTEMA “JAR-TEST”	93
3.1.2. SISTEMA DE SEDIMENTABILIDAD O DECANTACIÓN	95
3.2. COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN	96
3.3. OXIDACIÓN QUÍMICA MEDIANTE OZONO	96
3.4. OXIDACIÓN QUÍMICA MEDIANTE REACTIVO DE FENTON.....	99
3.5. ADSORCIÓN CON CARBÓN ACTIVO	101
3.5.1. BAÑO TERMOSTÁTICO CON AGITACIÓN	101
3.5.2. TANQUE AGITADO	102
4 PROCEDIMIENTO	103
4.1. DESARROLLO DE LOS EXPERIMENTOS	103
4.1.1. COAGULACIÓN MEDIANTE CLORURO FÉRRICO O SULFATO DE ALUMINIO.....	103

4.1.2. COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN (CLORURO FÉRRICO Y SULFATO DE ALUMINIO/POLÍMEROS ORGÁNICOS CATIÓNICOS Y ANIÓNICOS).....	105
4.1.3. OXIDACIÓN MEDIANTE REACTIVO DE FENTON.....	106
4.1.4. OXIDACIÓN MEDIANTE REACTIVO DE FENTON Y ULTRASONIDO.....	108
4.1.5. COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN/REACTIVO DE FENTON	108
4.1.6. OXIDACIÓN MEDIANTE OZONO.....	110
4.1.7. OZONO/COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN	111
4.1.8. COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN/OZONO	111
4.1.9. COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN/CARBÓN ACTIVO.....	111
4.1.10. OXIDACIÓN CON REACTIVO DE FENTON-CARBÓN ACTIVO	112
4.1.11. OZONO-CARBÓN ACTIVO.....	113
4.2. MÉTODOS DE ANÁLISIS	114
4.2.1. DETERMINACIÓN DE LA AROMATICIDAD.....	114
4.2.2. DETERMINACIÓN DE LOS POLIFENOLES TOTALES	115
4.2.3. DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO	116

ÍNDICE

4.2.4. DETERMINACIÓN DEL ION FÉRRICO	117
4.2.5. DETERMINACIÓN DEL ION ALUMINIO	117
4.2.6. DETERMINACIÓN DE SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN TOTALES	118
4.2.7. DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA BIOLÓGICA DE OXÍGENO (DBO ₅)	119
4.2.8. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO	120
4.2.9. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE OZONO EN LA MEZCLA O ₂ -O ₃	121
4.3. REACTIVOS.....	122
4.3.1. CLORURO FÉRRICO	122
4.3.2. SULFATO DE ALUMINIO.....	123
4.3.3. POLÍMEROS ORGÁNICOS	123
5 RESULTADOS.....	125
5.1. COAGULACIÓN UTILIZANDO CLORURO FÉRRICO COMO COAGULANTE.....	125
5.1.1. EXPERIMENTOS CON AGUA I.....	126
5.1.2. EXPERIMENTOS CON AGUA II.....	131

ÍNDICE

5.1.3. EXPERIMENTOS CON AGUA III.....	138
5.1.4. EXPERIMENTOS CON AGUA IV.....	143
5.2. COAGULACIÓN UTILIZANDO SULFATO DE ALUMINIO COMO COAGULANTE.....	145
5.2.1. EXPERIMENTOS CON AGUA II.....	145
5.2.2. EXPERIMENTOS CON AGUA III.....	152
5.2.3. EXPERIMENTOS CON AGUA IV.....	158
5.3. COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN (CLORURO FÉRRICO/POLÍMEROS ORGÁNICOS).....	164
5.3.1. EXPERIMENTOS CON AGUA III.....	164
5.4. COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN (SULFATO DE ALUMINIO/POLÍMEROS ORGÁNICOS).....	177
5.4.1. EXPERIMENTOS CON AGUA III.....	177
5.4.2. EXPERIMENTOS CON AGUA IV.....	185
5.5. OXIDACIÓN MEDIANTE REACTIVO DE FENTON.....	187
5.5.1. CARACTERIZACIÓN DEL AGUA RESIDUAL.....	187
5.5.2. OXIDACIÓN QUÍMICA MEDIANTE REACTIVO DE FENTON.....	187
5.6. OXIDACIÓN MEDIANTE REACTIVO DE FENTON Y ULTRASONIDO.....	204

5.7. COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN/REACTIVO DE FENTON	212
5.7.1. PRETRATAMIENTO DE COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN	212
5.7.2. OXIDACIÓN QUÍMICA MEDIANTE REACTIVO DE FENTON DEL AGUA COAGULADA-FLOCULADA	215
5.8. OXIDACIÓN MEDIANTE OZONO.....	233
5.9. OZONO/COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN	239
5.10. COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN/OZONO	244
5.11. COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN/CARBÓN ACTIVO.....	253
5.11.1. CARACTERIZACIÓN DEL AGUA RESIDUAL DE PARTIDA.....	253
5.11.2. CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVO.....	254
5.11.3. EXPERIMENTOS DE COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN	254
5.11.4. EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN CON CARBÓN ACTIVO	257
5.11.5. FACTOR DE CORRECCIÓN DE LA MASA DE CARBÓN ACTIVO	265
5.12. OXIDACIÓN CON REACTIVO DE FENTON-CARBÓN ACTIVO.....	266
5.12.1. EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN MEDIANTE REACTIVO DE FENTON.....	266
5.12.2. EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN CON CARBÓN ACTIVO	267

5.12.3. FACTOR DE CORRECCIÓN DE LA MASA DE CARBÓN ACTIVO	275
5.13. OXIDACIÓN MEDIANTE OZONO-CARBÓN ACTIVO	276
5.13.1. OXIDACIÓN MEDIANTE OZONO	276
5.13.2. ADSORCIÓN CON CARBÓN ACTIVO	279
5.13.3. FACTOR DE CORRECCIÓN DE LA MASA DE CARBÓN ACTIVO	286
6 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	287
6.1. COAGULACIÓN UTILIZANDO CLORURO FÉRRICO COMO COAGULANTE.....	287
6.1.1. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES OPERATIVAS Y PARÁMETROS DE SEDIMENTABILIDAD.....	288
6.1.1.1. Influencia de la velocidad de agitación	288
6.1.1.2. Influencia del tiempo de mezcla	296
6.1.1.3. Influencia del pH.....	302
6.1.1.4. Influencia de la dosis de coagulante.....	311
6.1.1.5. Influencia de la temperatura	318
6.2. COAGULACIÓN UTILIZANDO SULFATO DE ALUMINIO COMO COAGULANTE.....	322
6.2.1. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES OPERATIVAS Y PARÁMETROS DE SEDIMENTABILIDAD.....	322
6.2.1.1. Influencia de la velocidad de agitación	322

ÍNDICE

6.2.1.2. Influencia del tiempo de mezcla	328
6.2.1.3. Influencia del pH.....	335
6.2.1.4. Influencia de la dosis de coagulante.....	342
6.3. COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN USANDO CLORURO FÉRRICO Y POLÍMEROS ORGÁNICOS	350
6.3.1. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES OPERATIVAS Y PARÁMETROS DE SEDIMENTABILIDAD.....	350
6.3.1.1. Influencia de la dosis de coagulante.....	351
6.3.1.2. Influencia de la dosis de floculante	354
6.3.1.3. Influencia del tipo de floculante	368
6.3.1.4. Influencia del tiempo de mezcla en floculación.....	372
6.3.1.5. Influencia de la velocidad de agitación en floculación	376
6.4. COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN (SULFATO DE ALUMINIO / POLÍMEROS ORGÁNICOS)	380
6.4.1. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES OPERATIVAS Y PARÁMETROS DE SEDIMENTABILIDAD.....	380
6.4.1.1. Influencia del tipo de floculante	381
6.4.1.2. Influencia de la dosis de floculante	383
6.4.1.3. Influencia de la dosis de coagulante sobre floculación.....	389
6.4.1.4. Influencia de la velocidad de agitación en coagulación	391
6.5. OXIDACIÓN MEDIANTE REACTIVO DE FENTON.....	395
6.5.1. PARÁMETROS OBJETO DE ESTUDIO Y VARIABLES OPERATIVAS.....	395
6.5.1.1. Influencia de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno.....	400
6.5.1.2. Influencia de la concentración inicial de sal ferrosa.....	404

ÍNDICE

6.5.1.3. Influencia del pH.....	409
6.5.1.4. Influencia de la temperatura	413
6.5.1.5. Influencia de la manera de agregar reactivos.....	417
6.5.1.6. Influencia del cobre	421
6.5.2. ESTEQUIOMETRÍA DEL PROCESO DE OXIDACIÓN MEDIANTE REACTIVO DE FENTON	425
6.5.2.1. Influencia de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno.....	426
6.5.2.2. Influencia de la concentración inicial de sal ferrosa.....	428
6.5.2.3. Influencia de la manera de adicionar reactivos.....	429
6.5.2.4. Influencia de la temperatura y el pH	434
6.5.2.5. Influencia del ion metálico como catalizador	435
6.6. OXIDACIÓN MEDIANTE REACTIVO DE FENTON Y ULTRASONIDO.....	437
6.6.1. PARÁMETROS OBJETO DE ESTUDIO Y VARIABLES OPERATIVAS.....	437
6.6.1.1. Influencia de la concentración inicial de reactivos	440
6.6.1.2. Influencia de la potencia del ultrasonido.....	446
6.6.2. ESTEQUIOMETRÍA DEL PROCESO FENTON-ULTRASONIDO	449
6.7. COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN/REACTIVO DE FENTON	453
6.7.1. PARÁMETROS OBJETO DE ESTUDIO Y VARIABLES OPERATIVAS.....	453
6.7.2. COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN	453
6.7.3. OXIDACIÓN QUÍMICA MEDIANTE REACTIVO DE FENTON.....	454
6.7.3.1. Influencia de la concentración inicial de reactivos	458
6.7.3.2. Influencia de la concentración inicial de sal ferrosa.....	462

ÍNDICE

6.7.3.3. Influencia del pH.....	465
6.7.3.4. Influencia de la temperatura	468
6.7.3.5. Influencia de la manera de agregar reactivos.....	471
6.7.3.6. Influencia del control del pH a lo largo del experimento	474
6.7.4. ESTEQUIOMETRÍA DEL PROCESO COAGULACIÓN- FLOCULACIÓN/REACTIVO DE FENTON	477
6.7.4.1. Influencia de la concentración inicial de reactivos sobre la estequiometría	478
6.7.4.2. Influencia de la concentración inicial de sal ferrosa sobre la estequiometría	479
6.7.4.3. Influencia de la temperatura sobre la estequiometría.....	481
6.7.4.4. Influencia del pH sobre la estequiometría	482
6.7.4.5. Influencia del modo de adicionar reactivos sobre la estequiometría.....	485
6.8. OXIDACIÓN QUÍMICA MEDIANTE OZONO	490
6.8.1. PARÁMETROS OBJETO DE ESTUDIO Y VARIABLES OPERATIVAS.....	490
6.8.1.1. Influencia de la concentración de la materia orgánica en el agua residual	491
6.8.1.2. Influencia de la presión parcial de ozono a la entrada del reactor	492
6.8.1.3. Influencia del pH.....	494
6.8.2. DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE ESTEQUIOMÉTRICO.....	495
6.8.3. ESTUDIO CINÉTICO	500
6.9. OZONO/COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN	507

6.9.1. PARÁMETROS OBJETO DE ESTUDIO Y VARIABLES OPERATIVAS.....	507
6.9.1.1. Influencia de la presión parcial de ozono sobre el posterior tratamiento de coagulación-floculación.....	507
6.9.1.2. Influencia del tipo de coagulante empleado.....	513
6.10. COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN/OZONO	515
6.10.1. PARÁMETROS OBJETO DE ESTUDIO Y VARIABLES OPERATIVAS.....	515
6.10.1.1. Influencia de la presión parcial de ozono en la fase gas.....	516
6.10.1.2. Influencia del pH.....	520
6.10.1.3. Influencia de la temperatura	522
6.10.1.4. Influencia de la adición de peróxido de hidrógeno.....	525
6.10.2. DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE ESTEQUIOMÉTRICO.....	528
6.10.3. ESTUDIO CINÉTICO	535
6.11. COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN/CARBÓN ACTIVO.....	544
6.11.1. PARÁMETROS OBJETO DE ESTUDIO Y VARIABLES OPERATIVAS.....	544
6.11.2. EXPERIMENTOS DE COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN	545
6.11.3. EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN MEDIANTE CARBÓN ACTIVO	546
6.11.3.1. Experimentos de equilibrio	546
6.11.3.2. Experimentos de cinética.....	554

6.11.4. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN.....	560
6.11.4.1. Isoterma de Langmuir.....	565
6.11.4.2. Isoterma de Freundlich.....	569
6.11.5. ESTUDIO CINÉTICO	572
6.11.5.1. Modelo cinético difusional.....	572
6.11.5.2. Modelo cinético de pseudo-primer orden.....	577
6.11.5.3. Modelo cinético de pseudo-segundo orden.....	579
6.11.5.4. Comparación de los modelos cinéticos propuestos.....	582
6.12. OXIDACIÓN CON REACTIVO DE FENTON-CARBÓN ACTIVO.....	584
6.12.1. PARÁMETROS OBJETO DE ESTUDIO Y VARIABLES OPERATIVAS.....	584
6.12.2. EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN CON EL REACTIVO DE FENTON.....	585
6.12.3. EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN MEDIANTE CARBÓN ACTIVO	585
6.12.3.1. Experimentos de equilibrio	585
6.12.3.2. Experimentos de cinética.....	592
6.12.4. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN.....	598
6.12.4.1. Isoterma de Langmuir.....	602
6.12.4.2. Isoterma de Freundlich.....	605
6.12.5. ESTUDIO CINÉTICO	608
6.12.5.1. Modelo cinético difusional.....	608
6.12.5.2. Modelo cinético de pseudo-primer orden.....	612
6.12.5.3. Modelo cinético de pseudo-segundo orden.....	614
6.12.5.4. Comparación de los modelos cinéticos propuestos.....	616

ÍNDICE

6.13. OZONO-CARBÓN ACTIVO	618
6.13.1. PARÁMETROS OBJETO DE ESTUDIO Y VARIABLES OPERATIVAS.....	618
6.13.2. EXPERIMENTOS DE OZONIZACIÓN	618
6.13.3. EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN MEDIANTE CARBÓN ACTIVO	620
6.13.3.1. Experimentos de equilibrio	620
6.13.3.2. Experimentos de cinética.....	627
6.13.4. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN	632
6.13.4.1. Isoterma de Langmuir.....	637
6.13.4.2. Isoterma de Freundlich	639
6.13.5. ESTUDIO CINÉTICO	642
6.13.5.1. Modelo cinético difusional.....	642
6.13.5.2. Modelo cinético de pseudo-primer orden.....	645
6.13.5.3. Modelo cinético de pseudo-segundo orden	645
6.13.5.4. Comparación de los modelos cinéticos propuestos.....	647
6.14. COMPARACIÓN DE PROCESOS FÍSICO-QUÍMICOS, DE OXIDACIÓN Y DE ADSORCIÓN CON CARBÓN ACTIVO.....	648
7 CONCLUSIONES	655
8 BIBLIOGRAFÍA	661

1. RESUMEN



1. RESUMEN.

En la presente tesis se informa de los resultados obtenidos en el estudio de diferentes tratamientos para la reducción del carácter contaminante y para la depuración de aguas residuales de la industria del corcho. Se han estudiado los procesos físico-químicos (coagulación, floculación y sedimentación), los tratamientos de oxidación química (ozono y reactivo de Fenton) y el proceso de adsorción con carbón activo. A partir de los ensayos de laboratorio, se han buscado las condiciones de tratamiento óptimas de cada uno de los procesos estudiados, así como la ventaja de utilizar varios procesos consecutivos.

Las aguas residuales han sido recogidas de la empresa Corchos de Mérida, S.A., situada en San Vicente de Alcántara (Badajoz), por ser la más representativa de las industrias del sector corchero extremeño, y corresponden al periodo comprendido entre marzo de 2002 y enero de 2004.

Este trabajo está incluido en la línea general de investigación que se desarrolla en el Departamento de Ingeniería Química y Química Física de la Universidad de Extremadura sobre depuración de distintas aguas superficiales y residuales, mediante tratamientos diversos. De forma más concreta, el presente trabajo se engloba en una línea particular sobre

tratamientos físico-químicos y los tratamientos químicos de aguas residuales del corcho, la cual se encuentra financiada por la CICYT (proyecto subvencionado PPQ 2001-0744), y por la Junta de Extremadura (proyecto subvencionado 2PR01A113).

En una fase previa, antes de aplicar ningún tratamiento, se ha realizado la caracterización de las aguas residuales de distintos grados de contaminación, cuantificando todos los parámetros físico-químicos fundamentales (pH, conductividad, alcalinidad, sólidos totales, cloruros, aromaticidad, polifenoles totales, DQO, DBO₅).

Una vez caracterizadas las aguas de cocido de corcho, en una primera fase se han aplicado por separado los tratamientos individuales (coagulación, coagulación-floculación, ozono y reactivo de Fenton) para eliminar la materia orgánica.

En los experimentos de **coagulación y coagulación-floculación**, se ha procedido a la búsqueda de las condiciones óptimas de operación para el proceso de coagulación y floculación, mediante el procedimiento denominado "jar-test". Para ello se han utilizado aguas con distinta concentración de materia orgánica, cuya contaminación oscila según el número de calderadas. Con este método se realizan una serie de ensayos para la determinación de la dosis óptima de coagulante (cloruro férrico y sulfato de aluminio), floculante y de otros parámetros como la velocidad de agitación, tiempo de mezcla, temperatura y pH.

La instalación experimental está constituida por una serie de vasos de precipitado a los que se adicionan distintas dosis de coagulante. Una serie de agitadores se ponen en marcha simultáneamente en los vasos de precipitado, produciendo una agitación fuerte durante un cierto tiempo, que genera una mezcla íntima. Después del ensayo de coagulación, se

transvasa esta mezcla a una probeta graduada de 1 litro de capacidad para llevar a cabo el ensayo de sedimentación.

En todos los experimentos realizados se toman muestras del agua residual de partida, y una vez finalizado el proceso de coagulación, del líquido clarificado resultante de la sedimentación, para después realizar los análisis de parámetros representativos como la DQO, aromaticidad y polifenoles totales. Además se analizan los Sólidos en Suspensión Totales (SST) de la mezcla después de la coagulación.

Con los datos experimentales obtenidos, se ha establecido la influencia de las variables operativas: dosis de coagulante, pH, temperatura, tiempo de mezcla y velocidad de agitación sobre los niveles de reducción de materia orgánica, además de ver la influencia de estas variables sobre algunos parámetros de sedimentabilidad, como velocidad de sedimentación (V_s), % Sedimentado o Índice Volumétrico de Lodos (SVI).

Una vez estudiadas las condiciones óptimas de coagulación, en una segunda etapa se procede a combinar el proceso de coagulación con el de floculación. Para ello, se han realizado una serie de ensayos con objeto de determinar el floculante más adecuado, la dosis óptima del mismo, la velocidad de agitación y el tiempo de mezcla más adecuados en floculación y por último, la dosis ideal de coagulante (cloruro férrico y sulfato de aluminio) que minimice los costes del proceso.

Al igual que en el caso anterior, se analizó la influencia de las variables operativas sobre los niveles de depuración alcanzados y sobre los parámetros de sedimentabilidad (V_s , % Sedimentado y SVI). El resultado del presente trabajo ofrece las condiciones óptimas de operación del proceso integrado. Dichas condiciones óptimas, como podrá comprobarse, dependerán en gran medida del nivel de contaminación inicial del agua residual.

Otro de los tratamientos realizados en la primera fase, ha sido la oxidación química mediante **ozono**, aplicada a aguas de cocido de corcho de distintas calderadas. Los experimentos de ozonización se han llevado a cabo en una instalación que consta de un sistema generador de ozono, un sistema de contacto gas-líquido y un sistema de calefacción. Se mantuvieron constantes la temperatura, caudal de gas alimentado y volumen de reacción, y de las muestras extraídas en cada experimento, se analizaban la DQO, aromaticidad y polifenoles totales.

Se determina la evolución que siguen dichos parámetros (DQO, aromaticidad y polifenoles totales) en cada experimento, así como la influencia que las variables operativas (pH, concentración de materia orgánica en agua residual y presión parcial de ozono a la entrada del reactor) ejercen sobre ellos, para proceder posteriormente al estudio cinético, consistente en la determinación de constantes cinéticas aparentes correspondientes a uno de los parámetros estudiados (DQO). También, se establece una comparación de las constantes cinéticas aparentes obtenidas en el presente trabajo con las obtenidas por otros autores.

En este tratamiento con ozono, con el objeto de ver su eficacia en la eliminación de la materia orgánica medida como DQO, se realizó el estudio de la estequiometría de la reacción para determinar el coeficiente estequiométrico en las series experimentales en las que se modificó la concentración inicial de materia orgánica del agua, el pH y la presión parcial de ozono a la entrada del reactor.

El último de los tratamientos individuales que se ha aplicado, ha sido la oxidación química mediante **reactivo de Fenton**. Estos ensayos se han realizado en un reactor discontinuo provisto de agitación y termostatación. Los objetivos planteados fueron fundamentalmente de dos tipos: en primer lugar, la medida del nivel de degradación de la carga orgánica, expresada en función de algunos de los parámetros característicos como DQO, contenido

en polifenoles totales y aromaticidad. Y en segundo lugar, la realización del estudio de la estequiometría de la reacción que permita la determinación del coeficiente estequiométrico para las diferentes condiciones experimentales. Para el cumplimiento de dichos objetivos, en cada experimento se extraían periódicamente muestras de reacción en las que se determinaban los parámetros mencionados con anterioridad.

Una vez establecida la evolución seguida por tales parámetros, en cada uno de los experimentos, y puesto de manifiesto la influencia que sobre ellos ejercen las variables operativas (concentración inicial de peróxido de hidrógeno, concentración inicial de sal ferrosa, temperatura y pH), se estudiaron diferentes formas de adición de los reactivos (en una, dos o tres fracciones y de manera continua) y la influencia de emplear cobre en lugar de hierro. Finalmente se realizó un estudio sobre la estequiometría del proceso. Para ello se determina el coeficiente estequiométrico de reacción, z , que representa la cantidad de DQO eliminada por gramo de peróxido de hidrógeno consumido.

En el tratamiento con el reactivo de Fenton se han realizado también ensayos utilizando una sonda de ultrasonido para ver su efecto en la degradación de la materia orgánica. Para optimizar el efecto del ultrasonido en la depuración se han buscado las condiciones óptimas de dos variables: concentración de reactivos (sal de hierro y peróxido de hidrógeno) y potencia del ultrasonido.

Determinadas las condiciones de operación idóneas en los tratamientos individuales (coagulación, coagulación-floculación, ozono y reactivo de Fenton) estudiados en la primera fase, en una segunda fase de este trabajo, se han estudiado varios sistemas combinados para la depuración de las aguas residuales de la industria corchera con objeto de buscar una secuencia de tratamientos óptima que alcance una depuración más eficaz.

En el primer tratamiento combinado que se ha estudiado, **coagulación-floculación/reactivo de Fenton**, se realizaron los experimentos de coagulación- floculación por el procedimiento “jar-test” en las condiciones óptimas de temperatura, pH, dosis de coagulante y floculante, velocidad de agitación y tiempo de mezcla estudiadas en la primera fase del trabajo.

Una vez terminados los experimentos de coagulación-floculación, se realizaron los experimentos de oxidación química mediante reactivo de Fenton al agua pretratada por coagulación-floculación. Estos ensayos se llevaron a cabo en un reactor provisto de agitación y termostatación. Estos experimentos de oxidación química se han realizado en diferentes condiciones de temperatura, pH y concentración de oxidante, para estudiar la influencia de cada uno de ellos sobre los parámetros de DQO, aromaticidad y polifenoles totales. También se ha estudiado el efecto de la adición de los reactivos de manera continua, en dos y tres fracciones.

Finalmente, se estudió la estequiometría del proceso determinando el coeficiente estequiométrico de reacción, z , de cada una de las series experimentales en las que se modificó la concentración inicial de reactivos, concentración inicial de sal ferrosa, temperatura, pH y modo de adicionar reactivos. De esta forma, se estudió la influencia de estas variables en la estequiometría de reacción.

En otro de los tratamientos combinados, **ozono/coagulación-floculación**, se ozonizó un volumen de agua de cocido en las condiciones óptimas estudiadas en la primera fase, para posteriormente realizar una serie de ensayos de coagulación-floculación. En estos ensayos se estudió la influencia de la presión parcial de ozono a la entrada del reactor sobre el posterior proceso de coagulación-floculación y la influencia del tipo de coagulante empleado.

En el tratamiento **coagulación-floculación/ozono**, al agua residual procedente de una etapa previa de coagulación-floculación realizada en condiciones óptimas, se le aplicó un tratamiento de oxidación química mediante ozono. En este sistema combinado, se han estudiado variables como pH, presión parcial de ozono a la entrada del reactor y temperatura, con objeto de obtener su valor óptimo. También se ha estudiado el efecto del peróxido como catalizador en este tratamiento. Posteriormente, se determinó el coeficiente estequiométrico, b , en cada una de las series experimentales para estudiar la influencia de las variables sobre la estequiometría del proceso. Por último, se realizó un estudio cinético del tratamiento combinado coagulación-floculación/ozono, para determinar las constantes cinéticas aparentes para cada uno de los experimentos, suponiendo una reacción de pseudo primer orden respecto a uno de los parámetros analizados, DQO.

En esta segunda fase también se realizaron los experimentos de **adsorción con carbón activo del agua tratada mediante coagulación-floculación**. Se llevaron a cabo en dos sistemas diferentes: en un baño termostático con control de la temperatura y velocidad de agitación (equilibrio), y en un tanque agitado con control de la velocidad de agitación (cinética).

Los experimentos de equilibrio se realizaron en diferentes condiciones de temperatura, pH y masa de carbón activo. Los experimentos de cinética se realizaron a diferentes condiciones de masa de carbón activo y velocidad de agitación. De esta forma se estudió la influencia que cada una de estas variables ejercía sobre la depuración conseguida en esta agua, referida a aromaticidad, polifenoles totales y DQO. Mediante los datos obtenidos en los experimentos llevados a cabo en condiciones fijas de temperatura y pH, se realizaron las isotermas de adsorción, para los tres parámetros estudiados. Para la interpretación de estas isotermas se utilizaron las ecuaciones de Langmuir y de Freundlich. A partir de los experimentos de cinética se estableció la influencia de la velocidad de agitación y masa de carbón activo

sobre las eliminaciones de los parámetros objeto de estudio (DQO, aromaticidad y polifenoles totales).

A continuación, se realizó el estudio cinético del proceso. Para ello se ensayaron diferentes modelos (difusional, pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden), que aplicados a los datos experimentales obtenidos en este trabajo condujeron a la determinación de la cinética en cada uno de ellos.

Dentro de los sistemas combinados, se ha estudiado también el sistema **reactivo de Fenton-carbón activo**. Al agua residual del corcho, se le aplicó la oxidación mediante reactivo de Fenton utilizando las condiciones óptimas estudiadas en la primera fase de este trabajo. Posteriormente el agua residual resultante del tratamiento con reactivo de Fenton fue sometida a diversos tratamientos de adsorción con carbón activo. Se ha utilizado la misma instalación experimental y se ha seguido el mismo procedimiento, tanto en cinética como en equilibrio, que en el tratamiento anterior (coagulación-floculación/carbón activo). Respecto a las variables estudiadas, en equilibrio se ha estudiado la influencia de la temperatura, pH y masa de carbón activo, mientras que en cinética las variables estudiadas han sido la velocidad de agitación y la masa de carbón activo.

Del mismo modo que en la secuencia coagulación-floculación/carbón activo, se han determinado las isotermas de adsorción utilizando las ecuaciones de Langmuir y de Freundlich para interpretarlas. Por último, se ha realizado el estudio cinético empleando diferentes modelos (difusional, pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden) con objeto de determinar la cinética del proceso.

El último de los tratamientos estudiados en la segunda fase, es el tratamiento **ozono-carbón activo**. En este tratamiento se ha ozonizado el agua de corcho en dos ozonizadores de distinta potencia, con objeto de elegir el ozonizador adecuado para la eliminación de materia orgánica en el

pretratamiento. Después se ha ozonizado un volumen de agua residual, para tratarla a continuación con carbón activo, estudiando las mismas variables operativas y utilizando el mismo procedimiento que en el tratamiento combinado coagulación-floculación/carbón activo y reactivo de Fenton-carbón activo.

Al final del presente trabajo se realiza una comparación de los procesos estudiados con el fin de establecer la secuencia de tratamientos óptima para la depuración del agua residual utilizada en la presente investigación.

2. INTRODUCCIÓN



2. INTRODUCCIÓN

Uno de los problemas medioambientales más acuciantes en la actualidad es la escasez y el mal uso de un recurso natural como es el agua. El agua es un componente esencial en la vida del hombre, hallándose en cantidades abundantes en la naturaleza y ocupando grandes extensiones, pero distribuidas de forma irregular; por ello, es frecuente escuchar que el agua es un bien escaso, precisamente en su esencialidad y escasez radica la grandeza del primero de los líquidos.

En un principio, los pueblos se asentaron en lugares donde las condiciones de vida eran adecuadas, tanto por sus recursos naturales, como por su posición. Los núcleos y después las ciudades, como continuación, fueron fijándose y creciendo en lugares próximos a los lagos o cauces superficiales con suficientes recursos hidráulicos para su vida y desarrollo.

Pero el crecimiento poblacional y sus crecientes necesidades de agua, por el aumento de su nivel de vida, por la mayor demanda de agua para los nuevos campos puestos en regadío, necesarios a fin de poder satisfacer las exigencias de una población que evoluciona, y por el gran desarrollo industrial, aquellos recursos han pasado a ser totalmente insuficientes, tanto para abastecer el núcleo, como para recibir los residuos

de éste sin modificar la fauna y flora de los ríos y mares. El río o cauce receptor se ha ido convirtiendo en vehículo de los residuos de las poblaciones, y así se ha planteado uno de los problemas más acuciantes en nuestros tiempos, la contaminación de las aguas.

La mayor fuente de contaminación de las aguas superficiales y subterráneas se debe principalmente al aporte puntual de decenas de miles de vertidos de aguas residuales derivados de actividades domésticas, urbanas, industriales o ganaderas. A continuación se muestra por orden, los usos industriales del agua.

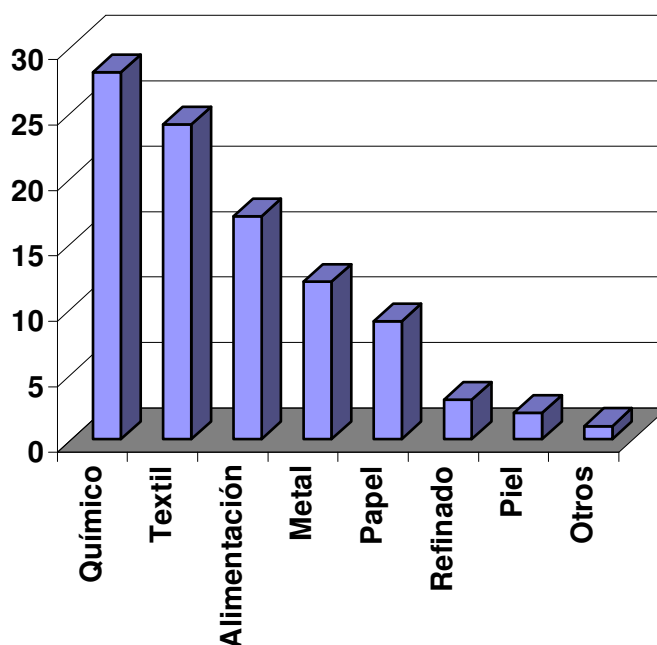


Figura 2.1. Usos industriales del agua en porcentaje. (Ramos, 2001)

Esta contaminación en el agua reviste gran importancia, debido a que los contaminantes pueden acumularse y ser transportados en arroyos, ríos, lagos, presas y depósitos subterráneos, afectando la vida silvestre y la salud del hombre, por lo cual es necesaria la depuración de estas aguas residuales industriales. Esta necesidad de depurar no sólo es aconsejable, sino que está recogida por las distintas legislaciones, y es de carácter obligatorio en numerosos países. Entre las más importantes hay que

destacar la Directiva 2000/60/CE del 23 de Octubre del 2000, donde se establece por parte de los Estados miembros, el compromiso de recoger las aguas residuales y de llevar a cabo los tratamientos adecuados para las mismas, así como la determinación de zonas de vertido sensibles (lagos, estuarios, bahías y arroyos).

A continuación, en este capítulo se exponen los distintos métodos de tratamiento de las aguas residuales en general, independientemente de sus orígenes; los siguientes apartados se centran en el fundamento principal de los tratamientos aplicados en el presente trabajo.

2.1. TRATAMIENTOS PARA LA DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES.

Los contaminantes presentes en las aguas residuales pueden eliminarse con procesos químicos, físicos y/o biológicos. Los métodos individuales suelen clasificarse en operaciones físicas, procesos químicos y procesos biológicos (Tebbutt, 2001). Estos métodos se utilizan conjuntamente en los sistemas de tratamiento de aguas residuales con el fin de alcanzar una combinación óptima que permita llegar al objetivo de tratamiento establecido, y que se ajuste a las normativas legales (Ramalho, 1991; Hernández, 2001).

Los avances en investigaciones acerca del efecto de ciertos contaminantes, normas ambientales más estrictas, y factores económicos, han generado nuevas tecnologías. Algunas de ellas buscan recuperar ciertos materiales reutilizables que antes se desechaban, mientras que otras están encaminadas a eliminar contaminantes orgánicos tóxicos y persistentes, o simplemente reducen su concentración hasta niveles permitidos.

2. INTRODUCCIÓN

Una clasificación convencional de los tipos de tratamiento de agua residual (Sette, 1996) es la que se presenta en la Tabla 2.1.:

Tabla 2.1. Tipos de tratamiento de aguas residuales.

Tipo de Tratamiento	Proceso unitario
<i>Primario</i>	<ul style="list-style-type: none">- Cribado o desbrozo- Sedimentación- Flotación- Separación de aceites- Homogenización- Neutralización
<i>Secundario</i>	<ul style="list-style-type: none">- Lodos activos- Aireación prolongada- Estabilización por contacto- Modificaciones del sistema convencional de lodos activos- Lagunaje con aireación- Estabilización por lagunaje- Filtros biológicos (percoladores) y discos biológicos- Tratamientos anaerobios
<i>Terciario</i>	<ul style="list-style-type: none">- Microtamizado- Filtración- Precipitación, coagulación y floculación- Adsorción- Ósmosis inversa- Electrodialisis- Cloración y ozonización- Procesos de reducción de nutrientes- Intercambio iónico

Con el uso de nuevos sistemas de tratamiento, en algunas industrias se han dejado prácticas como almacenamiento de desechos y el confinamiento, que desde el punto de vista de preservación del medio ambiente y protección de la salud humana no son de ninguna manera recomendables.

Los métodos más deseables para tratar efluentes acuosos son aquellos capaces de eliminar los compuestos contaminantes residuales o transformarlos en materiales inocuos al hombre y a la naturaleza a un bajo coste. El grado de tratamiento requerido para un agua residual depende fundamentalmente de los límites de vertido para el efluente.

Por otra parte, el buen resultado en la depuración de un agua residual dependerá de que se realice previamente un estudio minucioso, ya que cualquier elemento nocivo que no se hubiera tenido en consideración podría perturbar seriamente el medio ambiente en el cual se produce el vertido (Ramalho, 1996).

Posteriormente, se realiza una extensa exposición sobre la industria corchera, sus aguas residuales y toda la problemática medioambiental que acarrea en nuestra región. A continuación, se exponen con más amplitud los fundamentos de los tratamientos utilizados en esta tesis.

2.2. TRATAMIENTOS FÍSICO-QUÍMICOS DE AGUAS RESIDUALES.

El agua en estado natural no siempre se puede emplear para determinados usos, y su demanda crece incesantemente por lo que se agotan los recursos disponibles. Las condiciones en que puede hallarse son cada vez más indeseables, incrementándose por tanto la escasez de este

bien tan imprescindible para la vida del hombre y del medio que le rodea, donde cohabita con los otros seres vivos.

La calidad del agua sufre paulatinamente diversos procesos de empeoramiento a lo largo de su curso, por ello el hombre trata de depurarla antes del retorno a la naturaleza en forma de vertido, tratándola de nuevo en tantas reutilizaciones sucesivas como sea posible. Dentro de los procesos de tratamiento, el fisicoquímico por coagulación-floculación y posterior decantación es el más habitual en la potabilización de aguas turbias, gozando también de una amplia difusión en las residuales urbanas e industriales.

Por ello, a continuación se exponen detenidamente y de forma individual las generalidades y fundamentos de los procesos de coagulación y floculación. Asimismo, se estudian las características y propiedades del coagulante y floculantes utilizados en el presente trabajo.

2.2.1. COAGULACIÓN.

La pequeña dimensión de las partículas coloidales presentes en un agua, así como la existencia de cargas negativas repartidas en su superficie, dan lugar a una gran estabilidad de las suspensiones coloidales. Cuanto más pequeñas sean esas partículas que lleva consigo el agua, más difícil se hace su separación por sedimentación natural, basada en la gravedad. Por ello, deben aplicarse procesos y tecnologías que faciliten esa operación, mejorando las características del agua que llega a la etapa de decantación, a base de agregar las partículas contenidas en otras mayores, de mayor superficie específica y peso, capaces de separarse por sedimentación o flotación.

En cuanto a las aguas residuales, que poseen grandes cantidades de materia en suspensión y en solución coloidal, requieren a menudo procesos específicos para favorecer la decantación primaria, o para eliminar algún compuesto como los fosfatos.

En el campo del tratamiento de aguas, la **coagulación** es, por definición, el fenómeno de desestabilización de las partículas coloidales, que puede conseguirse especialmente por medio de la neutralización de sus cargas eléctricas (Stumm y Morgan, 1962). El objetivo de la coagulación, como proceso previo a la decantación es cambiar las propiedades de los insolubles, de modo que sean más fácilmente separables. Como es mucho más sencillo separar partículas grandes y pesadas que partículas ligeras y de poca superficie específica, el proceso de coagulación tenderá a agrupar partículas pequeñas en otras mayores, y por tanto más sólidas, que denominaremos flóculos. Las partículas contenidas en el agua forman campos de fuerza en su seno, pudiendo hallarse tamaños de partículas muy diversos, como:

- Partículas que están en forma de **suspensión**, de tamaños $> 10^{-7}$ m.
- Las que forman una **solución coloidal**, de tamaños entre 10^{-7} y 10^{-9} m.
- Aquellas que forman una verdadera **solución**, de tamaños $< 10^{-9}$ m.

La coagulación se centrará en aquellas partículas cuyos tamaños oscilen entre 10^{-4} y 10^{-9} m, partículas en suspensión y solución coloidal, no separables por decantación (gravedad) o por filtración. Las moléculas superficiales de las partículas coloidales están cargadas eléctricamente. Normalmente dicha carga superficial es de carácter negativo y, a través de fenómenos de repulsión electrostática, incrementan la estabilidad coloidal (Kim, 1995).

Los sistemas coloidales estables pueden ser de dos tipos principales: hidrofílicos o hidrofóbicos. La mayor parte de contaminantes presentes en las aguas residuales urbanas o industriales, están constituidos por partículas

coloidales de carácter hidrofílico. En el grupo de las hidrófobas hay que incluir sustancias insolubles en agua como arcillas o grasas, que se mantienen en suspensión como resultado de la repulsión electrostática experimentada debido a su carga iónica.

La teoría de la estabilidad de los coloides se conoce como la *teoría de la doble capa eléctrica*, debido a como se modela la superficie intermedia entre partícula coloidal y seno del líquido. La primera teoría sobre la doble capa eléctrica la propuso Hemholtz en 1879 y fue modificada posteriormente por varios investigadores como Gouy, Chapman y Stern. Esta teoría parte de la base de que las cargas superficiales de la partícula coloidal atraen iones de carga opuesta, estableciéndose un estado de carga neutra entre la partícula y su alrededor inmediato (Beltrán, 1980; González, 1983 a).

En esta zona de carga neutra, el continuo movimiento de las moléculas de agua impone la existencia de una capa difusa de cargas eléctricas que se extienden hacia el seno del agua. Aparecen así varias zonas (véase Figura 2.2.) que se denominan:

- Partícula superficial del coloide (con carga negativa) y donde existe un potencial eléctrico denominado Potencial de Nernst.
- Capa de Stern, constituida por cargas de signo positivo, atraídas fuertemente por la superficie coloidal, donde el potencial eléctrico se denomina potencial de Stern.
- Capa difusa de Gouy-Chapman, constituida por el resto de iones móviles, hasta la superficie neutra del líquido.

En la Tabla 2.2. se resumen las reducciones que puede conseguirse, en determinados parámetros o sustancias presentes en aguas, mediante la coagulación.

2. INTRODUCCIÓN

Tabla 2.2. Efectos de la coagulación sobre sustancias contenidas en el agua.

Parámetros	Red. máx. obtenida mediante coagulación (*)	Parámetros	Red. máx. obtenida mediante coagulación (*)
<i>Minerales</i>		<i>Orgánicos</i>	
<i>Turbidez</i>	+++	<i>Color</i>	+++
<i>Mat. en suspensión</i>	+++	<i>Olor</i>	0, +
<i>Fosfatos</i>	+++	<i>DQO</i>	+++
<i>Nitratos</i>	0	<i>COT</i>	+++
<i>Amonio</i>	0	<i>DBO</i>	+++
<i>Cloruros</i>	0, +	<i>N KJELDHAL</i>	+++
<i>Sulfatos</i>	0, +	<i>Fenoles</i>	0
<i>Fluoruros</i>	++	<i>Hidrocarburos aromáticos policíclicos</i>	++
<i>Hierro</i>	+++		
<i>Aluminio</i>	+++		
<i>Manganeso</i>	+	<i>Pesticidas</i>	+++
<i>Cobre</i>	+++	<i>Detergentes</i>	0, +
<i>Zinc</i>	++		
<i>Cobalto</i>	0		
<i>Níquel</i>	0		
<i>Arsénico</i>	+++ As ⁺⁵ , ++As ⁺³	<i>Microorganismos</i>	-
<i>Cadmio</i>	++, +++	<i>Virus</i>	+++
<i>Cromo</i>	+ Cr ⁺⁶ , +++ Cr ⁺³	<i>Bacterias</i>	+++
<i>Plomo</i>	+++	<i>Algas</i>	++
<i>Mercurio</i>	++	-	-
<i>Cianuro</i>	0	-	-

(*) REDUCCIÓN MÁXIMA OBTENIDA MEDIANTE LA COAGULACIÓN:

0 nada de reducción

+ 0 a 20% de reducción

++ 20 a 60% de reducción

+++ > 60% de reducción

Dentro de la capa difusa, y a cierta distancia de la superficie coloidal existe un plano o capa límite. Esta doble capa eléctrica que rodea a cada partícula coloidal en el agua, crea una zona de potencial eléctrico relativo en la masa de agua, que es variable a lo largo de la distancia que separa la partícula del líquido (aumenta dicho potencial conforme se aproxima a la partícula). De manera que en la superficie coloidal es el *potencial total o de Nernst*, y en la capa límite de agua adherida a la partícula es el *potencial Zeta* (Kim, 1995).

La existencia de este potencial Zeta y esta doble capa es el que impide la aproximación de las partículas a una distancia suficiente como para que las fuerzas atractivas de Van der Waals entren en acción y agrupen los coloides entre sí. Unido a ello aparece el fenómeno de la repulsión electrostática entre cargas de igual signo, de modo que todo ello fortalece la estabilidad del sistema.

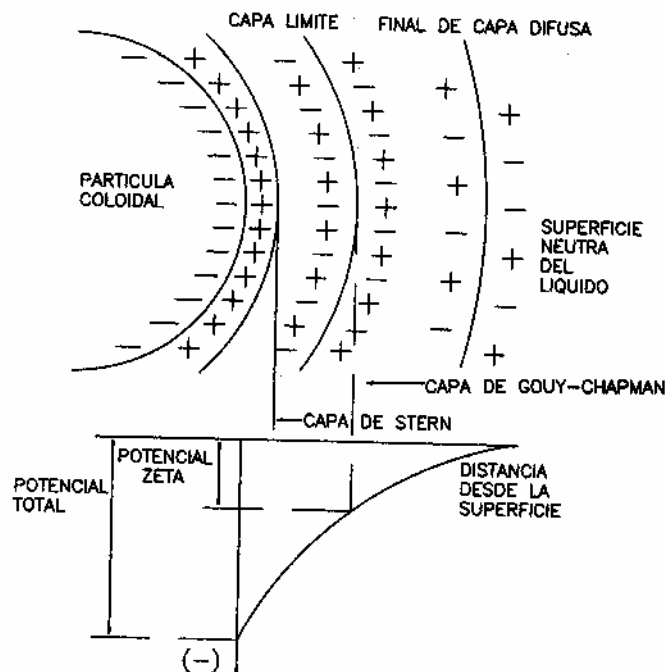


Figura 2.2. Teoría de la doble capa eléctrica.

Para conseguir la coagulación se necesita aglutinar las pequeñas partículas coloidales, o sea coagularlas. Esta coagulación se consigue rompiendo la estabilidad del sistema coloidal, pero esto dependerá de la capacidad de ruptura de la estabilidad de los coloides, o dicho de otro modo, será función de la posibilidad de reducir el potencial Zeta existente entre la partícula y la capa límite que define la zona de movilidad iónica.

Según sea el sistema coloidal, se tienen dos vías para su reducción:

- a) Compresión del espesor de la doble capa por efecto de la adición de contraiones simples. Ello facilitaría la atracción de las partículas cargadas debido a la disminución de la fuerza electrostática repulsiva. Suele conseguirse adicionando catiónes monovalentes, aunque la adición de electrólitos di o trivalentes es más habitual, siendo más efectivos a medida que aumenta la carga iónica, en función de los tamaños y propiedades relativas de cada uno de ellos.
- b) Adsorción de contraiones en la superficie de la partícula. Ello es posible debido a los cambios de carga generados en la partícula coloidal en presencia de compuestos adsorbidos, como especies hidrolizadas de sales di o trivalentes –normalmente de hierro o aluminio, de alta densidad eléctrica y bajo peso molecular.

Bajas concentraciones de estos productos de hidrólisis, pueden neutralizar cargas superficiales en la partícula coloidal, facilitando su aglomeración. Pero existen además otras fuerzas y sinergias que determinan la desestabilización del sistema coloidal. Estas son:

- el movimiento browniano.
- las fuerzas de Van der Waals.
- la fuerza de gravedad.

Las partículas coloidales están en constante movimiento y se producen colisiones de las que se desprende energía. Cuantas más colisiones se produzcan, mayor será la posibilidad de agregación; a pesar de ello, no se generará un número suficiente de nucleaciones fruto de la colisión si no existe una previa desestabilización del equilibrio coloidal. Entre las distintas moléculas, existe una fuerza cohesiva atómica, resultante de la atracción entre todos los átomos, pues en un conjunto cada uno atrae al resto. Esta es la fuerza de Van der Waals, y el efecto agregador sólo tiene lugar cuando las fuerzas atractivas superen a las electrostáticas de repulsión, facilitando la aproximación y adherencia de unas partículas con otras progresivamente.

Por último, y en menor escala, existe la fuerza gravitacional, la cual decantará las partículas presentes en el agua, aunque algunas, por tamaño, superficie específica y peso, necesitarían un tiempo casi infinito.

Como resumen, en el sistema coloidal deberá considerarse un conjunto de partículas de diversos tamaños y procedencia, sometidas a diversas fuerzas, con una resultante de estabilidad, gracias al predominio de las fuerzas electrostáticas estabilizadoras, debido a la doble capa eléctrica sobre las fuerzas desestabilizadoras como pueden ser el peso, las fuerzas de Van der Waals o las sinergias derivadas del movimiento browniano.

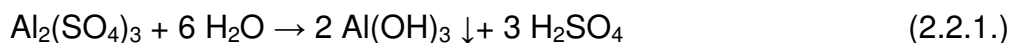
2.2.1.1. Reacciones de los coagulantes.

En cuanto a los coagulantes, normalmente sales de hierro y aluminio, son los reactivos usados en el proceso de desestabilización coloidal-adsorción superficial, por neutralización de cargas eléctricas, para constituir un agregado precipitante. Estas sales trivalentes (hierro y aluminio) son muy abundantes, económicas y eficaces por su carga elevada, a diferencia de

otras sales (calcio y sodio) cuya capacidad de reducción del potencial eléctrico es menor (Company, 2000).

La concentración crítica de coagulante disminuye aproximadamente unas 30 veces por cada carga positiva añadida que tenga el metal, así el efecto de coagulación del Al^{3+} es unas 11 veces mayor que el del Ca^{2+} y 730 veces mayor que el de Na^+ . Por otro lado, el tamaño relativo del ion también es importante, pues podrá adsorberse con más facilidad a un contraión pequeño.

Respecto a la reacción de los coagulantes con el agua, al añadir los iones de aluminio e hierro, y tras un período de mezcla-homogeneización, aparecen sucesivas e instantáneas reacciones de hidrólisis de modo que coexisten diferentes especies iónicas, según el pH. De un modo general, al añadir el coagulante, parte de los cationes se dirigen a neutralizar las cargas negativas de los coloides, mientras que el resto reacciona con el agua para formar el hidróxido correspondiente, insoluble, según las reacciones:



El hidróxido insoluble formado puede atrapar los coloides neutralizados y desestabilizados. El ácido formado reacciona con la alcalinidad del medio. A modo de resumen, la reacción de los coagulantes con el agua implica:

1. Desestabilización de las partículas coloidales por compresión de la capa doble, debido al aumento de concentración de especies iónicas.

2. Desestabilización coloidal por reducción del potencial Zeta, debida a la adsorción en la superficie coloidal de las especies iónicas polinucleares positivas (hidroxocomplejos).
3. Coagulación o aglomeración por arrastre de partículas (sweep coagulation). Las partículas coloidales son arrastradas por el precipitado, $\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$ o $\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow$.

En el tratamiento químico de coagulación habrá que considerar todas las variables que pueden influir en el equilibrio sólido-líquido como son las variables inherentes a la composición química del agua (pH, alcalinidad, tipo y concentración de partículas coloidales), y variables físicas como temperatura, tiempo y condiciones de mezcla (Aguilar y col., 2002).

Para una coagulación efectiva, la contaminación debe ser compatible químicamente con el coagulante, de hecho ciertos tipos de contaminantes tienen mayor tendencia a reaccionar con coagulantes basados en hierro y otros con sales de aluminio. La efectividad del coagulante disminuye con la presencia de otros iones o compuestos resultantes de la reacción de algún contaminante con el agua, a veces la excesiva turbidez afecta al proceso de coagulación y en el caso de las sales de aluminio, algunas sales son más efectivas a bajas temperaturas mientras que otras coagulan mejor a temperaturas mayores.

Pero el factor más determinante en el proceso de coagulación es sin lugar a dudas el pH, ya que afecta a todos los equilibrios de hidrólisis que se producen como consecuencia de la adición del catión metálico. A bajo pH y bajas dosificaciones de coagulante predomina el mecanismo de adsorción, desestabilización, mientras que a pH altos y altas dosificaciones de coagulante predomina el mecanismo de arrastre.

Por último, cabe señalar que el coagulante ideal, según las teorías analizadas, sería el que en primer lugar facilitara una carga para la desestabilización de los coloides y, después formara el coágulo o flóculo primario sobre el cual pudieran adsorberse fácilmente las partículas. En el caso de las aguas residuales, con cargas y contenido de materias orgánicas elevados, interesa una elevada densidad de carga para la desestabilización. A continuación, en el siguiente punto, se exponen las características, especificaciones y propiedades de los coagulantes empleados en el presente trabajo de investigación.

2.2.1.2 Cloruro Férrico.

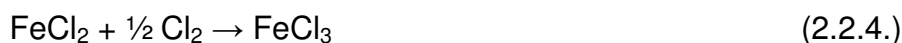
Los coagulantes inorgánicos basados en el hierro como elemento metálico tienen una gran aplicabilidad en el campo del tratamiento de aguas, en concreto el cloruro férrico se emplea masivamente en la depuración de efluentes urbanos e industriales al igual que otras sales de hierro (Dewisme y Del Río, 1986).

El cloruro férrico suele presentarse en forma de disolución acuosa conteniendo un 40-45 % de FeCl_3 y raramente en forma sólida ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). En forma de disolución acuosa presenta color parduzco, algo viscoso, mientras que en forma sólida aparece en forma cristalina, granular o en polvo. Se obtiene al oxidar con cloro líquido (Cl_2) el cloruro ferroso (FeCl_2), subproducto de la operación de decapado de acero con ácido clorhídrico, o fruto de la acción del ácido clorhídrico sobre chatarra. En la siguiente Tabla 2.3. se exponen las propiedades habituales del cloruro férrico en solución al 40 %.

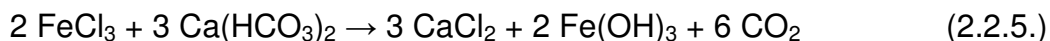
Tabla 2.3. Propiedades generales del cloruro férrico al 40%.

FeCl₃ (%)	40 ± 0.5
Densidad a 20°C (kg/L)	1,40 ± 0,03
Hierro Total (%)	13,4 ± 0.6
Acidez HCl (%)	1,2 ± 1,0
Cloro libre (%)	0,1
Hierro Ferroso (%)	0,1 ± 0,1
Punto de congelación (°C)	-15
Punto de ebullición (°C)	315 (a 100 kPa)
Viscosidad a 20 °C (mPa.s)	10 ± 2,0

Las reacciones que se desarrollan son:



Respecto a su solubilidad, hasta un 1 % de FeCl₃ es posible diluirlo en agua; por debajo de esta concentración tendrán lugar las reacciones de hidrólisis y formación de hidróxido precipitado. Por otra parte, en el tratamiento del agua, al reaccionar el cloruro férrico como coagulante con el agua, actúa sobre los bicarbonatos presentes hasta formar hidróxido férrico precipitado a través de sucesivas reacciones de hidrólisis, donde predominan las especies iónicas Fe³⁺, Fe(OH)²⁺, Fe(OH)₂⁺, Fe₂(OH)₂⁴⁺, Fe(OH)₃, Fe(OH)₄⁻ y Fe(OH)₆³⁻. La reacción general es:



La coagulación con cloruro férrico se produce a partir de pH 5,5 sin peligro de redisolución del hidróxido precipitado a pH altos, como ocurre con el aluminio. Al precipitado se llega tras sucesivas etapas donde se generan

los hidroxocomplejos ferroxilados anteriores, que polimerizan a través de reacciones de olación (deshidratación) y de oxolación (pérdida de protones que ocasiona descensos del pH). Estas reacciones son reversibles pero generan complejos relativamente estables en algunas zonas de pH. En la Figura 2.3. se detalla el diagrama de zonas de estabilidad de los productos de hidrólisis, en función de las concentraciones de iones de Fe^{3+} y del pH.

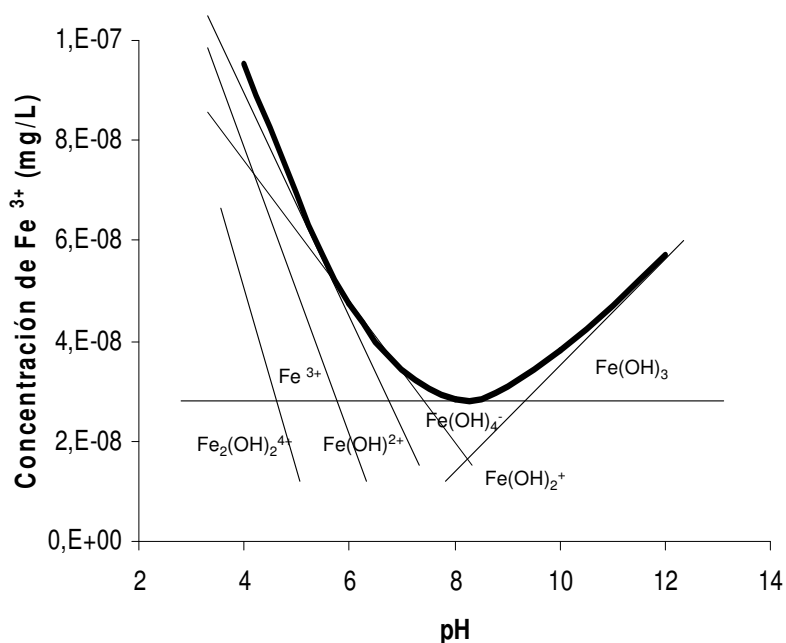


Figura 2.3. Zonas de estabilidad de los productos de hidrólisis.

En el diagrama se aprecia que el punto isoeléctrico (idéntica concentración de iones positivos y negativos) del hidróxido metálico se halla entorno a pH 8,0. Por debajo de éste predominará la coagulación por efecto de desestabilización electrostática (propia de iones positivos), y por encima del pH señalado predominará la desestabilización por adsorción y a través de puentes (iones negativos), donde la estequiometría de la reacción y las sobredosificaciones pueden aún conducir a reestabilizaciones por inversión de la carga eléctrica (Marín, 1989).

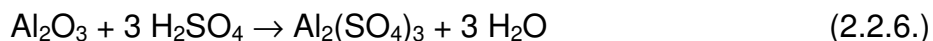
De la Figura 2.3., se desprende que el rango de pH de aplicación del cloruro férrico (5-10) es algo mayor que el del sulfato de aluminio (6-8,5); el

hidróxido de hierro es menos soluble que el hidróxido de aluminio, $pK= 38$ para el $Fe(OH)_3$ y $pK= 14,4$ para el $Al(OH)_3$; el cloruro férrico es más eficaz a bajas temperaturas que el sulfato de aluminio; y por último, al tener el hidróxido férrico un peso molecular mayor que el hidróxido de aluminio, sus flóculos son más densos, originando una decantación algo más rápida y con mayor compacidad en los fangos.

En cuanto a la dosificación, según la calidad del agua bruta a tratar y según la aplicación, las dosificaciones del cloruro férrico serán muy variables oscilando entre 30-80 mg/L para aguas potables y 100-1000 mg/L para aguas residuales (Lefebvre y Legube, 1990, 1993; Rahni y Legube, 1996). El poder coagulante del cloruro férrico, le hace idóneo para tratar aguas con muchas materias en suspensión. Normalmente necesitará de coadyuvantes (polielectrólitos) para un empleo eficaz, aconsejándose trabajar cerca del punto óptimo de coagulación (dosis crítica) para evitar exceso de agente neutralizante o de hierro residual en el agua (que le confiere una coloración indeseable).

2.2.1.3 Sulfato de aluminio.

Otro de los coagulantes inorgánicos usados en este trabajo es el sulfato de aluminio. El sulfato de aluminio es un producto que, tanto en su forma sólida como en disolución, se produce a partir de un mineral rico en aluminio (como puede ser la bauxita, caolín, arcilla o bien hidratos de aluminio) que es atacado por el ácido sulfúrico, según la reacción:



Al evaporar el exceso de agua se obtiene el producto comercial seco, cuya fórmula es $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 H_2O$, que posterior y convenientemente molido proporciona un producto con una granulometría idónea, según exigencias

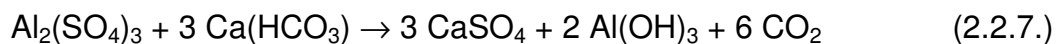
del mercado. En la Tabla 2.4. se detallan las especificaciones del sulfato de aluminio sólido.

Tabla 2.4. Especificaciones AWWA sobre el sulfato de aluminio

Parámetro	Especificaciones AWWA
Óxido de aluminio Al ₂ O ₃	> 17 %
Al ₂ O ₃ combinado	> 16,95 %
Al ₂ O ₃ soluble libre	> 0,05 %
Hierro (como Fe ₂ O ₃)	< 0,75 %
Insolubles en agua	< 0,50 %
Densidad aparente	1,0 – 1,1 g/cc

Tras ajustar la disolución acuosa, se obtiene el producto comercial líquido, con una concentración del 48,5 % del sólido anterior. Respecto a sus propiedades físicas y químicas, el sulfato de aluminio puede presentarse en forma de sólido hidratado, con distintos tamaños de partícula (tipo arroz, nuez, granulado, etc.) de color blanco. El aspecto de la solución líquida es claro y transparente, cuando se fabrica a partir de hidrato de alúmina, y verdoso, cuando se parte de bauxita. Tanto para el sólido como para el líquido, el olor es inapreciable.

La solubilidad del sulfato de aluminio es completa en agua (a 20 °C), siendo el límite teórico a 15 °C, para el sólido (170 g Al₂O₃/kg), de 410 g de sólido/kg de solución. Su temperatura de ebullición es de 120 °C a 1 bar de presión y su temperatura de descomposición es a 650 °C. La reacción teórica que se produce al poner en contacto el sulfato de aluminio con agua, es de un modo simplificado la siguiente:



Los efectos del tratamiento de agua con sulfato de aluminio son los siguientes:

- a) Eliminación de la turbidez. Los complejos polinucleares desempeñan un importante papel en la neutralización del potencial Zeta y por tanto en la reducción de la turbidez existente en el agua.

- b) Reducción de la coloración. Otra característica básica en la aplicación de sulfato de aluminio en el tratamiento de las aguas es la capacidad de reducción de la coloración de estas, fruto de la descomposición de la materia orgánica de tipo vegetal (hojas, maderas, tierra, etc.) originando ácidos húmicos y fúlvicos que aportan el color característico del agua natural sin tratar. La reducción del color se manifiesta a través de un incremento de la movilidad eléctrica (proporcional al potencial Zeta, por un factor 13), variando el pH de modo que normalmente el óptimo es algo inferior al necesario para que se produzca la eliminación deseable de turbidez. A la vez se observa que a medida que se añade sal y se va reduciendo el pH paulatinamente, la movilidad aumenta. A pH 5 se produce la inversión de carga, con la óptima eliminación de color.

- c) Reducción de olores y sabores. Otro aspecto interesante del sulfato de aluminio en su acción con el agua es la reducción de olores y sabores indeseables, debidos a algas, gases disueltos y materia orgánica en general (húmica o fúlvica). Por medio de la coagulación se reducen sabores y olores, si bien pueden disponerse de tratamientos más específicos o enérgicos, como son el carbón activo, la oxidación con cloro, permanganato potásico u ozono, o incluso la aireación natural.

- d) Eliminación de bacterias y virus. Un cuarto aspecto en las habilidades del sulfato de aluminio es su capacidad en la eliminación de bacterias y virus a lo largo del proceso de coagulación, aun sin ser un bactericida ni viricida. Una buena garantía de ello lo indica la propia eficacia en la reducción de la turbidez (completada con una etapa de filtración y otra de desinfección final). En efecto, dosis mínimas de sulfato, suficientes para eliminar partículas en suspensión, pueden no bastar para garantizar una eficiente eliminación de virus y bacterias, sin embargo, trabajando con valores de turbidez en el agua filtrada de hasta 0,2 mg/L permiten alcanzar buenos índices de eliminación de bacterias coliformes (superiores en algunos casos al 95 %).
- e) Presencia de aluminio residual en el agua tratada. Por último, al margen del contenido de aluminio del agua bruta, es necesario señalar que el aluminio residual del agua tratada con sulfato u otra sal de aluminio, es un indicador de cómo se ha llevado el proceso de coagulación.
- f) Dosificación. La dosificación de sulfato de aluminio en el agua es función de sus características, siendo muy variable en todos los ámbitos: potable, industrial, residual, etc. En cualquier caso la dosis óptima se establece mediante pruebas de laboratorio y ajustes en planta.

El pH es el factor que más influye de cuantos intervienen en el proceso de coagulación. Por un lado, afecta a todos los equilibrios de hidrólisis que se producen como consecuencia de la adición de catión metálico. Por otro lado, la adición provoca una reducción automática del pH, tanto mayor cuanto más alta sea la dosis del coagulante, y en mayor grado cuanto menor sea la alcalinidad del agua.

El pH y la concentración de coagulante afectan a la razón de transformación de unas especies en otras y durante estas reacciones se forman un número de complejos polinucleares con un grado de polimerización mayor que la disminución de la carga por ion metálico en los complejos hidroxilo (Dentel y Gossett, 1987). El efecto de estos iones metálicos trivalentes sobre la coagulación no se produce generalmente por los iones mismos, sino por sus productos de hidrólisis. La Figura 2.4. representa la solubilidad máxima de la especie Al (III) que pueden existir en el agua con el correspondiente hidróxido metálico precipitado a 25 °C en función del pH. Los procesos convencionales de coagulación utilizan cantidades de Al (III) y Fe (III) que exceden del límite de solubilidad de sus hidróxidos metálicos.

Cuando se añade al agua una cantidad de sal de Fe (III) o Al (III) en exceso del límite de solubilidad del hidróxido metálico, ocurren una serie de reacciones hidrolíticas, desde simples hidroxilo-complejos, formación de polímeros hidroxilo-metálicos, que se adsorben sobre las partículas coloidales, hasta la formación de un precipitado de hidróxido metálico (Weber, 1979; Van Benschoten y Edzwald 1990 a; Dentel, 1991; Rebhun y Lurie, 1993; Liciskó, 1997).

En el intervalo de pH por debajo *del punto isoeléctrico* (potencial Z nulo) del hidróxido metálico prevalecerán los polímeros cargados positivamente (por ejemplo el punto isoeléctrico del hidróxido férrico amorfo está alrededor del pH 8). La adsorción de estos polímeros positivos puede desestabilizar los coloides cargados negativamente por neutralización de la carga (Hahn y Stumm, 1968; Dentel y Gossett, 1987; Van Benschoten y Edzwald, 1990 a). Por encima del punto isoeléctrico prevalecerán los polímeros aniónicos. Estos no pueden producir desestabilización por neutralización de carga sino, que en el caso de que sean coagulantes efectivos, actuarán por adsorción o formación de enlaces de puente.

- Flóculos pequeños por coagulación a baja temperatura.
- Flóculos de coagulación lenta en aguas coloreadas.
- Flóculos de estructura frágil.
- Presencia de tensioactivos que dispersan los flóculos.

Estas dificultades han promovido la búsqueda de métodos y/o productos químicos que ayuden a su resolución. Los coadyuvantes de coagulación o floculantes no son coagulantes, pero ayudan al proceso de formación del flóculo, actuando de puente o unión para captar mecánicamente las partículas en suspensión. La diferencia básica entre coagulante y floculante reside en que el coagulante anula las fuerzas repulsivas entre las partículas coloidales, iniciando la formación de microflóculos, y el floculante engloba estos microflóculos aumentando su tamaño y densidad de modo que sedimenten más fácil y rápidamente (González, 1983 b).

El empleo de floculantes o polielectrólitos permite tratar mayores caudales de agua en estaciones depuradoras de aguas potables y residuales, además mejora la floculación cuando ésta es difícil por cambios de calidad, bajas temperaturas, etc. En cuanto al mecanismo de floculación, los polímeros reaccionan con los coágulos a través de:

- neutralización de cargas.
- mecanismo de creación de puentes.

La neutralización de cargas tiene lugar de la misma manera que la neutralización llevada a cabo por las sales metálicas. El polímero tiene una carga opuesta a la de las partículas coloidales, de modo que la carga de los coloides es neutralizada por la carga del polímero. Véase la Figura 2.5.

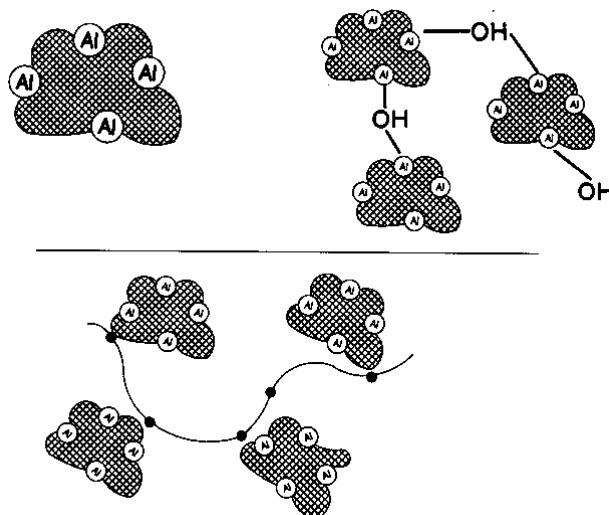


Figura 2.5. Mecanismo de floculación mediante creación de puentes.

El mecanismo de creación de puentes requiere que la cadena del polímero sea adsorbida por una partícula y cuando otra partícula esté lo suficientemente cerca, como para que la cadena del polímero extendida pueda ser adsorbida por ella, se forme un puente físico entre las dos partículas. Este flóculo elemental crece formando puentes con otras partículas hasta alcanzar el flóculo un tamaño óptimo. Este mecanismo supone que el polímero sea adsorbido en dos o más coágulos lo que implica que se den las siguientes condiciones:

- a) El polímero adsorbido debe extenderse suficientemente en el agua para permitir alcanzar otras partículas a pesar de sus fuerzas de repulsión eléctrica.
- b) El polímero adsorbido no debe cubrir enteramente la superficie de la partícula sino que debe dejar suficiente espacio libre para permitir la adsorción de los polímeros por otras partículas.

Durante el proceso de formación del flóculo, las partículas inicialmente formadas deben cargarse de energía para que puedan combinarse y formar flóculos densos y compactos. La formación de flóculos se incrementa con

fuerte agitación, aunque los grandes flóculos se rompen fácilmente. Esta situación de compromiso indica que la agitación debe ir disminuyendo a medida que el tamaño del flóculo aumenta.

La combinación de las sales metálicas con polímeros genera mejores rendimientos en el tratamiento de aguas, que la aplicación de sólo sales metálicas. La particular estabilidad de los flóculos y su capacidad de sedimentación son los hechos más destacables a la hora de optimizar un tratamiento químico en aguas difíciles de tratar.

La floculación está condicionada por una serie de factores que determinan su eficacia en el proceso de separación de la fase sólido / líquido. Dichos factores son (Godé, 1983):

- **Dosis óptima de polímero:** es la cantidad máxima de polímero que puede ser adsorbido sobre el sólido para producir un sistema floculado, sin ninguna rotura de enlaces de la superficie después de la formación de los flóculos.

- **Agitación:** una adecuada agitación es necesaria tanto en el momento de dosificación del polímero como en el proceso de formación y engorde del flóculo. La dispersión del polímero en el agua, exige una rápida agitación para favorecer una floculación homogénea en todos los puntos y crear un tamaño de flóculo igualmente homogéneo. Esta rápida agitación favorece un mayor número de colisiones entre las partículas y las cadenas de polímeros, asegurando la floculación total de los coágulos. Una vez iniciada la floculación, conviene reducir la velocidad de agitación para evitar la rotura mecánica de los flóculos. De todos modos, es conveniente siempre un óptimo estado de agitación para lograr que las partículas formen puentes de enlace y se formen agregados.

- **Peso molecular del polímero:** propiedad que caracteriza a los polímeros y determina la eficacia de la floculación. Con un polímero de peso molecular elevado, se consigue adsorber un mayor número de moléculas, se optimiza la dosis de polímero y se incrementa la velocidad de decantación.
- **Concentración de los sólidos:** a mayor densidad de sólidos se favorece la estabilidad de los flóculos, debido al aumento de la probabilidad de unión de los fragmentos de flóculos rotos.
- **Superficie de los sólidos:** la dosis óptima de floculante es proporcional a la superficie específica del sólido; es decir, al aumentar el tamaño o superficie de la partícula se reduce la dosis de floculante.
- **Efecto del pH:** afecta a la cantidad y tipo de cargas presentes en la superficie de los sólidos y a la cantidad de carga libre que configura el polímero en disolución. Los polímeros aniónicos son más efectivos, por lo general, a pHs entre 7 y 14; los no iónicos, capaces de adsorber las partículas positivas y negativas, son muy eficaces, en general, a pH 6; y por último, los catiónicos suelen actuar eficazmente a pHs entre 4 y 8.
- **Efecto de la temperatura:** no siempre una elevada temperatura favorece la floculación, ya que a veces provoca una elevada velocidad de difusión del floculante y de colisión de partículas, que desfavorece la adsorción.

En el siguiente apartado se exponen las características, especificaciones y propiedades de los floculantes empleados en el presente trabajo de investigación.

2.2.2.1 Floculantes.

Los floculantes más usados son las arcillas bentonititas, la sílice activada y los polielectrólitos. Las arcillas bentonititas poseen una extraordinaria capacidad para adsorber los compuestos orgánicos. La sílice activada presenta grandes ventajas utilizada con sales de aluminio, ya que aumenta la velocidad de coagulación, se reduce la dosis de coagulante y permite trabajar en un amplio rango de pH; sin embargo, presenta desventajas como una elevada producción de fangos y dificultad de preparación.

Por último, los polielectrólitos son polímeros de alto peso molecular. Contienen unidades de bajo peso molecular combinadas químicamente para formar una molécula de tamaño coloidal en las que cada una de ellas tiene una o más cargas o grupos ionizables. Pueden ser naturales o sintéticos:

- a) **Naturales** (González, 1983 a, b): almidones y sus derivados, polisacáridos de compuestos celulósicos y ciertos compuestos proteínicos. Originan precipitados voluminosos que sedimentan rápidamente. Tienen la propiedad de recubrir a las partículas minerales de una película que favorece la adhesión de éstas a los flóculos de hidróxido.
- b) **Sintéticos** (Godé, 1983; González, 1984; López y Gracia, 1988): pequeñas moléculas portadoras de carga eléctrica, polimerizadas formando largas cadenas. Existen tres clases:
 - **No iónicos:** poliacrilamidas. De tipo no iónico en disolución acuosa a pH neutro. En medio ácido o básico pueden adquirir carácter aniónico por hidrólisis parcial de los grupos amida.

- **Aniónicos:** polímeros de acrilamida-acrilato. En medio ácido los grupos carboxílicos pueden no estar ionizados, de manera que no se manifiesta el carácter aniónico del polímero.
- **Catiónicos:** amplio conjunto a base de poliacrilamidas catiónicas y poliaminas, con diversos pesos moleculares y grados de cationicidad. Especialmente aplicados a pH ácido.

Actualmente está muy difundido el uso de los polielectrólitos tanto aniónicos como catiónicos en operaciones de separación en los tratamientos de depuración de aguas residuales. En general se aplican como agentes de floculación conjugando sus efectos con coagulantes como sulfato de aluminio, sulfato ferroso, cloruro férrico, hidróxido cálcico, policloruros de aluminio, etc. (Audic y López, 1987; Leal y col., 1998).

Su empleo está especialmente aconsejado en todos aquellos efluentes que contienen sólidos en suspensión. Por ello son muy utilizados en tratamientos de aguas residuales procedentes de industrias papeleras, curtidos, alimentarias, industrias químicas, etc. Con respecto a los floculantes empleados en el presente trabajo, se han utilizado cuatro polímeros orgánicos de los cuales, tres son aniónicos y uno catiónico. Estos productos industriales utilizados proceden de los Laboratorios Miret, S.A., y sus principales características quedan resumidas en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5. Polímeros usados en floculación.

Denominación	Tipo de polímero	Carga	Peso molecular
<i>Flocusol – AM/1</i>	Copolímero acrilamida-acrilato	Aniónica media	Alto
<i>Flocusol – CM/75</i>	Poliacrilamida catiónica	Catiónica alta	Alto
<i>Flocudex – AS/10</i>	Copolímero acrilamida-acrilato	Aniónica media	Medio
<i>Flocudex – AS/23</i>	Copolímero acrilamida-acrilato	Aniónica media	Medio

A continuación se detallan las características principales de cada floculante:

Flocusol AM/1: es un polímero líquido de elevado peso molecular, destinado al tratamiento de floculación para aguas residuales industriales y municipales, en las que mejora la clarificación, la sedimentación y el acondicionamiento de fangos en el secado por centrifugación o filtración al vacío. También este polímero es altamente efectivo en las separaciones sólido-líquido en la mayor parte de los procesos minerales.

Flocusol CM/75: es un polímero sintético en emulsión de elevado peso molecular con carácter catiónico, destinado al tratamiento de clarificación de aguas industriales, municipales y con un alto contenido en materia orgánica. Este floculante está especialmente formulado para el secado de lodos en centrífuga y filtros rotatorios al vacío. En estos casos forma lodos bien deshidratados y deja un agua clara libre de materia en suspensión, que puede reciclarse. Asimismo se emplea en la fabricación de papel donde actúa como un excelente agente de retención de cargas y finos, en fabricaciones con encolado neutro o ligeramente alcalino.

Flocudex AS/10: es un floculante secundario de carácter aniónico para el tratamiento de floculación en clarificación; su toxicidad es prácticamente nula ya que la base de su composición es poliacrilamida. Es activo a través de toda la gama de valores de pH y en una amplia variedad de condiciones. Al igual que los diferentes tipos de floculantes, actúa formando aglomeraciones de las partículas coaguladas, formando flóculos más grandes y pesados, aumentando con ello la velocidad de sedimentación y la separación sólido-líquido.

Flocudex AS/23: presenta las mismas características y aplicaciones que el floculante Flocudex AS/10.

2.3. TRATAMIENTOS POR ADSORCIÓN MEDIANTE CARBÓN ACTIVO.

La mayoría de las aguas residuales contienen cantidades significativas de contaminantes orgánicos, que aparte de su toxicidad, dan lugar a otras características indeseables, como son olor, turbidez, color, etc. Estas sustancias, frecuentemente, son resistentes a determinados tratamientos de depuración, y no se eliminan con efectividad.

Sin embargo, el carbón activo tiene una gran afinidad hacia estas sustancias orgánicas, incluso en elevadas concentraciones. Por este motivo, es considerado como un buen método para la eliminación de compuestos orgánicos en aguas (Cooney, 1998).

En el tratamiento de aguas residuales, se puede utilizar tanto carbón activo en polvo como en forma granular. Si se utiliza en forma granular, el proceso se lleva a cabo en un recipiente cilíndrico en cuyo interior se deposita el carbón. También puede realizarse en varios tanques conectados en serie o en paralelo.

Un aspecto importante a considerar es la progresiva saturación del carbón activo a medida que avanza el proceso. Este carbón "gastado" (saturado) puede ser regenerado, para ello normalmente se somete a elevadas temperaturas en el interior de un horno, eliminándose así los compuestos orgánicos adsorbidos. Después de esta reactivación parcial, con vapor a elevada temperatura se completa la regeneración, dando lugar a un carbón activo que puede ser reutilizado.

2.3.1. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DEL CARBÓN ACTIVO.

Las propiedades finales del carbón activo dependen significativamente de la naturaleza del material de partida. Se han desarrollado numerosos procedimientos para su preparación, sin embargo, la mayoría de ellos consisten en la pirólisis del material original, seguido de una etapa de oxidación controlada.

- La pirólisis consiste en someter al material de partida a elevadas temperaturas (600-900°C) en ausencia de aire.
- Las características básicas del carbón activo se adquieren durante la pirólisis, y la oxidación es una etapa complementaria del proceso anterior. Durante esta etapa, la oxidación provoca el desgaste de la superficie interna del carbón, dando lugar a la aparición de una extensa y fina red de poros, y cambios en la estructura química que determinan la capacidad de adsorción.

El tiempo total de activación es una variable muy importante, que influye en el tamaño de los poros; a mayor tiempo, mayor cantidad de poros y mayor área superficial interna. Sin embargo, un efecto negativo como consecuencia de un elevado tiempo de activación, es que el material sólido que se ha separado próximo a los poros, puede desgastarse, dando lugar a una red de poros más grandes y por tanto a una reducción del área superficial interna del carbón activo.

2.3.2. PROPIEDADES DEL CARBÓN ACTIVO.

Los carbones activos contienen compuestos inorgánicos debido al material de partida y a los aditivos utilizados durante su fabricación. Tienen un contenido en hidrógeno desde 0,6 a 2,2 % en peso, de compuestos de

azufre desde 0,04 a 0,62 % en peso, y de 0,38 a 0,62 % en peso de nitrógeno. A continuación se muestran algunas propiedades de diferentes tipos de carbones activos de tipo granular (Cooney, 1998):

Tabla 2.6. Propiedades del carbón activo granular.

Material de partida	Carbón	Carbón bituminoso	Carbón bituminoso	Madera
Área superficial, m ² /g	1000	1000-1100	900-1000	1400
Densidad aparente, g/mL	0,5	0,5	0,52	0,23-0,29
Densidad de la partícula, g/mL	-	0,74	0,8	-
Volumen de poro, mL/g	-	0,9	0,85	1-1,2
% Cenizas	10	-	10	-
% Humedad	5	3	-	10

Los carbones activos poseen un contenido en cenizas del 3 al 10%, los cuales pueden eliminarse mediante el lavado con minerales ácidos. La densidad aparente es el volumen de huecos que hay entre las partículas, y la densidad de la partícula es el volumen de huecos más el volumen del sólido. Otra propiedad importante es la resistencia a la abrasión (dureza), para la mayoría de los carbones está comprendida entre el 70 y el 80%. El tamaño de los poros está comprendido entre 10 Å y 0,01 cm.

2.3.3. CARACTERÍSTICAS DEL PROCESO DE ADSORCIÓN.

La adsorción es una operación de transferencia de materia en la que uno o más compuestos orgánicos, diluidos en una fase líquida o gaseosa, son retenidos en la superficie sólida del adsorbente. En general, la adsorción se debe a fenómenos puramente físicos (fuerzas de Van der Waals) y, por tanto, es un proceso reversible. En la mayoría de los casos pueden darse reacciones químicas entre el adsorbato y grupos químicos presentes en la

superficie del adsorbente, pero las energías de cohesión no son muy altas, siendo por ello reversibles.

Un parámetro de especial importancia en el diseño de sistemas de eliminación de contaminantes mediante adsorción es la capacidad del adsorbente, la cual depende de muchos factores. En primer lugar se encuentran las propiedades del adsorbato tales como su geometría, tamaño molecular, polaridad, hidrofobicidad, grupos funcionales que contiene y su solubilidad en agua. En segundo lugar se pueden citar las condiciones de la disolución tales como su pH, temperatura, concentración del contaminante, fuerza iónica y solutos competitivos. Por último se tienen en cuenta las características del carbón, que incluyen el área superficial, la distribución de tamaños de poro, la distribución de grupos funcionales en la superficie y el contenido en cenizas.

Los factores más importantes que afectan al proceso de adsorción son los siguientes:

- ✓ **Temperatura.** En general, con el aumento de la temperatura disminuye la capacidad de adsorción. La mayoría de los procesos se llevan a cabo en condiciones isotermas, normalmente a temperatura ambiente.
- ✓ **Naturaleza del soluto.** Las sustancias orgánicas (no polares, de baja solubilidad en el agua) son las que mejor se adsorben por el carbón activo.
- ✓ **pH.** El efecto del pH de la disolución es un factor muy importante. Las especies ácidas se adsorben mejor a pH bajos, mientras que las especies básicas son adsorbidas mejor a pH altos.

Cuanto mayor sea la concentración del compuesto a eliminar, mayor será la cantidad de carbón activo necesaria. También es importante la presencia de otras sustancias que compiten por los lugares de adsorción disponibles, interfiriendo en el proceso de adsorción.

2.4. TRAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES MEDIANTE OXIDACIÓN QUÍMICA.

En muchos casos, el grado de contaminación de las aguas residuales es elevado, y no sólo por la elevada concentración de contaminantes sino por la naturaleza refractaria a la degradación biológica que presentan dichos compuestos. Entonces, se hace necesario someter a estas aguas a una o varias etapas de oxidación química. Esta oxidación es un proceso que puede llevarse a cabo antes incluso del tratamiento biológico (pre-oxidación) o como una más de las etapas del tratamiento terciario, como se ha mencionado anteriormente.

Los objetivos son diversos: oxidación de sustancias minerales, mejora de caracteres organolépticos (color, olor, sabor), oxidación de materia orgánica, e incluso desinfección, que tiene por finalidad la destrucción de los gérmenes patógenos presentes.

El agente utilizado es una sustancia química oxidante, cuya acción sobre la materia disuelta está relacionada con la naturaleza química de la misma. La elección del agente oxidante más adecuado depende de diversos factores, pero especialmente de la naturaleza del agua a tratar y de los contaminantes presentes. Los más frecuentemente utilizados son entre otros, cloro, permanganato potásico, dióxido de cloro, ozono, radiación ultravioleta y peróxido de hidrógeno. A continuación se detallan los oxidantes químicos utilizados en esta tesis.

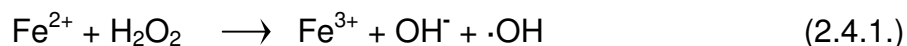
2.4.1. REACTIVO DE FENTON.

Algunos metales tienen propiedades especiales para la transferencia de grupos oxígeno, con lo cual mejoran la utilidad del peróxido de hidrógeno como oxidante. Entre ellos, el más común es el ion ferroso que cuando se usa junto al peróxido de hidrógeno genera radicales hidroxilo muy reactivos ($\cdot\text{OH}$).

La reactividad de este sistema se observó por primera vez en 1894 por H.J.H. Fenton, pero su utilidad no se reconoció hasta 1930, una vez que los mecanismos de oxidación fueron identificados. Hoy, el reactivo de Fenton se está utilizando para tratar una amplia variedad de residuos industriales que contienen un amplio abanico de compuestos orgánicos tóxicos (formaldehído, BTEX, residuos industriales derivados de la fabricación de pesticidas, aditivos de plásticos y caucho). El proceso puede aplicarse a aguas residuales, lodos o suelos contaminados produciendo los siguientes efectos: 1) oxidación de contaminantes orgánicos, 2) reducción de la toxicidad, 3) reducción de la DQO, 4) reducción de la DBO₅ y 5) eliminación del olor y color.

2.4.1.1. Química del reactivo de Fenton.

Los principales agentes oxidantes que origina el reactivo de Fenton son los que se exponen en las ecuaciones 2.4.1. y 2.4.2., es decir, el radical hidroxilo y el radical hidroperóxido.



Para que el procedimiento sea efectivo son necesarios los siguientes requisitos:

- a) El pH del agua a tratar debe estar en el rango 3-5. Esto es debido a que a valores más elevados el hierro precipita como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ inactivando por tanto el sistema. Además, si el pH es elevado el peróxido de hidrógeno descompone hasta oxígeno.
- b) Adición de la sal de Fe^{2+} , normalmente como FeSO_4 , aunque se pueden añadir otras fuentes de Fe^{2+} o Fe^{3+} . En el caso de ser Fe^{3+} , el sistema también es efectivo, observándose únicamente un pequeño retardo inicial de la reacción. En la actualidad se están utilizando algunos minerales como la goetita y, aunque son menos eficaces, también presentan actividad catalítica.
- c) La adición de H_2O_2 debe ser muy lenta con objeto de evitar fenómenos de descomposición.

La velocidad de reacción utilizando este sistema está generalmente limitada por la velocidad de generación de radicales $\cdot\text{OH}$, es decir, por la concentración de catalizador ferroso. Las proporciones $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ típicas son 1:5-10 en peso, aunque los niveles de $\text{Fe}^{2+} < 25\text{-}50$ mg/L pueden requerir un tiempo muy elevado de reacción (10-24 horas). Esto se observa, particularmente, cuando algunos productos de oxidación (por ejemplo ácidos orgánicos) secuestran el hierro eliminándolo del ciclo catalítico. El reactivo de Fenton es muy eficaz, utilizado como pretratamiento, cuando la DQO es superior a 500 mg/L.

La presencia o adición de ciertas sustancias puede inhibir el proceso. En general, el proceso puede inhibirse por agentes quelatantes del ion ferroso/férrico, entre ellos: fosfatos, EDTA, formaldehído, y ácidos, como el ácido cítrico o el ácido oxálico, presentes en las aguas. Para ver la eficacia del reactivo de Fenton con cada tipo de agua residual, se recomienda que la reacción siempre sea probada con anterioridad a escala de laboratorio.

2.4.1.2. Reactividad del radical hidroxilo.

El radical hidroxilo es una de las especies químicas más reactivas que se conocen, sólo por debajo del flúor elemental (ver Tabla 2.7.).

Tabla 2.7. Comparativa de reactividades

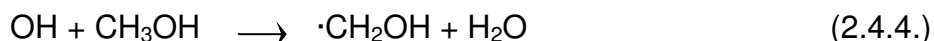
Reactivos	Poder de oxidación relativo (Cl ₂ =1,0)
Flúor	2,23
Radical hidroxilo	2,06
Oxígeno atómico (singlete)	1,78
Peróxido de hidrógeno	1,31
Radical perhidróxido	1,25
Permanganato	1,24
Ácido hipobromhídrico	1,17
Dióxido de cloro	1,15
Ácido hipocloroso	1,10
Ácido hipiodoso	1,07
Cloro	1,00
Bromo	0,80
Iodo	0,54

Las reacciones químicas del radical hidroxilo en agua se pueden clasificar en reacciones de cuatro tipos:

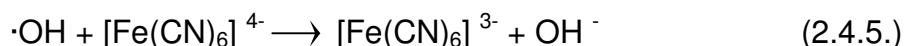
1. Adición del radical hidroxilo a la molécula orgánica, donde el radical se agrega a un compuesto insaturado, alifático o aromático, para formar un producto radical libre.



2. Abstracción de hidrógeno, donde se forma un radical libre orgánico y agua.



3. Transferencia de electrones, donde se forman iones de un estado de valencia más alto, o un átomo o radical libre si es un anión mononegativo que es oxidado.



4. Interacción radicalaria, donde el radical hidroxilo reacciona con otro radical hidroxilo, o con un radical diferente, para formar un producto estable.



En la aplicación del reactivo de Fenton al tratamiento de aguas residuales o en la oxidación de un compuesto orgánico particular, se ajustan las condiciones de reacción con objeto de que los dos primeros mecanismos sean los que funcionen (abstracción de hidrógeno y adición radicalaria). Las constantes de velocidad típicas de la reacción entre el radical hidroxilo y los compuestos orgánicos suelen oscilar entre $10^9 - 10^{10} \text{ (M}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$ (Beltrán y col., 2001)

Como se indica en la Tabla 2.8., existe una gran variedad de compuestos orgánicos que son susceptibles de ataque mediante reactivo de Fenton. Algunos compuestos son más refractarios que otros, requiriendo de temperaturas más elevadas. Por ejemplo, benceno y fenol se oxidan con relativa facilidad, mientras que los derivados clorados son menos reactivos y demandan mayor tiempo para su tratamiento o temperaturas más elevadas.

En muchos casos un substrato aparentemente refractario puede ser oxidado alterando las condiciones de temperatura, pH o concentración de catalizador. La realización de estudios a escala de laboratorio es

imprescindible. El exhaustivo análisis de las muestras antes, durante y postratamiento, es importante para identificar intermedios que son refractarios al tratamiento y cuya acumulación puede resultar peligrosa. Por ejemplo, la oxidación de un contaminante que contenga isopropanol produce, entre otros intermedios acetona, que es un compuesto totalmente refractario y cuya acumulación puede ser explosiva.

Tabla 2.8. Compuestos orgánicos susceptibles de oxidación mediante reactivo de Fenton.

ÁCIDOS	ALCOHOLES	ALDEHIDOS	AROMÁTICOS	AMINAS	OTROS
Cadena abierta: Fórmico Propiónico	Cadena abierta: Metanol Etanol Isopropanol tert-Butanol	Cadena abierta: Formaldehido Acetaldehido Isobutiraldehido Glioxal	Monocíclicos: Benceno Fenol Hidroquinona	Cadena abierta: Dietilamina Dimetilformamida n-Propilamina Propilendiamina	Éteres: Tetrahydrofurano
Monosustituido: Láctico Málico	Cíclicos: Fenil metanol (bencílico)	Cíclicos: Benzaldehido	Policíclicos: Tolueno Xileno	Cíclicos: Anilina	Cetonas: Metiletilcetona Dihidroxiacetona
Polisustituido: Glucónico Tartárico	Poliolios: Etilenglicol Glicerol Propilendiol	Sustituidos: Tricloroacetaldehid o	Sustituidos: Clorobenceno Clorofenoles Trinitrotolueno p-Nitrofenol	Derivados: Ácido etilendinitrilo tetracético Explosivos (RDX o Aciclonita)	Varios: Antra-quinona Pigmentos (mono y diazo)

2.4.1.3. Efecto de las variables operativas.

Efecto de la sal ferrosa

En ausencia de sal ferrosa o férrica no existen evidencias de formación de radicales hidroxilo. Al aumentar la concentración de hierro, la

velocidad de oxidación de compuestos orgánicos aumenta hasta un punto en el cual un aumento adicional de dicha concentración de sal es ineficaz. Este factor (un rango de dosis óptimo para el catalizador ferroso-férrico) es característico del reactivo de Fenton, aunque dicho rango varía según el tipo de agua residual. Tres factores son los que hay que tener en cuenta con respecto a la cantidad de catalizador:

- a) Una concentración umbral mínima de entre 3-15 mg Fe/L que permita la reacción dentro de un periodo razonable de tiempo sin tener en cuenta la concentración de material orgánico.
- b) Una relación constante de Fe: substrato sobre el umbral mínimo, típicamente 1 parte Fe por 10-50 partes de substrato, que genere los productos de oxidación finales deseados. La proporción de Fe:substrato utilizada puede afectar a la distribución de productos de reacción.
- c) Una alícuota suplemento de Fe que sature las propiedades quelatantes del agua residual y que deje libre la suficiente cantidad de catalizador para la formación de radicales del hidroxilo.

La dosis de hierro también puede expresarse como una relación respecto a la concentración de H_2O_2 . Los rangos típicos son 1 parte Fe por 5-25 partes de H_2O_2 (relación peso/peso).

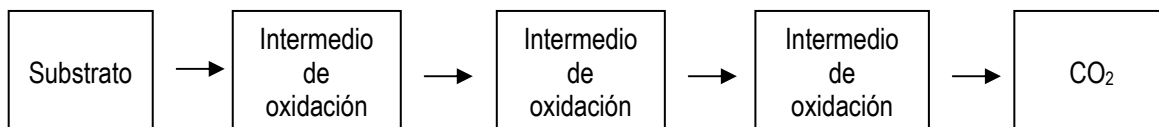
Efecto del catalizador

Para la mayoría de las aplicaciones, no importa si se usa Fe^{2+} o Fe^{3+} , el ciclo catalizador empieza rápidamente si el peróxido de hidrógeno y el material orgánico están en concentración suficiente. Sin embargo, si se usan dosis bajas de oxidante (ej., < 10-25 mg/L H_2O_2), debe preferirse el Fe^{2+} . No

importa si la sal es un cloruro o sulfato de hierro, aunque en el primer caso puede generarse cloro cuando se utilizan proporciones elevadas. Además, es posible reciclar el hierro de la reacción. Esto puede realizarse aumentando el pH, separando el precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, y re-acidificando el lodo férrico.

Efecto de la concentración de H_2O_2 .

Debido a la forma indiscriminada con la que los radicales hidroxilo oxidan los compuestos orgánicos, es importante perfilar la reacción a escala de laboratorio para cada tipo de agua residual. Por ejemplo, en una aplicación típica puede darse la siguiente cadena de reacciones (Beltrán y col., 2001):



(2.4.7.)

Cada transformación en esta serie tiene su propia velocidad de reacción y, como en el caso de los fenoles, puede darse un aumento de un intermedio indeseable (quinonas) que requiere suficiente H_2O_2 para llevar la reacción más allá de ese punto. Esto se observa frecuentemente cuando se realiza un pretratamiento a un agua residual compleja con objeto de conseguir una reducción de su toxicidad. Cuando la dosis de H_2O_2 se aumenta, se obtiene una clara reducción de la DQO, aunque puede producirse un cambio pequeño o inapreciable en la toxicidad. Una vez alcanzado un umbral mínimo, pequeños aumentos en la dosis de H_2O_2 ofrecen disminuciones claras en la toxicidad del efluente.

Efecto de la temperatura

La velocidad de reacción con el reactivo de Fenton aumenta con la temperatura, con un efecto más pronunciado a temperaturas menores de 20 °C. Sin embargo, cuando las temperaturas aumentan de 40-50 °C, la eficacia del reactivo disminuye. Esto es debido a la descomposición acelerada de H₂O₂ en oxígeno y agua. Desde el punto de vista práctico, la mayor parte de las aplicaciones comerciales de este reactivo ocurren a temperaturas entre 20-40 °C. Las aplicaciones del reactivo para el pretratamiento de aguas residuales muy concentradas puede requerir la adición fraccionada de H₂O₂ con objeto de moderar el aumento de temperatura que tiene lugar. Esto debe esperarse cuando la dosis de H₂O₂ excede de 10-20 g/L. Moderar la temperatura no sólo es importante por razones económicas, sino también por razones de seguridad.

Efecto del pH

El pH óptimo de operación está comprendido entre 3 y 6. La ineficacia de un pH básico se atribuye a la transformación de las especies de hierro hidratadas hasta especies férricas coloidales. En esta última forma, el hierro descompone catalíticamente el peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua, sin formar los radicales hidroxilo. Ha habido recientes intentos de extender el pH de aplicación hasta pH 8-9, utilizando agentes secuestrantes (ej., NTA y ácido gálico), pero hasta la fecha ninguna aplicación comercial es conocida. La ineficacia del sistema a valores ácidos de pH es menos drástica, debido a la función logarítmica del pH, y generalmente no es un problema.

Un segundo aspecto a tener en cuenta es la evolución del pH a lo largo de la reacción. Partiendo de un pH de 6, la Figura 2.6. muestra un perfil típico de reacción.

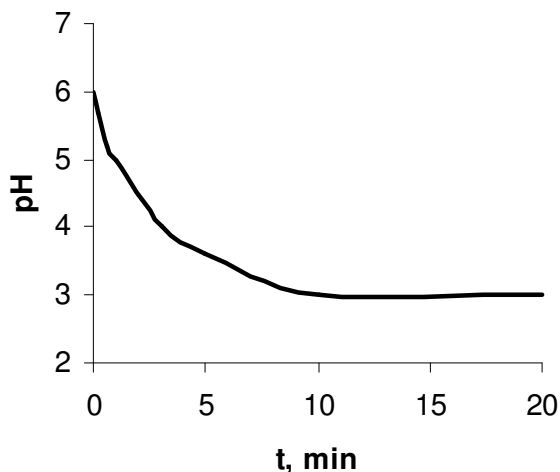


Figura 2.6. Evolución típica del pH durante un experimento con reactivo de Fenton.

Dicho perfil se atribuye al hecho de que al fragmentar el material orgánico, mediante el proceso de oxidación, se generan ácidos orgánicos. Este cambio de pH se monitoriza a menudo para asegurarse de que la reacción está progresando de forma adecuada. La ausencia de semejante disminución de pH puede significar que la reacción se inhibe y que se está dando un aumento, potencialmente peligroso, de H_2O_2 dentro de la mezcla. En efluentes altamente concentrados ($DQO > 10$ g/L), puede ser necesario realizar la oxidación en varios pasos, reajustando el pH a 4-5 después de cada paso, para impedir descensos muy fuertes del mismo y, por tanto, una ralentización de la reacción.

Efecto del tiempo de reacción.

El tiempo necesario para completar la reacción de Fenton dependerá de las muchas variables discutidas, aunque sobre todo de la dosis de catalizador y de la concentración del efluente. Para la oxidación simple de fenol (menos de 250 mg/L), los tiempos de la reacción típicos son 30-60 minutos. Para aguas residuales más concentradas o más complejas, la

reacción puede durar varias horas. En tales casos, realizando la reacción en pasos (adición fraccionada para ambos reactivos, catalizador y H_2O_2) ésta puede ser más eficaz (y más segura) que aumentando las concentraciones iniciales de ambos reactantes.

Hay que tener en cuenta que la presencia de H_2O_2 residual en el medio de reacción interferirá en muchos de los análisis del agua residual. Dicho peróxido residual puede destruirse aumentando el pH (ej., pH 7-10) o neutralizando con solución de bisulfito. Además, el color puede ayudar de indicador en la reacción, normalmente las adiciones de H_2O_2 oscurecerán la mezcla, la cual se aclarará a medida que transcurre la reacción.

Efecto del post-tratamiento

Como consecuencia de la degradación de compuestos orgánicos complejos en fragmentos ácidos orgánicos, el efluente preoxidado es generalmente más adecuado para el tratamiento convencional, ej., floculación o tratamiento biológico. La presencia de hierro en la mezcla de reacción lo hace particularmente deseable para la floculación con cal. En muchos casos, puede ser posible eliminar hasta un 80% de DQO a través de una combinación de reactivo de Fenton y floculación con cal.

2.4.1.4. Equipos necesarios.

Históricamente, el reactivo de Fenton se ha aplicado en reactores discontinuos, hoy sin embargo, está usándose en reactores continuos y secuenciales. Una instalación típica consta de los respectivos módulos de almacenamiento químico y dosificación (para H_2O_2 , FeSO_4 , ácido, y cal/ NaOH); un reactor primario y (optativo) un tanque de sostenimiento; un dispositivo de secado de sólidos (optativo); y controles de temperatura y pH.

Los materiales de construcción para el reactor y el tanque de sostenimiento son los tipos 304 y 316 de acero inoxidable, mientras que para los sistemas del almacenamiento químicos también pueden ser HDPE (polietileno de alta densidad). Los sistemas completos de tratamiento con Fenton están disponibles ya por parte de algunos proveedores.

2.4.1.5. Otras consideraciones del reactivo de Fenton.

El reactor discontinuo puede operar a presión atmosférica o presurizado, si se desea operar a temperaturas mayores para una mayor efectividad. En este último caso, el calor de oxidación permite alcanzar una mayor velocidad de reacción, y disminuir el tiempo necesario para alcanzar elevados rendimientos en la degradación. Para el seguimiento y control de la oxidación, las medidas más relevantes son el potencial de oxidación-reducción del sistema (ORP), la temperatura y el pH. Idealmente el pH debe mantenerse entre 3-4, aunque algunas investigaciones recientes hablan de condiciones de pH cercanas a la neutralidad utilizando agentes que mantienen el hierro en disolución. Adiciones intermitentes de ácido y álcali permiten un adecuado control del pH.

A presión atmosférica no se recomienda pasar de 40-50°C, debido al comentado fenómeno de descomposición del peróxido, pero operando a presiones de hasta 3 atmósferas, se pueden alcanzar temperaturas superiores a los 100°C sin riesgo de descomposición del peróxido.

La efectividad y economía del proceso Fenton dependen principalmente de dos aspectos: las cantidades de reactivos y la estrategia elegida para el control de la temperatura de la reacción. La concentración de la carga orgánica, así como los requisitos exigidos al efluente de salida determinarán la duración y el gasto de reactivos. A medida que transcurre la reacción el reactor se va concentrando en productos más y más refractarios

a la oxidación, lo cual produce un incremento en la medida de ORP. En una operación por cargas, la adición de peróxido de hidrógeno puede interrumpirse cuando la señal de ORP alcanza un cierto nivel, por ej. 350-400 mV, permitiendo que el tratamiento continúe algunos minutos más. Si en este intervalo, el potencial ORP se estabiliza, puede considerarse que el tratamiento ha sido completado con éxito. En caso contrario debemos continuar con la adición de más peróxido.

El tratamiento por cargas es muy flexible a variaciones en la composición del agua residual, pero sólo es económicamente eficiente para pequeños volúmenes, por ejemplo disolventes o mezclas procedentes de la industria farmacéutica.

2.4.1.6. Ventajas del reactivo de Fenton y aplicaciones.

El Fe^{2+} es abundante y no tóxico, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo. El diseño de reactores para esta aplicación tecnológica es bastante sencillo (Bigda, 1995).

Respecto a las aplicaciones, el proceso de Fenton ha resultado efectivo para degradar compuestos alifáticos y aromáticos clorados, PCBs, nitroaromáticos, colorantes azo, clorobenceno, PCP, fenoles, fenoles clorados, octacloro-p-dioxina, y formaldehído. Son muy pocos los compuestos que no pueden ser atacados por este reactivo, entre ellos la acetona, el ácido acético, el ácido oxálico, las parafinas y compuestos organoclorados (Bigda, 1995).

Es un buen oxidante de herbicidas y otros contaminantes de suelos tales como hexadecano o Dieldrin. Puede descomponer solventes para

limpieza en seco y decolorar aguas residuales con distintos tipos de colorantes y otros residuos industriales, reduciendo su DQO (Lin y Lo, 1997).

También se ha aplicado exitosamente el reactivo de Fenton en la reducción de DQO de aguas municipales y subterráneas y en el tratamiento de lixiviados. Es útil como pretratamiento de compuestos no biodegradables (Safarzadeh-Amiri, Bolton y Cater, 1996).

2.4.2. OZONO.

La ozonización de un agua es un proceso químico que tiene como objetivo principal oxidar la materia orgánica presente en la misma, así como reducir el contenido de microorganismos.

El ozono se encuentra, de forma natural, en la estratosfera (15-50 Km sobre la superficie terrestre), donde está presente una cantidad de 12 mg/L (a 30 Km). Aunque su concentración es baja, tiene una importancia vital ya que, la capa de ozono absorbe una gran parte importante de la radiación ultravioleta.

A temperatura ambiente, el ozono es un gas de olor irritante, inestable y de sabor picante.

En la Tabla 2.9. se muestran las propiedades físico-químicas más destacables del ozono (Nebel, 1981; Rice y Netzer, 1982).

Tabla 2.9. Propiedades físico-químicas del ozono.

TEMPERATURA DE FUSIÓN	-192,5°C
Temperatura de ebullición	-111,9°C
Temperatura crítica	-12,1°C
Presión crítica	54,6 atm
Volumen crítico	111 mL/mol
Densidad absoluta en estado gaseoso	2,144 g/L
Densidad relativa en estado gaseoso	1,658 g/L
Calor de formación a 25°C	34,15 Kcal/mol
Energía libre de formación a 25°C	38,89 Kcal/mol

A -112°C, el ozono condensa para dar un líquido, que puede explosionar con cierta facilidad. Concentraciones de ozono gaseoso en oxígeno (o aire) por encima del 20% en peso también causan explosión. Ésta es iniciada por pequeñas cantidades de partículas metálicas, materia orgánica, cambios bruscos de temperatura o presión, etc. El ozono suele generarse en concentraciones inferiores al 10% en peso, por lo que no se conoce ningún caso de explosión en las plantas de depuración de agua que emplean este procedimiento.

2.4.2.1. Generación de ozono.

A continuación se exponen los distintos tipos de generación de ozono:

➤ **Generación por descarga eléctrica.**

Este procedimiento implica el paso de una corriente gaseosa de oxígeno (o aire) a través de electrodos (corona), entre los que se aplica una diferencia de potencial elevada. La corona de descarga eléctrica puede ser de dos tipos: tubos concéntricos o placas planas paralelas. Los generadores

comerciales de ozono usan generalmente una corona de descarga de tubos concéntricos. El mecanismo de formación de ozono en la corona se fundamenta en la disociación de una molécula de oxígeno (Bensen, 1959):



Este oxígeno atómico reacciona con una nueva molécula de oxígeno para dar ozono:



Así mismo, tanto el oxígeno atómico como los electrones pueden reaccionar con el ozono y descomponerlo:

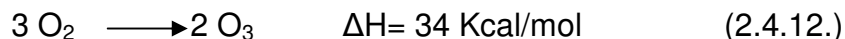


Además, la alta temperatura que se alcanza en la superficie de la corona de descarga, provoca la autodescomposición del ozono. Por tanto, el rendimiento neto de generación de ozono depende de numerosos factores, como la concentración de oxígeno en el gas, la temperatura y presión del gas, la diferencia de potencial en la corona, tiempo de residencia, sequedad y pureza, intensidad de la corriente, frecuencia de la corriente y espaciado entre electrodos.

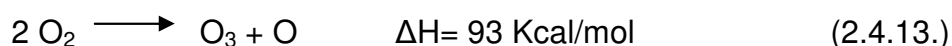
➤ **Generación fotoquímica.**

El oxígeno absorbe energía radiante desde la zona ultravioleta lejano del espectro hasta el infrarrojo próximo. La absorción es débil en las regiones visibles, ultravioleta e infrarroja, pero tiene cierta importancia en el

ultravioleta lejano. La formación de ozono a partir de oxígeno es un proceso endotérmico (Volman, 1963; McNesby y Okabe, 1964):

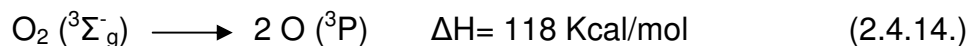


Desde el punto de vista termodinámico, solamente la radiación con longitud de onda inferior a 842 nm podría proporcionar esa energía. Sin embargo, si se considera el mecanismo probable:



entonces la longitud de onda máxima sería de 307 nm.

En realidad, el mecanismo es muchísimo más complejo. Una molécula de oxígeno en su estado natural ($^3\Sigma_g^-$) se disocia, por medio de la absorción de energía radiante, en dos átomos de oxígeno (3P) (Calvert y Pitts, 1966):



que corresponde a una longitud de onda de 242 nm.

Se han observado otras reacciones que no se van a detallar en este apartado, pero si se puede comentar que en los procesos de formación y descomposición del ozono, el rango del espectro deseable es la zona inferior a 200 nm. Las lámparas de vapor de mercurio a muy baja presión (conocidas como de vacío) emiten una radiación que fundamentalmente corresponde a dos longitudes de onda: 185 y 254 nm. La línea espectral de 185 nm, que es absorbida principalmente por el oxígeno, da lugar a la generación de ozono y la otra línea 254 nm es absorbida por el ozono y causa su fotólisis.

Por último, hay que considerar que no toda la energía radiante se absorbe por el gas debido a las limitaciones de tamaño de la cámara, absorción por otros materiales, etc. En la práctica, a partir de aire se supone que solo el 37% de la radiación ultravioleta se absorbe. Teniendo en cuenta este dato, la producción de ozono resulta de 0,72 g de ozono por kw-h.

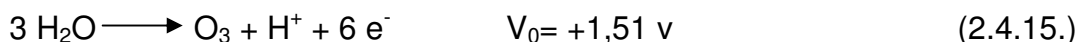
Como conclusión, hay que decir que la generación de ozono por esta vía solamente tiene de momento, interés en ozonizadores de laboratorio de muy baja producción, para la desinfección de agua de pozo, para ganado, para purificación de aire ambiental, etc.

➤ **Generación electroquímica.**

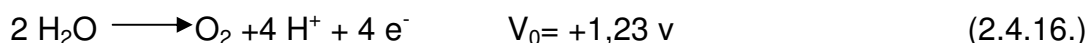
Precisamente, el ozono se descubrió en la electrolisis del ácido sulfúrico a mitad del siglo XIX (Seader y Tobias, 1952). La investigación en este campo fue muy abundante, si bien algunos problemas en el tipo de ánodo, composición del electrolito y temperatura de operación hicieron que este procedimiento para generar ozono fuese abandonado.

En la década de 1970, con el desarrollo de un novedoso ánodo de dióxido de plomo, se dio un fuerte impulso a esta vía. El proceso electrolítico se compone de las siguientes semi-reacciones (Rice y Netzer, 1982):

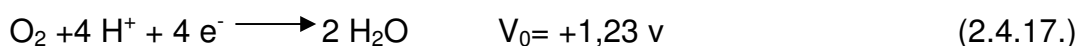
En el ánodo:



e, inevitablemente pero no deseada:



En el cátodo:



La tensión teórica de la célula para producir ozono es de 0,28 voltios (Foller y Tobias, 1982 a). En la práctica debe aumentarse esta tensión con el objeto de, empleando algún ánodo adecuado, eliminar la formación de oxígeno por sobretensión anódica. Las tensiones normales se sitúan en el rango de 1,8 a 2,1 voltios. En este caso, la corriente de aire no burbujea en la solución de electrolito, solamente arrastra (y, por tanto, diluye) el ozono gaseoso generado en el ánodo. El aire no tiene que secarse, tampoco debe eliminarse el dióxido de carbono que pudiera llevar ya que el electrolito es ácido y, por tanto, hace insoluble al dióxido de carbono. Modificando la intensidad de corriente y el caudal de aire se puede variar la concentración de ozono en el gas dentro de un amplio intervalo, llegando incluso al 10% (Foller y col., 1981).

Este procedimiento tiene un rendimiento en ozono de aproximadamente 75 g/kw-h (Fritz y col., 1979), menor que la corona de descarga, que resulta 140 g/kw-h. Sin embargo, este último dato no incluye el coste de oxígeno. En el caso de emplear aire, el rendimiento es de 65 g/kw-h y, además, hay que considerar el coste de secado del aire.

Al margen de los costes de operación, el coste de inversión de capital es 5 veces menor en el generador electroquímico que en la generación eléctrica por descarga en corona.

2.4.2.2. Descomposición de ozono en agua.

Esta reacción, aparentemente simple, es realmente la resultante de una cadena compleja de reacciones elementales. Numerosos investigadores la han estudiado, como se indica en la Tabla 2.10., que resume los resultados de la mayor parte de los trabajos realizados.

Tabla 2.10. Investigaciones más relevantes sobre descomposición de ozono en agua.

Autores	pH	T (°C)	Orden ozono	Orden ion hidróxido	Ea (KJ/mol)
Rothmund y col. (1913)	2-4	0	2	0,37	
Sennewald (1933)	5-8	0	2	0,37	
Weiss (1935)	2-8	0	1-1,5	0,5-1	
Alder y Hill (1950)	0,5-3	0-27	1	0,5	58,6
Stumm (1954)	7,5-10,5	1-20	1	0,75	111,8
Kilpatrick y col. (1956)	0-7	25	1,5		
Kilpatrick y col. (1956)	8-10	25	2	0,63	
Czapski y col. (1968)	10-13	25	1	1	
Hewes y Davison (1971)	2	40-50	2		81,2
Hewes y Davison (1971)	4	30-60	2		96,7
Hewes y Davison (1971)	6	10-50	1,5-2		96,2
Hewes y Davison (1971)	8	10-50	1	1	70,5
Rizzuti y col. (1976)	12-13,5	18-27	1	1	96,3
Morooka y col. (1979)	2-9	3-35	1-1,5	0,28-1	77,5
Sullivan y Roth (1980)	0,5-10	3-60	1	0,12	46,4
Teramoto y col. (1981)	1-13,5	25	1	0,88	
Forni y col. (1982)	11-13	20	1	1	
Gurol y Singer (1982)	2-10	20	2	0,55	
Stahelin y Hoigne (1985)	8-10	20	1	1	
Stahelin y Hoigne (1985)	7	20	1	1	
Sotelo y col. (1987)	2,5-9	10-40	1-1,5	0-0,5	49,9

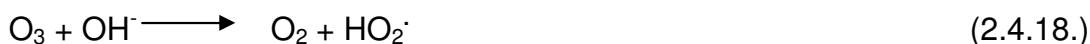
De la Tabla 2.10. se deduce que:

1. Existe gran discrepancia entre los resultados de los diferentes investigadores en el orden de reacción respecto del ozono.
2. En general, se admite que la descomposición del ozono está catalizada por los iones hidróxido.
3. La mayor parte de los trabajos señalados consideran que el proceso se desarrolla a través de un mecanismo de reacciones en cadena, en el que

los radicales hidroxilo intervienen de forma relevante. Sin embargo, las ecuaciones cinéticas deducidas son, en general, empíricas.

Entre los trabajos citados, merece destacar el de Weiss (1935), por ser el primero en proponer un mecanismo radicalario para esta reacción. En su investigación, realizó experimentos de descomposición de soluciones acuosas de ozono a 0°C y en disoluciones concentradas de KOH (40% en peso) a -20°C y -40°C. Para interpretar sus observaciones experimentales propuso el siguiente mecanismo de reacciones en cadena:

Iniciación



Propagación



Terminación



La aplicación del estado estacionario a los radicales libres (HO_2^\cdot y $\cdot\text{OH}$) condujo a una expresión algo compleja que, convenientemente simplificada, resultó:

$$-d[\text{O}_3]/dt = k \cdot [\text{O}_3] \cdot [\text{OH}^-] + k' \cdot [\text{O}_3]^{3/2} \cdot [\text{OH}^-]^{1/2} \quad (2.4.23.)$$

A continuación, Weiss aplicó la ecuación anterior, considerando únicamente el segundo término, a los datos experimentales aportados por

Rothmund y Burgstaller (1913), quienes estudiaron la descomposición de ozono en solución acuosa débil de ácido sulfúrico y ácido nítrico a 0°C, y Sennewald (1993) que estudió la influencia del pH (5,3 a 8) sobre la descomposición del ozono. En ambos trabajos se consideró una cinética de segundo orden respecto del ozono (ver Tabla 2.10.).

2.4.2.3. Solubilidad de ozono en agua.

Este parámetro es un dato imprescindible para estudiar la velocidad global del proceso de degradación de compuestos orgánicos en agua. Al igual que sucede con la descomposición del ozono, la solubilidad en agua (o en disoluciones de diferentes sales) ha sido bastante estudiada. En la Tabla 2.11. se muestran los intervalos de operación en las investigaciones más destacadas. Los datos experimentales se expresaron en forma de constante de Henry y, en muchos casos, se correlacionaron a ecuaciones tipo Arrhenius para la temperatura y potenciales con la concentración de iones hidróxido.

Tabla 2.11. Investigaciones más relevantes sobre la absorción de ozono en agua.

Autores	pH	T (°C)
Kawamura (1932)		5-60
Briner y Perrottet (1939)		3-20
Rawson (1953)		10-39
Stumm (1958)		5-25
Mailfert (1970)		0-60
Li y Kuo (1980)	2-7	25
Roth y Sullivan (1981)	0,5-10	3-60
Nebel (1981)		0-50
Caprio y col. (1982)		1-40
Kosak y Helz (1983)		5-30
Sotelo y col. (1989)	2-8,5	0-20
Andreozzi y col. (1996)	2-6	18-42

Las discrepancias encontradas se deben, sin duda alguna, a que muchas de las investigaciones no consideran la autodescomposición del ozono. En otros casos, las disoluciones no se tamponaban por lo que, en el rango de pH neutro, una pequeña variación de pH conduce a una muy diferente velocidad de descomposición del ozono.

2.4.2.4. Reacción de ozonización de sustancias orgánicas en medio acuoso.

En la bibliografía se encuentra abundante información sobre reacciones químicas individuales entre ozono y compuestos orgánicos diversos, bien en fase homogénea por mezcla de disoluciones de ozono y compuestos orgánicos para evitar la influencia de la transferencia de materia, bien en fase heterogénea, en cuyo caso ha de tenerse en cuenta la etapa de transferencia de materia. El conjunto de estos estudios de ozonación de sustancias orgánicas individuales en medio acuoso ha puesto de manifiesto los mecanismos y vías de acción del ozono sobre la materia orgánica, que de forma resumida pueden describirse por el esquema mostrado en la Figura 2.7. (Staehelin y Hoigné, 1985).

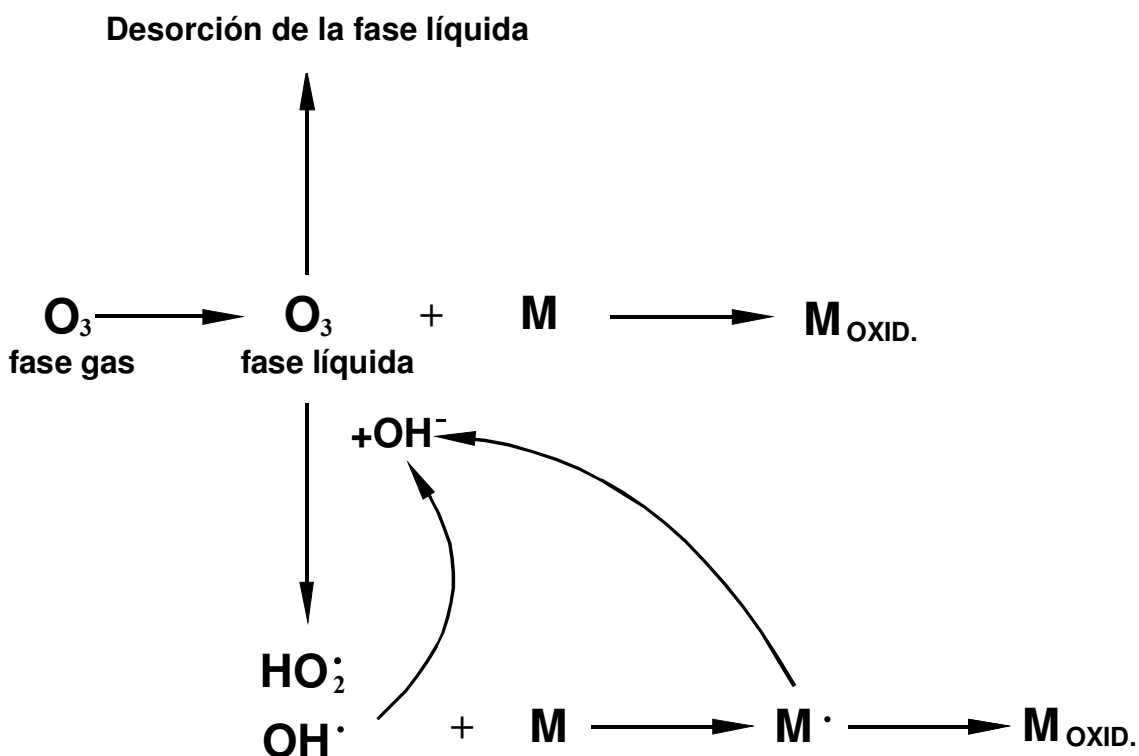


Figura 2.7. Mecanismo de acción del ozono sobre la materia orgánica.

De acuerdo con dicho esquema, durante la ozonación, parte del ozono disuelto reacciona directamente con la materia orgánica en disolución, siendo frecuentemente tales reacciones directas bastante lentas. Esto las hace altamente selectivas y en general son las reacciones más importantes a tener en cuenta en la ozonación de contaminantes de agua.

Por otra parte y de forma simultánea, una fracción importante del ozono descompone antes de reaccionar con los solutos y antes de desorberse. Esta descomposición está catalizada por los iones OH^- y por tanto tiene lugar más rápidamente y en mayor extensión con el incremento de pH, y conduce a la formación de varias especies muy reactivas y con marcado carácter oxidante, entre las que destacan los radicales libres hidroxilo $\text{OH}\cdot$ e hidropéroxido $\text{HO}_2\cdot$. Además esta descomposición puede asimismo ser adicionalmente acelerada por una reacción en cadena

típicamente radicalaria en la cual los radicales libres producidos $\text{OH}\cdot$ y $\text{HO}_2\cdot$ son los que actúan como propagadores de la cadena.

Además los radicales libres formados pueden reaccionar con materia orgánica para dar otros radicales libres secundarios $\text{M}\cdot$ que, o bien también actúan como catalizadores de la descomposición de O_3 , o bien conducen a la formación de compuestos finales oxidados.

De todas esas especies intermedias formadas, los radicales hidroxilo $\text{OH}\cdot$ juegan un papel primordial. Su presencia en aguas ozonizadas fue reportada por Weiss (1935), y se encuentran entre los oxidantes más reactivos en agua puesto que pueden oxidar fácilmente todos los tipos de compuestos orgánicos y muchos solutos inorgánicos mediante reacciones de tipo radicalario.

En segundo lugar en actividad oxidante se encuentran los radicales hidroperóxido $\text{HO}_2\cdot$, los cuales pueden disociarse a iones superóxidos y cuya presencia en la descomposición de ozono está también demostrada. Generalmente estas especies $\text{HO}_2\cdot$ son de más baja reactividad en la iniciación de oxidaciones que los radicales $\text{OH}\cdot$.

Finalmente, otros radicales de menor actividad pueden encontrarse asimismo en estas reacciones pero que por su menor importancia se omiten. En general, todos estos agentes formados durante la ozonación pueden considerarse oxidantes potenciales secundarios o terciarios, que contribuyen a los procesos de oxidación iniciados por ozono en agua.

En resumen, puede concluirse que la oxidación de la materia orgánica mediante ozono transcurre por dos vías fundamentales: unas reacciones directas por ozono y otras reacciones de tipo radicalario, principalmente por radicales $\text{OH}\cdot$ (Staehelin y Hoigné, 1985). En los sistemas heterogéneos, ha de considerarse además la resistencia a la transferencia de materia, la cual

origina una velocidad global del proceso lógicamente menor que la velocidad correspondiente a las reacciones homogéneas. Pero una vez que el ozono está disuelto en la fase líquida, las dos vías de acción del mismo sobre la materia orgánica en la forma anteriormente expuesta para las reacciones homogéneas son igualmente aplicables en estas reacciones heterogéneas.

El estudio cinético de estos sistemas heterogéneos no se puede realizar mediante las ecuaciones cinéticas convencionales, sino que por el contrario resulta necesario la aplicación de diversas teorías que tengan en cuenta ambos aspectos: la transferencia de materia y la reacción química propiamente dicha.

En tal sentido, las teorías de los coeficientes de transferencia de materia aplicadas a sistemas de absorción gas-líquido que están acompañados de reacción química en la fase líquida son de gran utilidad (Danckwerts, 1970; Charpentier, 1981). Y dentro de ellas, la teoría de la película de Lewis y Whitman (1924) ha sido utilizada mayoritariamente al proporcionar resultados muy satisfactorios en estudios realizados de ozonación de compuestos puros, por lo que asimismo se utilizará en la presente investigación para la determinación de parámetros cinéticos en la forma que se expone en el Capítulo 6.

2.4.2.5. Aplicaciones, ventajas e inconvenientes del ozono.

Entre las diferentes aplicaciones del ozono se distinguen:

- ✓ Oxidación de compuestos inorgánicos (Fe^{2+} , Mn^{2+} , S^{2-}).
- ✓ Tratamiento y desinfección del agua.
- ✓ Oxidación de contaminantes orgánicos.
- ✓ Blanqueante o decolorante (aceite, ceras, harina, marfil, colorantes vegetales y tinturas).

- ✓ Conservante (té, tabaco, cuero y madera).

La diversidad de sus aplicaciones se debe a que el ozono presenta una serie de ventajas:

- ✓ Elimina y controla los problemas de olor, sabor y color.
- ✓ Es un poderoso oxidante y desinfectante, más efectivo que el dióxido de cloro y cloraminas, incluso en la inactivación de virus, *Cryptosporidium* y *Giardia*.
- ✓ No forma subproductos halogenados, a no ser que haya presencia de bromuros.
- ✓ Requiere una concentración y tiempo de contacto menor para su labor de desinfección.
- ✓ Su efectividad no está influida por el pH.

Sin embargo, también presenta algunos inconvenientes a tener en cuenta:

- ✓ Puede producir subproductos, como bromatos, aldehídos y ácidos.
- ✓ Requiere gran cantidad de energía para su generación, así como equipos más costosos.
- ✓ Es muy corrosivo y tóxico (puede formar óxido nítrico y ácido nítrico que causan la corrosión de los equipos).
- ✓ No proporciona residuos en la red.
- ✓ Desaparece con rapidez del agua, especialmente a altos pH y temperatura.
- ✓ Tiene que ser generado in situ.
- ✓ Altamente perjudicial para la salud humana, si el tiempo de exposición es elevado.

Por tanto, se puede concluir que el ozono representa la principal alternativa al cloro para el tratamiento de aguas, ya que evita el desagradable olor y sabor a cloro y, además, no reacciona con

hidrocarburos para dar productos clorados, como el cloroformo, posible agente cancerígeno.

Una vez revisados los diferentes tipos de tratamientos de aguas residuales (tratamientos físicos-químicos de coagulación-floculación, de adsorción con carbón activo y de oxidación química mediante ozono y reactivo de Fenton), y las características de los reactivos utilizados, a continuación en el apartado 2.5. se exponen generalidades de la industria productora del corcho y de sus aguas residuales.

2.5. GENERALIDADES SOBRE LA INDUSTRIA PRODUCTORA DE CORCHO Y SUS AGUAS RESIDUALES.

El género *Quercus*, al que pertenece el alcornoque, comprende unas 300 especies, de las cuales en nuestra región tienen su óptimo ambiental media docena, entre ellas y según la clasificación científica, el *Quercus ilex*, conocida como encina, y *Quercus suber*, o alcornoque (Márquez y González, 1996).

La explotación del alcornoque en la Península se lleva a cabo desde tiempos históricos, con especial incidencia desde finales del siglo XVIII, llevándose a cabo de forma esporádica en el siglo XIX y acelerada en el XX. Todo ello contribuye a darle el carácter mediterráneo, pues en esta área la influencia del hombre ha sido determinante por lo dilatado de su actuación sobre el medio físico y por la longevidad del alcornoque que se sitúa en torno a 200 años en los árboles explotados, pudiendo alcanzar incluso los 500 años. El aprovechamiento principal de todas estas masas de alcornocales es el corcho.

La gran calidad del corcho para ser trabajado, incluso con un cuchillo, permitió al hombre obtener objetos como flotadores, tapones, suelas (elásticas, cómodas y aislantes), objetos de decoración, etc.

En el siglo XVII, Don Perignon, monje francés inventor del espumoso francés, descubre la hermeticidad y resistencia del corcho para sus vinos. De esta aplicación del corcho, los expertos aseguran que el de mayor calidad por su flexibilidad, e ideal para el embotellado de los vinos es el corcho español, ya que se adapta perfectamente al cuello de la botella y por tanto el descorchado es mucho más cómodo.

Demostrada la utilidad del corcho como materia prima insustituible para la elaboración de tapones y otros objetos, los franceses la introdujeron a mediados del siglo XVIII en Cataluña, donde pronto el carácter emprendedor de sus habitantes hizo suya esta actividad expansionándola y comercializando sus productos manufacturados. Debido a lo necesitado que estaban de esta materia prima, por el gran consumo que hacían, recurrieron a las ricas reservas selvícolas de Extremadura y Andalucía, “ejerciendo así durante largo tiempo un verdadero monopolio catalán del corcho”.

Despertado el interés de los extremeños, aunque al principio con cierta timidez para emprender cualquier actividad industrial, se incorporan al movimiento industrializador en sus distintas modalidades. Desde entonces poco a poco se han ido instalando en nuestra región factorías del sector, que se podrían calificar incluso como típicas, por ser casi la exclusiva muestra de fabricación tradicional que hay en nuestra tierra.

Dentro de la producción mundial, Portugal y España son los países con mayor producción anual de corcho, con un 50,5 % y un 22,7 %, respectivamente. De hecho, en España la producción de corcho al año se sitúa alrededor de 85000 toneladas de las cuales el 25 % se destina a fábricas nacionales y el resto se dedica a la exportación.

2.5.1. DISTRIBUCIÓN GEOGRÁFICA DE ALCORNOQUES.

El alcornoque tiene una limitada distribución geográfica, reduciéndose al área formada por la Península Ibérica y otros países del Mediterráneo Occidental. En Portugal se encuentra la masa de alcornocal más grande y mejor cuidada de todo el mundo. En segundo lugar se encuentra España y detrás quedan Argelia, Marruecos, Francia, Túnez e Italia (González de la Pena, 1954).

Viendo la distribución en España, en cuanto a la superficie alcornocal, Andalucía es la comunidad con mayor superficie de alcornoques con un 50 % del total; Extremadura ocupa el segundo lugar, suponiendo un 30 % de la superficie. Lejos de ambas comunidades queda Cataluña con un 8 % y el resto de comunidades que representan el 11,7 % de los alcornoques de nuestro país.

En cuanto a la región extremeña, las zonas con mayor extensión de alcornoque se sitúan en tres zonas claramente definidas: la Sierra de San Pedro, Jerez de los Caballeros, y la zona localizada entre la Sierra de la Garrapata hasta el Puerto de Miravete. Forman el llamado área principal del alcornoque en Extremadura (Alvarado, 1982; Consejería de Agricultura y Comercio, 1994). Estas superficies representan el 75 % de los alcornocales de nuestra región; el restante 25 % aparecen en las cercanías de las sierras que limitan con Huelva, al norte de Cáceres y en la zona de Guadalupe y Herrera del Duque. En las llanuras entre las dos provincias extremeñas también aparecen manchas de alcornocales dispersas.

La zona de la Sierra de San Pedro abarca una amplia franja de terreno que va desde Santiago y Valencia de Alcántara hasta Montánchez. La segunda zona de importancia se localiza en el norte y oeste de Jerez de los Caballeros, formando una masa casi continua de alta densidad entre Higuera de Vargas, Zahínos y Jerez de los Caballeros. En la línea de sierras

que une la Sierra de la Garrapata, en la frontera con Portugal con el puerto de Miravete, los alcornoques aparecen claramente asociados a las elevaciones del terreno, siendo desplazados por los cultivos o las encinas en las partes bajas.

El alcornoque en Extremadura puede encontrarse en masa pura o bien, en zonas en las que es predominante, conviviendo con otras especies autóctonas. Dependerá de las condiciones de orientación topográfica en altura, en solana y umbría, así como en zonas de rivera o no para que su asociación se produzca con una u otra.

2.5.2. CALIDAD Y NATURALEZA DEL CORCHO.

En cuanto a la calidad del corcho, muestra una clara tendencia a disminuir al ir avanzando desde las zonas más cálidas y secas hacia las zonas más frías y húmedas, si bien existen fuertes altibajos que impiden que esto se pueda convertir en una regla matemática. La existencia de estas irregularidades es lógica, ya que de lo contrario implicaría que la calidad del corcho dependiese únicamente de las características ecológicas del medio en el que se desarrolla.

Las zonas llanas y áridas del centro-sur de Badajoz y de las proximidades de Cáceres poseen una gran potencialidad económica por la alta calidad de sus corchos, aunque sean estas zonas las de mayores limitaciones económicas.

Con lo visto hasta ahora, es evidente la potencialidad de Extremadura en cuanto a la industria corchera se refiere, al menos en lo referente a la obtención de materia prima para la misma. La instalación de fábricas en la región es debido a la existencia de importantes superficies alcornoques con elevados rendimientos, proximidad de Portugal, mano de obra barata,

beneficios de instalación, etc. Las ventajas de instalar industrias corcheras son las siguientes:

- es un recurso natural renovable.
- la tecnología necesaria para su transformación es mínima.
- sus propiedades físicas superan a sus sustitutos sintéticos.
- es de fácil aprovechamiento, transporte y almacenaje.

2.5.3 PROPIEDADES QUÍMICAS Y FÍSICO-MECÁNICAS DEL CORCHO.

Atendiendo a la *naturaleza o composición química del corcho*, el primer descubrimiento notable en las investigaciones tuvo lugar a principios del siglo XIX con Cheureul, que identificó la “suberina”, sustancia fundamental, sin duda la más importante de las que componen el tejido suberoso. Además de la suberina (40%), el corcho se compone de componentes poliméricos como la lignina (22%) y polisacáridos (celulosa y hemicelulosa 20 %). A su vez el corcho lo componen ceras, taninos y otros componentes extraíbles (Gil, 1997).

Actualmente se sabe que la suberina es una mezcla de ácidos grasos, aunque todavía se desconoce la composición química de todos y cada uno de ellos. Entre los ácidos grasos ya identificados están el felogénico, esteárico, floiónico y subérico, siendo el primero el más abundante.

La suberina es inflamable e insoluble en agua, éter, cloroformo, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y amoníaco, y es el mayor determinante de las numerosas cualidades del corcho, como veremos más adelante. Sometiéndola a destilación en seco se obtiene un alquitrán semejante al de

la hulla y del que puede extraerse benceno, amoníaco, naftalina, fenol y antraceno, entre otros componentes (Vieira, 1950).

En cuanto a las **propiedades físico-mecánicas**, el corcho posee un elevado porcentaje de aire (89%) lo que le hace tener una *densidad muy baja*, oscilando normalmente entre 0,10 y 0,20 Kg/L. Es un *material impermeable* debido a que las células del corcho son impermeables a los líquidos y gases, gracias a la presencia de la suberina.

Esta propiedad, unida a la anterior, han hecho del corcho un material idóneo para su utilización en una gama de utensilios de pesca y flotadores en general, uso que se le viene dando desde tiempos remotos. La impermeabilidad contribuye a hacer mayor la capacidad aislante del corcho, pues al aumentar la humedad en un material aumenta en éste su conductibilidad y disminuye e incluso anula su poder de aislamiento, y viceversa.

Otra de sus propiedades es la *elasticidad*. En virtud de la flexibilidad de sus membranas celulares, el tejido suberoso posee una gran capacidad para soportar enormes presiones sin sufrir deformación permanente. Esta circunstancia es sumamente importante a la hora de su empleo como tapón de botella, pues le permite ajustarse indefinidamente, como ningún otro material al cuello del recipiente.

El corcho como *aislante*, puede considerarse como polivalente, y en especial en la incomunicación acústica y térmica, ya que se complementa en muchas ocasiones. Su coeficiente de conductibilidad térmica es de 0,035 Kcal.m/m² para una densidad de 110 Kg/m³, lo que sitúa a la corteza suberosa entre aquellas sustancias más adecuadas para el aislamiento térmico (Góngora y Benítez de Lugo, 1980).

Como aislante acústico habla el tratadista Luis Velasco Fernández de tres soluciones principales que el corcho da a otros tantos casos: “en aislamiento del sonido de aire a aire; en aislamiento de ruidos por percusión; en absorción del sonido o corrección del tiempo de reverberación”. Por todo ello es insuperable su acción de aislamiento, de clausura, su creación de ambiente de soledad en lugares como bibliotecas, hospitales, salas de conciertos, etc.

Asimismo, por efecto de la elasticidad mencionada anteriormente, es un extraordinario *amortiguador de vibraciones*. Otras propiedades muy notables, que sumadas a las anteriores le posibilitan aún más para su aplicación en la técnica del aislamiento, son la *capacidad de absorber humedad, ser inodoro, higiénico y compacto*.

Respecto a la resistencia ígnea, el corcho resulta ser un *material de difícil combustión* o de combustión imposible con ciertos y determinados tratamientos. Además se caracteriza, a diferencia de otros materiales, que tanto el corcho natural como aglomerado no desprende vapores tóxicos al quemarse.

En cuanto a su *estabilidad dimensional*, los plasmodermos (canalillos que conectan unas células con otras) establecen entre las células la comunicación apropiada para que el aire pueda circular entre ellas. Esto hace que los cambios de humedad y temperatura no creen problemas de presión en las lagunas celulares, y por tanto, de fractura o inestabilidad de los materiales. Como alguien ha dicho, “el corcho es estable porque puede respirar”.

2.5.4. LA INDUSTRIA DEL CORCHO.

Las industrias corcheras se manifiestan como el grupo industrial más pujante de todo el sector forestal, ya que el alza constante de precios hace que siga siendo beneficioso el tratamiento y especulación de este producto (Barroso y Lamas, 1998).

En el tratamiento del corcho, hay empresas dedicadas a la preparación del mismo mientras que otras empresas se dedican exclusivamente a la transformación. Hoy censan en las dos provincias extremeñas un cuantioso número de empresas, la mayor parte dedicadas a las faenas preparatorias, con alguna que otra especialidad, singularmente la taponera, con firmas de reconocida solvencia técnica y comercial.

No obstante, dentro de esa amplia dispersión de la actividad corchera en nuestra tierra, pueden señalarse San Vicente de Alcántara, porque es seguramente el principal núcleo de preparación de corcho en España, además de tener una producción mundial de corcho del 12 %.

San Vicente de Alcántara es sin duda alguna el centro neurálgico del negocio del corcho en Extremadura, y una de las ciudades más importantes en este sector en todo el mundo. En una ciudad de poco más de 6000 habitantes, existen casi setenta industrias dedicadas al tratamiento de este producto. En San Vicente se recoge y procesa el 90 % de la producción regional de corcho.

La mayor parte de estas industrias reducen su actividad al manipulado del primer escalón fabril, consistente en una simple preparación de la materia prima, de modo que se halle en condiciones de ser tomada por las diversas industrias de transformación, instaladas casi todas ellas en Cataluña, Andalucía y el extranjero (Portugal, Italia y Francia); hasta allí “emigra” un considerable porcentaje de corcho sin dejar en nuestra región

ese valioso añadido del trabajo, del que tan necesitado se halla nuestra economía, y consecuentemente la población activa que lo genera.

La región catalana presenta el mayor número de empresas dedicadas a la industria de transformación del corcho, y ya que su producción corchera es mínima se debe recurrir a las zonas de sacas del corcho. Extremadura y Andalucía son sus dos proveedores principales. El desarrollo tecnológico de las industrias taponeras catalanas es muy superior a las instaladas en Extremadura o Andalucía.

El principal competidor de las empresas españolas y comprador de corcho de nuestro país es, sin lugar a dudas, Portugal. Las empresas portuguesas se ven impulsadas por:

- reducción de aranceles frente a la U.E.
- gran atención al sector por parte de las instituciones públicas tanto supranacionales como nacionales.
- mano de obra más barata y menos sindicada.
- los costes laborales son menores ya que la jornada de trabajo portuguesa es de 9 horas diarias y el número de días laborales a lo largo del año supera al español en 24 días.

En la Tabla 2.12. se muestra la distribución de la industria del corcho en Extremadura donde se pone de manifiesto el predominio en este sector de San Vicente de Alcántara que concentra más de la mitad de las empresas del sector en nuestra región.

Tabla 2.12. Distribución de la industria del corcho por sectores en Extremadura.

Localidad	Preparación	Granulado y láminas	Tapón	Aglomerado	Discos	TOTAL
Fregenal de la Sierra	1	1	-	-	-	3
Herrera del Duque	1	-	-	-	-	1
Jerez de los Caballeros	2	1	1	-	-	4
La Codosera	1	-	-	-	-	1
Mérida	-	1	-	1	1	3
Oliva de la Frontera	3	-	1	-	-	4
Salvaleón	1	-	-	-	-	1
San Vicente de Alcántara	26	5	14	-	4	49
El Torviscal	1	-	-	-	-	1
Zarza Capilla	1	-	-	-	-	1
TOTAL BADAJOZ	37	8	16	1	5	64
Almaraz	1	-	-	-	-	1
Arroyo de Luz	1	1	1	1	-	4
Alcuéscar	1	-	-	-	-	1
Cañaveral	1	-	-	-	-	1
Plasencia	2	-	1	-	-	3
Valencia de Alcántara	3	-	-	-	-	3
Pinofrankueado	1	-	-	-	-	1
Trujillo	1	-	-	-	-	1
TOTAL CACERES	11	1	2	1	-	15
TOTAL EXTREMADURA	48	9	18	2	5	82

2.5.4.1. La industria preparadora de corcho.

En cuanto a la *industria preparadora*, como su nombre indica, prepara adecuadamente en panas el corcho extraído del alcornocal, a fin de ofrecerlo a las industrias de transformación (De Miguel, 1994). Una serie de operaciones sucesivas de saca, cocido, despunte y recortado, prensado y enfardado, con las correspondientes selecciones, vienen a dar como resultado el corcho en plancha y el de trituración, procedente este último de refugos, recortes y desperdicios.

La primera operación realizada al corcho es la saca. Por la forma irregular del tronco y la necesidad de una enorme precisión en el corte del tronco no se conoce otra manera de realizar las sacas que por medios humanos. La época adecuada para realizar la saca se fija entre el 15 de Junio y el 15 de Agosto, de esta forma el árbol tiene tiempo de crear una nueva capa de corcho, delgada pero suficiente para protegerlo del duro invierno al aislarlo del frío.

Una vez realizada las sacas, se envía el material a la industria donde permanece un periodo de seis o siete meses en reposo, hasta que se secan completamente las resinas y productos que tiene cuando es extraído del alcornoque.

Después, las panas de mayor calidad, una vez llegan a las fábricas para manufacturas finas, se preparan en fardos y cuecen en balsas (calderas) con agua hirviendo (temperatura alrededor de 98°C) durante una hora o una hora y media con el objeto de desinfectarlas (eliminación de hongos, insectos, reptiles, taninos y otras sustancias perjudiciales) y mejorar sus propiedades mecánicas (elasticidad, textura, consistencia, etc.).

En la actualidad, la caldera se carga con agua limpia el primer día de la semana (normalmente el lunes) y se "cuecen" a razón de 8-10

calderadas/día. Se mantiene el mismo agua hasta el martes por la tarde, cociéndose nuevas partidas de corcho natural. El miércoles se carga la balsa otra vez con agua limpia, manteniéndose hasta el viernes, cociéndose nuevas partidas de corcho, llegando a un número de calderadas, de entre 15 y 25, dependiendo de las necesidades y ritmo de trabajo.

Este sistema de cocido tiene la ventaja del ahorro de agua y de energía para la calefacción de la misma, pero tiene el inconveniente principal de la heterogeneidad en la calidad del producto obtenido. Esta manera de procesar el corcho se debe fundamentalmente al enorme volumen de agua residual que se generaría si se cambiase el agua de cocción diariamente o en cada calderada.

La estimación del volumen de vertido de aguas de las calderas de cocción de corcho en San Vicente de Alcántara es de entre 10.000 y 15.000 m³/año, que se produce en un 90% entre noviembre y mayo.

Hoy en día, las directrices mundiales en cuanto a la elaboración de tapones de corcho tratan de imponer la sustitución del agua de cocido una o varias veces a lo largo de la semana. El último día de trabajo de la semana (normalmente el viernes) se vacía la caldera de cocido y se limpia para volverla a cargar con agua limpia la siguiente semana. Las aguas residuales se deben enviar a una balsa de evaporación, dadas las características contaminantes de la misma (Medina, 1998). En la Tabla 2.13. se indican para diferentes calderadas, los valores de algunas características:

Tabla 2.13. Características físico-químicas del agua residual de la industria corchera.

nº calderadas	DQO	DBO ₅	A	PT	ST	SM	SV	pH	Conductividad
4	928	260	2135	173	1035	190	845	5,69	370
8	1749	426	4047	310	1760	315	1445	5,37	578
11	2189	558	5224	404	2405	400	2005	5,32	723
15	2869	738	6469	500	2960	530	2430	5,21	853
19	3512	843	7772	608	3625	600	3025	5,21	1001
23	3862	1039	8599	700	4030	675	3355	5,18	1116
27	4301	1181	9455	760	4545	825	3720	5,18	1254
31	4578	1394	10720	854	5035	840	4195	5,17	1380
36	5211	1558	11693	935	5445	805	4640	5,15	1515
39	5560	1640	12160	965	5590	775	4815	5,14	1568
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L		µS/cm

Como se observa en la Tabla 2.13., los parámetros contaminantes más representativos DQO, DBO₅, sólidos totales y polifenoles totales, aumentan a medida que se incrementan el número de calderadas efectuadas con el mismo agua.

Una vez cocido el corcho, consiguiendo reblandecerlo y raspar la corteza adherida al mismo, se recortan y perfilan los bordes de las panas, estableciendo en las piezas cierta homogeneidad formal y después se clasifican atendiendo al calibre, medido en líneas –la **línea** es una medida específica equivalente a 2,25 mm-, obteniendo diversas clases, que responden en una división simplista a los nombres de delgados, buenos y mayores. Debido al abandono de este sector en nuestro país, los mejores corchos y los de mayor calibre van su mayoría a la exportación, principalmente a Portugal.

En la etapa de escogido, no solo se guía la elección por el grosor, sino también por la calidad intrínseca del corcho. Esta calidad, la cual para

su elección se requiere una profesionalidad muy tecnificada, se fundamenta en diversos factores, tales como el color (tanto mejor cuanto más claro y sonrosado sea) y la porosidad, que depende lógicamente de la finura del grano que le da su textura, y que deberá ser densa, prieta.

Si el corcho va a ser transportado a grandes distancias, las planchas que antes suelen regarse para evitar fracturas, son sometidas a un fuerte prensado y enfardadas en unidades de peso que oscilan en torno a los 100 Kg sujetándolas mediante alambres o flejes que le prestan seguridad en el transporte y fácil manejo. El corcho natural en bruto era en 1992 el segundo producto agrario en cuanto a exportación ya que suponía el 11,1 % de las exportaciones totales.

Actualmente, la industria preparadora sigue sujeta a una mano de obra experimentada, ya que básicamente estos procesos se reducen a la clasificación, cocido, limpieza y corte, calibrado y enfardado, relativamente sencillos.

2.5.4.2. La industria transformadora de corcho.

Por otra parte, la *industria transformadora* presenta una amplia actividad industrial que ofrece dos vertientes fundamentales, dentro de la utilización del corcho natural: una integrada por las elaboraciones que precisan corcho de óptima calidad -denominadas finas de corcho natural - y otra las que tienen por materia el corcho de mala calidad.

A la primera pertenece, en concepto de pionera y representativa, la corcho-taponera, en sus diferentes tipos, juntamente con las de papel, discos y lanas. A la segunda corresponden otras manufacturas que emplean corcho natural de clase inferior, tales como la del calzado, artículos de pesca, artesanía, decoración y deportivas.

Independientemente de éstas, y con un alto porcentaje de actividad, tenemos las que utilizan residuos y desperdicios del corcho para la elaboración de granulados a partir de los cuales se fabrican aglomerados y se obtienen productos químicos. En la Figura 2.8., se esquematiza el proceso de transformación del corcho natural.

La *industria corcho-taponera* constituye, sin duda alguna, la más conocida y tradicional y la que, a lo largo de su existencia, ha tenido una profunda transformación en cuanto a los métodos empleados para la obtención de tapones; desde el sistema manual, tosco y lento, hasta la moderna maquinaria que alcanza una fabulosa tirada de piezas con un máximo de perfección, hay toda una larga trayectoria histórica que podría explayarse en este apartado.

Al principio esta actividad se ejerció en régimen doméstico, de un puro y simple artesanismo; rebanar las planchas en tiras de una anchura previamente elegida, y éstas en cuadradillos más o menos cúbicos, de donde sacar después los tapones, geoméricamente cónicos o cilíndricos. Aparecido el maquinismo, y tras sucesivas innovaciones técnicas, se impuso su automatismo y aséptica perfección formal.

Hay que distinguir varios tipos de tapones: el de una pieza, el formado por dos o más piezas inferiores y remate aglomerado y el aglomerado. Los primeros se usan para el tapamiento de bebidas y medicinas, (especialmente selectos); los segundos atienden a la cobertura del cava o champán, bebida lujosa que ha de celar meticulosamente la conservación de sus características organolépticas y soportar presiones elevadas, a veces de hasta 8 Kg/cm².

Este último tipo de tapón es uno de los artículos más delicados de cuantos elabora la industria, por lo cual exige un gran cuidado y especialización, no sólo en el manufacturado sino en el hecho crucial de

2. INTRODUCCIÓN

seleccionar la calidad del corcho que se va a emplear. Es quizás aquí donde los tipos o modelos y las técnicas se diversifican más y donde cada fabricante elige su propio estilo.

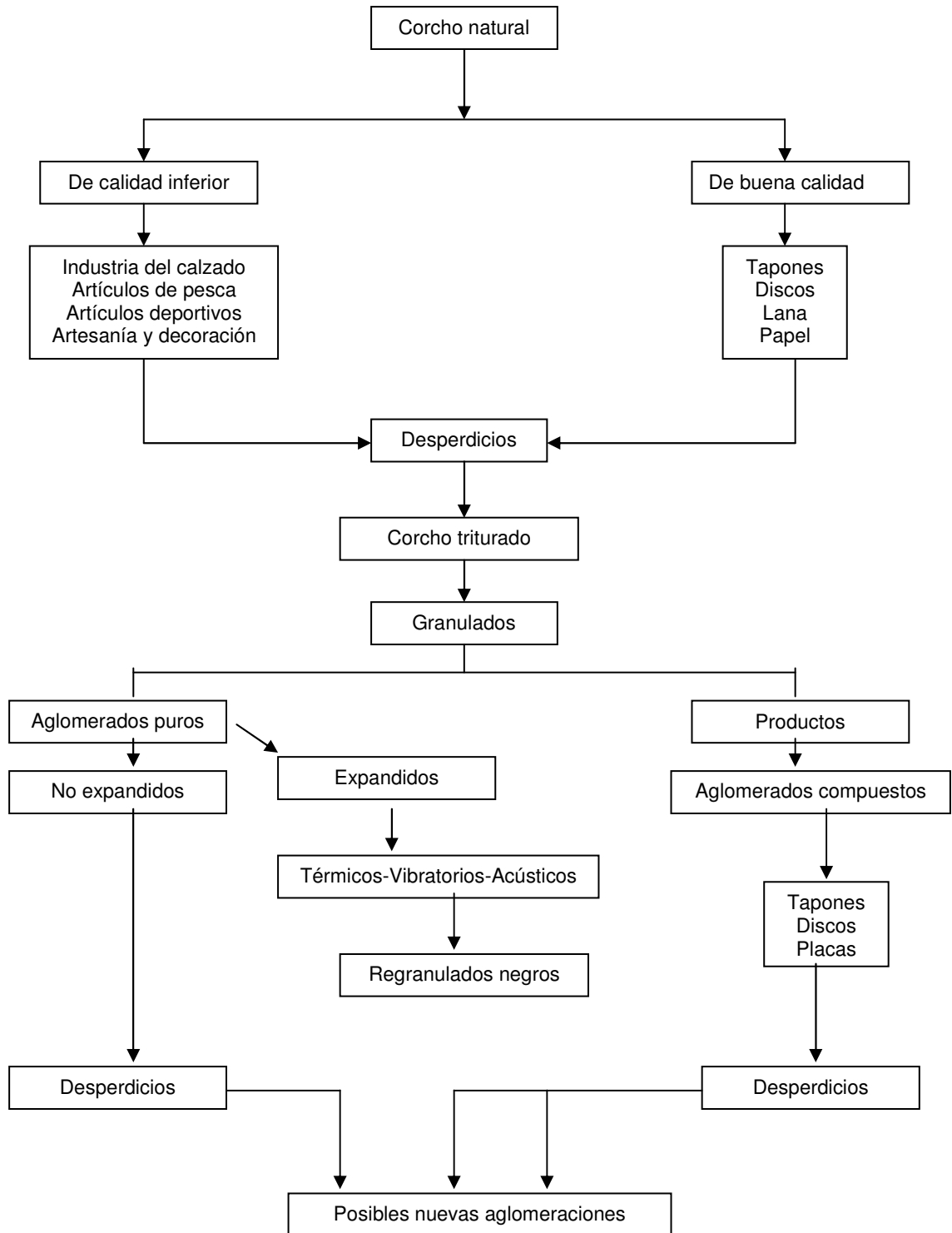


Figura 2.8. Proceso de transformación del corcho natural.

2.5.5. PRODUCCIÓN DE CORCHO.

Para tener una idea exacta de la producción de corcho en un determinado lugar debemos fijarnos en la producción media de al menos diez años, pues el tiempo transcurrido entre dos sacas consecutivas es normalmente 9 ó 10 años. Éste puede aumentarse si el calibre de su corcho no ha llegado al óptimo o bien porque los precios de los mercados sean algo bajos. Además la climatología de una zona es bastante variable de unos años a otros, sin embargo la climatología media de un periodo de unos 10 años se considera suficientemente regular, por parte de los expertos en climatología, para poder aportar datos climáticos.

Esto hace que la producción interanual sea muy variable y la realmente significativa sea la producción anual media para un periodo de unos 10 años como mínimo. A la vista de esto, la producción anual media de corcho en España durante la última década por comunidades autónomas es aproximadamente como se muestra en la Tabla 2.14. (fuente: Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, 2004):

Tabla 2.14. Producción anual media de corcho en España en la última década.

Comunidad Autónoma	ICMC, 1998	Anuario MAPA, 2004
Andalucía	40000 Tm	42482 Tm
Extremadura	24000 Tm	17355 Tm
Cataluña	8000 Tm	3955 Tm
Castilla - La Mancha	2700 Tm	2691 Tm
Castilla - León	1100 Tm	789 Tm
Valencia	800 Tm	135 Tm
Otras (Cantabria, Aragón, Madrid, Galicia...)	1400 Tm	79 Tm
TOTAL	78000 Tm	67486 Tm

Hay que reseñar que Extremadura es la comunidad autónoma donde más intensamente se está repoblando y mejorando los alcornocales, ya que acapara alrededor del 48 % de las repoblaciones (58 % de las privadas) y del 57 % de las mejoras realizadas en este periodo. La importancia de estas acciones queda reseñada si se tiene en cuenta que las repoblaciones en Extremadura suponen una superficie del 22 % de la ocupada por los alcornocales al principio de esta década y las mejoras se han realizado en el 32 % de la superficie de alcornocales extremeños. En la Tabla 2.15. se muestra el comercio exterior de corcho en el 2002-2003. En esta tabla se puede observar que España es un país más exportador que importador.

**Tabla 2.15. Producción de corcho en España en los últimos años.
Comercio exterior.**

Años	2002		2003	
	Cantidad (toneladas)	Valor (miles de euros)	Cantidad (toneladas)	Valor (miles de euros)
IMPORTACIONES				
Corcho natural	27.713	32.055	29.904	40.181
Otro corcho sin manufacturar	2.721	7.532	1.691	4.937
Manufacturas de corcho	13.064	86.329	14.794	93.443
EXPORTACIONES				
Corcho natural	46.327	93.740	50.207	97.646
Otro corcho sin manufacturar	6.911	23.835	11.354	30.381
Manufacturas de corcho	24.322	163.955	23.496	161.801

(Fuente: Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, 2004)

2.5.6. APLICACIONES DEL CORCHO.

Como consecuencia de las importantes características del corcho, el campo de sus aplicaciones es muy amplio, empleándose en áreas tales como la construcción en general, aislamiento térmico, corrección acústica, aislamiento de vibraciones, tabiques prefabricados, revestimientos, decoración, juntas de discontinuidad, etc.; la industria del frío; la industria naval; la automoción; los transportes; maquinaria en general; la industria textil; la industria química y farmacéutica; la industria pesquera, etc., a todo lo anterior se unen los usos tradicionales del corcho, representado por la fabricación de tapones (Barroso y Lamas, 1998).

El polvo o serrín producido en distintas operaciones del procesado del corcho también tiene distintas aplicaciones según nuevos estudios. Su aplicación principal es como combustible mientras una pequeña fracción es usada como agente de llenado (mezclado con cola) para tapones de corcho de peor calidad y para la producción de linóleo, producto que puede usarse en la fabricación de explosivos y en la agricultura.

En la actualidad, algunas industrias corcheras son autosuficientes, ya que utilizan el polvo o serrín de corcho como combustible para cubrir sus propias necesidades energéticas. Además de las aplicaciones normales, se investiga actualmente la posibilidad de utilizar polvo o serrín de corcho como fuente de productos químicos. Otra de las aplicaciones de estos residuos, es la preparación de cambiadores de cationes por pirólisis y tratamiento químico (Preciado y col., 1994).

Estudios recientes reflejan la posibilidad de utilizar los residuos generados de la manufactura de tapones de corcho, para reducir la concentración de metales pesados como el Ni^{2+} y el Cu^{2+} presentes en disoluciones acuosas (Villaescusa y col., 2002). Todas las propiedades mencionadas anteriormente, hacen del corcho un material beneficioso para

su tratamiento e industrialización. Además del uso del corcho en la industria corcho-taponera, el resurgir de este producto lleva a nuevas tecnologías, siendo el logro más reciente el tejido de corcho. Mediante termofusión de corcho, cualquier tela, lana, seda, algodón unido a una lamina de décimas de milímetro, da el tejido. Esta aplicación no ha hecho más que su aparición, y por tanto es poco conocida en el mercado; sin embargo las investigaciones y experimentos deben continuar, pues por todos es conocida la importancia económica del mercado de la moda en el mundo entero.

El tejido de corcho es resistente, lavable, impermeable, flexible, elegante y se puede coser a mano. A todo esto se une que la industria textil está continuamente abierta a innovaciones si estas son originales y lo natural puede triunfar en este subsector. El corcho nos proporciona una gran variedad de objetos entre ellos: ropa, paraguas, marroquinería, alta costura, etc. Dentro de las artes gráficas: papel, cartulina, pirograbados (en plancha natural o aglomerado), etc.

Podemos señalar, como base futura para el desarrollo de la industria corchera, la buena calidad de la industria española, la exclusividad y proximidad al aprovisionamiento de la materia prima, proximidad a los clientes, conocimiento de la transformación y el enorme potencial de la industria a nivel global.

2.6. OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN.

La industria del corcho es considerada como una industria ecológica, ya que el corcho natural es un producto no contaminante, y en la mayoría de sus procesos de transformación el impacto ambiental puede considerarse casi nulo.

Sin embargo, el corcho natural contiene en la estructura lignínica una serie de compuestos tanínicos o clorados que, durante el proceso de cocción se hidrolizan, transformándose entre otros en pentaclorofenol, 2,4,6-tricloroanisol y ácidos polifenólicos. Estos compuestos no solo confieren mal sabor al vino, cava, licores, etc., sino que por su carácter tóxico y cancerígeno están hoy en día siendo especialmente controlados sus niveles en tapones de corcho.

No cabe duda que la reutilización de las aguas de cocido a lo largo de una semana conducirá a un producto con creciente contenido de estos compuestos órgano-clorados, taninos y otras sustancias perjudiciales. Estas aguas utilizadas para el cocido del corcho son vertidas directamente a los ríos de nuestra región, acarreando graves problemas medioambientales por su elevada contaminación.

En el Departamento de Ingeniería Química y Química Física de la Universidad de Extremadura se viene desarrollando desde hace ya varios años una amplia línea de investigación sobre la eliminación de la materia orgánica contaminante que está presente en distintas aguas superficiales y residuales mediante distintos tipos de tratamientos. Concretamente, se han estudiado aguas procedentes de industrias agro-industriales de la región extremeña (almazara, aderezo de aceituna, destilería, etc.)

Por ello y dentro de la línea general, se consideró de interés centrar la atención en una vía de trabajo encaminada a la investigación de la eliminación de la materia orgánica de estas aguas de cocido por medio de los tratamientos físico-químicos, de adsorción sobre carbón activo y de oxidación química. También se consideró de interés la combinación de estos tratamientos con objeto de buscar el sistema más efectivo de depuración. Para ello, se ha elegido la industria de Corchos de Mérida, S.A. situada en San Vicente de Alcántara (Badajoz) para la toma de muestras, necesarias

para la presente investigación, por ser la más representativa de las industrias del sector corchero extremeño.

En este trabajo de investigación los objetivos concretos planteados son los siguientes:

1. Determinar las características contaminantes más importantes de las aguas residuales de la industria corchera.
2. Estudiar los tratamientos físico-químicos (coagulación, sedimentación, floculación) y los tratamientos químicos (ozonización, reactivo de Fenton y adsorción por carbón activo).
3. Estudiar varios sistemas combinados para la depuración de las aguas residuales de la industria corchera (coagulación-floculación con hierro y aluminio; coagulación-floculación/reactivo de Fenton; coagulación-floculación/ozono; reactivo de Fenton-ultrasonido; reactivo de Fenton-carbón activo; ozono/coagulación-floculación, coagulación-floculación/carbón activo y ozono-carbón activo).
4. Proponer la secuencia de tratamientos óptima para lograr la depuración más eficaz para cada tipo de agua.

3. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL



3. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL.

3.1. COAGULACIÓN CON CLORURO FÉRRICO Y SULFATO DE ALUMINIO.

Los experimentos de coagulación mediante FeCl_3 y $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$ han sido llevados a cabo en una instalación experimental que consta básicamente de las siguientes unidades:

- ✓ Sistema “jar – test”.
- ✓ Sistema de sedimentabilidad o decantación.

A continuación se describen cada una de las partes de las que consta dicha instalación experimental.

3.1.1. SISTEMA “ JAR – TEST ”.

El procedimiento “jar-test” es el método más utilizado para la determinación del coagulante óptimo y su dosis, además de otros parámetros como velocidad de agitación, tiempo de mezcla, temperatura y pH. Consiste en una serie de recipientes a los que se adicionan distintas

dosis de coagulantes. Una serie de agitadores se introducen simultáneamente en dicha serie de recipientes, produciendo una agitación fuerte, que genera una mezcla íntima.

Para la realización de los experimentos se utiliza un floculador modelo Velp Scientifica JLT4 (Figura 3.1.), que consiste sencillamente en una batería de agitadores de velocidad graduable entre 0–300 rpm, con un único motor que garantice la igualdad en las condiciones de agitación. Cada agitador actúa sobre un vaso de precipitado transparente, de forma alta, de 1 litro de capacidad, de modo que a los vasos se pueden aplicar diferentes tratamientos y compararlos bajo las mismas condiciones de agitación.

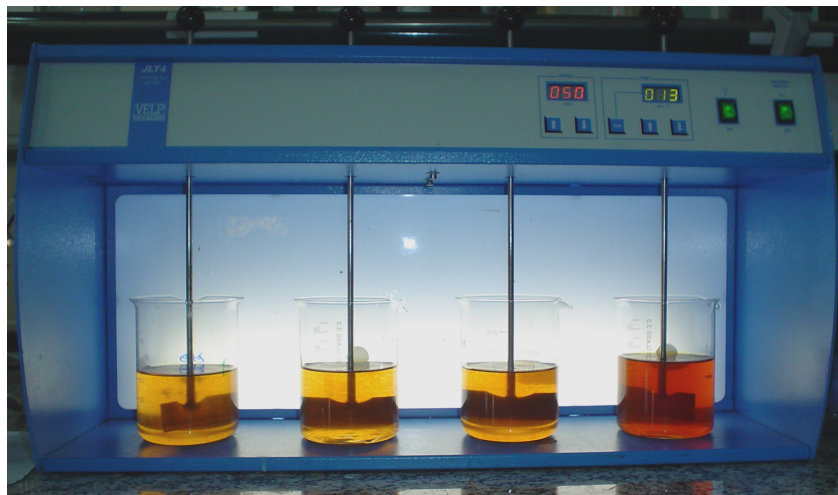


Figura 3.1. Instalación experimental para el ensayo de coagulación.

Esta técnica operativa es muy versátil y se utiliza con varios objetivos:

- selección de coagulantes y/o floculantes
- dosificación óptima
- determinación de los puntos de dosificación
- selección de correctores de pH
- ajuste de las velocidades y tiempos de agitación

- incidencia de otros reactivos (Cl_2 , KMnO_4 , carbón activo en polvo).

Se efectuaron “jar – test” sobre volúmenes de un litro de muestra del agua residual. Se adiciona la dosis calculada de la disolución del coagulante utilizado, FeCl_3 o $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$, y se mezcla mediante agitación fuerte (300 rpm) para favorecer la mezcla.

3.1.2. SISTEMA DE SEDIMENTABILIDAD O DECANTACIÓN.

Los ensayos de sedimentabilidad o decantación se llevaron a cabo en una probeta graduada de 1 litro de capacidad a la que se trasvasa la mezcla obtenida de los ensayos de coagulación. Se deja decantar el producto de la reacción durante 60 minutos para después acometer la analítica del líquido clarificado (Figura 3.2.).



Figura 3.2. Probeta para el ensayo de sedimentabilidad.

3.2. COAGULACIÓN–FLOCULACIÓN.

Los experimentos de coagulación-floculación, utilizando como coagulante FeCl_3 o $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$, y como floculantes, los polímeros orgánicos catiónicos (Flocusol CM/75) y aniónicos (Flocusol AM/1 y Flocudex AS/10 y AS/23), han sido llevados a cabo en la misma instalación experimental mencionada en el apartado 3.1., que consta del sistema jar-test y del sistema de sedimentabilidad o decantación.

Una vez terminado el proceso de coagulación, se procede a realizar la floculación añadiendo el floculante elegido y disminuyendo considerablemente la velocidad de agitación (40 rpm) para evitar la rotura de los flóculos. En la floculación se utiliza el mismo procedimiento que el nombrado en el apartado anterior para determinar el floculante y las dosis, además de otros parámetros.

3.3. OXIDACIÓN QUÍMICA MEDIANTE OZONO.

Los experimentos de ozonización se llevaron a cabo en una instalación que básicamente consta de las siguientes unidades:

- Sistema generador de ozono.
- Sistema de contacto gas-líquido (reactor)
- Sistema de calefacción.

Sistema generador de ozono

El sistema generador de ozono consta, a su vez, de dos partes: alimentación de oxígeno y ozonizador. Respecto a la alimentación de oxígeno, éste procede de una botella de acero a presión y su caudal se regula con la ayuda de un manorreductor colocado a la salida de la misma y

de una válvula de aguja de regulación fina. El oxígeno se introduce en el ozonizador, en cuyo interior se mide el caudal de gas efluente con el rotámetro incorporado al mismo. A su salida, una llave de tres vías permite desviar la corriente gaseosa hacia un erlenmeyer, donde se lleva a cabo el análisis de la mezcla O_2-O_3 , o bien hacia su alimentación al reactor a través de la conducción correspondiente.

Para la producción de ozono se utilizaron tres ozonizadores comerciales Sander modelos 300.5, 301.7 y 301. En la Figura 3.3. se muestra el primer modelo. La potencia de cada ozonizador varía según el rendimiento de depuración deseado, siendo ésta una de las variables a analizar. En cuanto al caudal total de gas, se fijó siempre a 100 L/h, vigilando esta marca para que no sufra excesivas fluctuaciones.

Sistema de contacto gas-líquido

Los experimentos de ozonización de aguas residuales se realizaron en un reactor de vidrio de 750 mL de capacidad, provisto de tres bocas, como se muestra en la Figura 3.3., destinadas a:

- Conducto de entrada del gas alimento (mezcla O_2-O_3), en cuyo extremo se encuentra un difusor poroso de tipo cerámico.
- Salida del gas residual al exterior del reactor, que se bifurca en dos: una que va al erlenmeyer para el análisis de la mezcla O_2-O_3 a la salida del reactor, y otra que va al exterior. El destino de la corriente gaseosa se controla con una pinza metálica.
- Dispositivo de toma de muestras, constituido por un tubo de vidrio en cuyo extremo se introduce una jeringa.



Figura 3.3. Instalación experimental para los ensayos de ozonización.

El reactor se situó encima de una placa agitadora magnética, con regulación de velocidad de agitación. En el interior del reactor se coloca un imán recubierto de teflón con el objeto de homogeneizar la mezcla de reacción.

Sistema de calefacción

El reactor se encuentra sumergido en un baño termostático de metacrilato de 20 litros de capacidad, que lleva incorporado un sistema calefactor-controlador de temperatura.

3.4. OXIDACIÓN QUÍMICA MEDIANTE REACTIVO DE FENTON.

Los experimentos de oxidación química mediante reactivo Fenton se realizaron en el equipo experimental descrito en la Figura 3.4. El reactor utilizado es un matraz erlenmeyer de 1000 mL de capacidad. En ese matraz se introdujeron 500 mL del agua residual procedente de la industria del corcho sin ningún tipo de pretratamiento o previamente sometida a un tratamiento físico-químico.

La agitación se efectuó mediante un agitador magnético, y fue fijada para todos los experimentos en un valor de 500 rpm. El reactor se encuentra inmerso en un baño termostático dotado de un sistema de calefacción consistente en una resistencia de 500 W y un termómetro de contacto regulable que permite ajustar la temperatura. A fin de conseguir una calefacción uniforme, el baño posee también una bomba de agitación y circulación.

Los experimentos de reactivo de Fenton-Ultrasonido se realizaron en la instalación experimental que aparece en la Figura 3.5. El ultrasonido utilizado es un modelo Branson 450, con una potencia entre 400 y 450 W y una amplitud ajustable en un rango entre 10-100%. Este ultrasonido tiene la posibilidad de poder realizar los experimentos con impulsos continuos o variables (desde 0,1 a 59,9 segundos). El equipo está formado por: el ultrasonido digital donde están los controles; el convertidor, que es la pieza de acero que emite ultrasonidos; y un termopar, para medir la temperatura en el reactor donde se lleva a cabo el experimento.

3. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

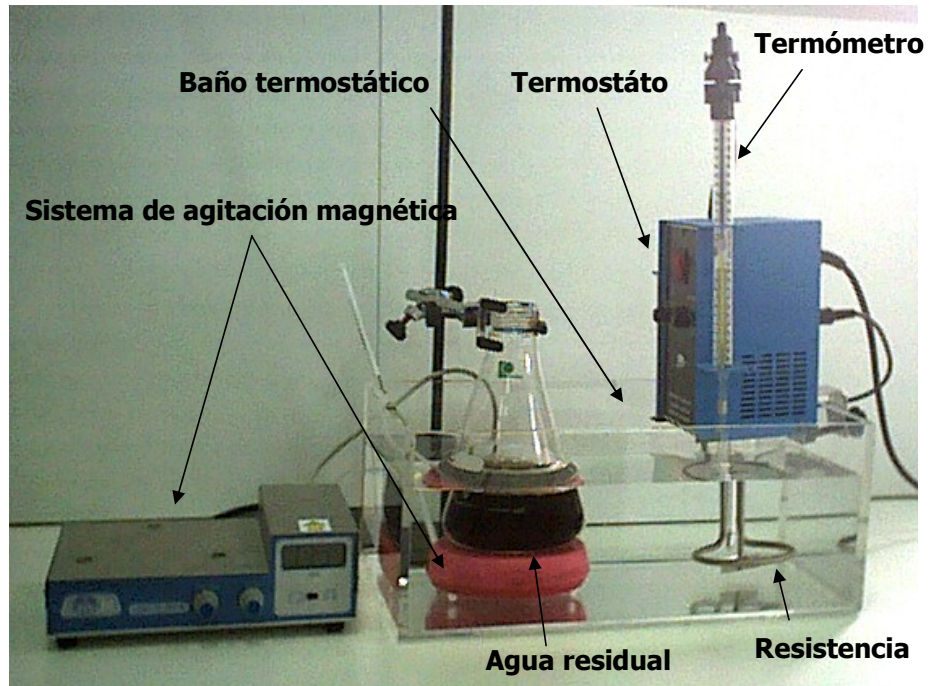


Figura 3.4. Instalación experimental utilizada en los ensayos con reactivo Fenton.



Figura 3.5. Instalación experimental utilizada en los ensayos con reactivo Fenton y ultrasonido.

3.5. ADSORCIÓN CON CARBÓN ACTIVO.

Los experimentos realizados se han llevado a cabo en dos sistemas diferentes:

- ✓ Baño termostático con agitación.
- ✓ Tanque agitado.

A continuación se detallan las características de ambas unidades.

3.5.1. BAÑO TERMOSTÁTICO CON AGITACIÓN.

Se utilizaron frascos roscados de 100 mL de capacidad sumergidos en un baño termostático. En ellos se introduce el agua que se somete al proceso de adsorción con carbón activo. Este agua ha sido previamente tratada mediante un proceso de coagulación-floculación, ozono o reactivo de Fenton. El sistema permite la realización de varios experimentos en las mismas condiciones de velocidad de agitación y temperatura.

En la Figura 3.6. se muestra el baño termostático utilizado para la realización de estos experimentos.

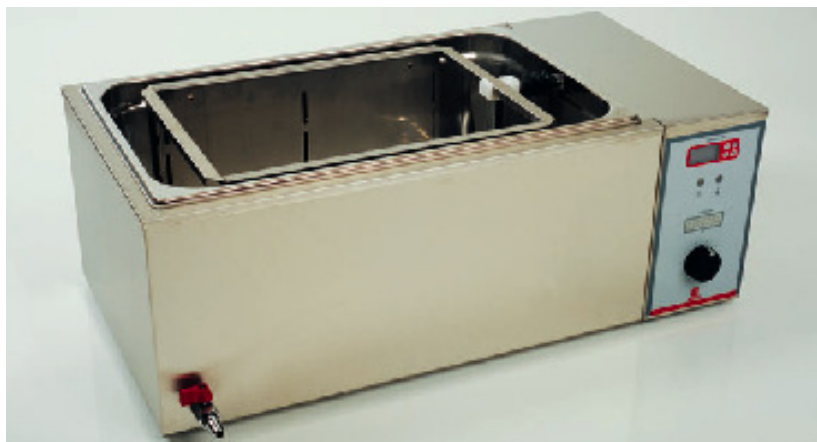


Figura 3.6. Baño termostático con agitación.

3.5.2. TANQUE AGITADO.

Para el estudio cinético de la adsorción mediante carbón activo se utilizó una instalación como la mostrada en la Figura 3.7., que consta de un tanque (vaso de precipitado de vidrio transparente) dotado de un sistema de agitación mecánica. En el mismo se introducen 500 mL de agua residual procedente de la industria corchera, después de haber sido sometida a un proceso de coagulación-floculación, ozono o reactivo de Fenton según el tratamiento combinado elegido. Se llevaron a cabo diferentes experiencias manteniendo constante la altura de la varilla de agitación y el volumen de agua.



Figura 3.7. Instalación experimental para el estudio cinético de adsorción.

4. PROCEDIMIENTO



4. PROCEDIMIENTO.

4.1. DESARROLLO DE LOS EXPERIMENTOS.

A continuación se detalla minuciosamente el desarrollo de los experimentos realizados en el presente trabajo de investigación.

4.1.1. COAGULACIÓN MEDIANTE CLORURO FÉRRICO Y SULFATO DE ALUMINIO.

Se han realizado diferentes series de experimentos para determinar las condiciones óptimas de coagulación, utilizando la técnica operativa “jar-test” y test de la probeta, como se ha comentado en el Capítulo 3.

Los ensayos de coagulación se llevaron a cabo en un vaso de precipitado, de forma alta, de 1 litro de capacidad, con un volumen de 1 litro de agua residual. Se analizaron las condiciones óptimas de coagulación para las aguas residuales de la industria del corcho con distintas concentraciones de materia orgánica. Para ello, en primer lugar se realizaba la dilución, si era necesaria, del agua residual madre. Este agua residual madre contenía una

4. PROCEDIMIENTO

concentración entre 3500 y 4000 mg/L de DQO, según el número de calderadas.

Realizadas las diluciones necesarias, se toma un volumen de muestra del agua residual para realizar los análisis iniciales de aromaticidad, polifenoles totales, DQO e ion férrico o ion aluminio según el coagulante utilizado.

A continuación, se adiciona la cantidad calculada de coagulante (FeCl_3 , 37,8 % p/v o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$) y se mezcla en el floculador, modelo Velp Scientifica JLT4, con un agitador de pala plana que gira a 300 rpm, para favorecer la mezcla del coagulante. Esta mezcla se lleva al pH establecido según el experimento, adicionando gota a gota, una suspensión de hidróxido cálcico. Una vez alcanzado el pH deseado, se mantiene agitada la mezcla durante un tiempo y con una velocidad de agitación determinada, según las condiciones establecidas en cada experimento.

Al cabo de este tiempo de mezcla, se detiene la agitación y se trasvasa el contenido del vaso a una probeta graduada de 1 litro de capacidad, para realizar el ensayo de sedimentación, poniendo en marcha el cronómetro. Previamente se tomarán 25 mL con el objeto de determinar el contenido de Sólidos en Suspensión Totales (SST) de la mezcla. A lo largo de unos 60 minutos se anota la altura de la interfase líquido claro-suspensión para diferentes tiempos. Pasado este tiempo, se toma un volumen de líquido clarificado para realizar análisis finales de aromaticidad, polifenoles totales, DQO e ion del coagulante añadido.

4.1.2. COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN (CLORURO FÉRRICO O SULFATO DE ALUMINIO / POLÍMEROS ORGÁNICOS CATIONICO Y ANIÓNICOS).

Una vez realizados los ensayos de coagulación, donde se ha determinado la dosis óptima de coagulante, pH, temperatura, tiempo de mezcla y velocidad de agitación, se procede a combinar el proceso de coagulación con el de floculación. Para ello, una vez fijadas las condiciones óptimas de coagulación en los ensayos anteriores, se realizaron una serie de experimentos para determinar la dosis óptima de floculante y el tipo de floculante.

Los ensayos de coagulación-floculación, de la misma manera que los realizados para determinar las condiciones óptimas de coagulación, se llevaron a cabo en un vaso de precipitado, de forma alta, de 1 litro de capacidad con un volumen de 1 litro de agua residual. Se estudiaron las condiciones óptimas de floculación para aguas residuales de la industria del corcho con distintas concentraciones de materia orgánica.

Para ello, en primer lugar, se procede a una dilución del agua residual madre si es necesario, tomando un volumen de muestra para realizar los análisis iniciales de los parámetros objeto de estudio (DQO, aromaticidad, etc.). A continuación, se adiciona la dosis óptima del coagulante ensayado (1000 mg/L de FeCl_3 , 37,8 % p/v o 83 mg/L de Al), y se mezcla mediante el floculador, con un agitador de pala plana que gira a 300 rpm. Una vez ajustado el pH a 7 mediante hidróxido cálcico, se mantiene agitada la mezcla durante 5 minutos y con una velocidad de agitación de 300 rpm. Estos valores (pH, tiempo y velocidad de agitación) fueron determinados previamente en los ensayos de coagulación. Al cabo de este tiempo de mezcla, se detiene la agitación y se determina el contenido de SST de la mezcla y con el líquido filtrado se realizan los análisis intermedios de aromaticidad, polifenoles totales, DQO e ion férrico o de aluminio.

En la segunda etapa de estos experimentos, floculación, se disminuye la velocidad de agitación considerablemente para evitar la rotura de los flóculos que se puedan formar con la adición del floculante. Con una velocidad de agitación lenta (40 rpm), se añade la cantidad de floculante elegida, y una vez homogeneizada la mezcla, se agita durante un tiempo manteniendo la misma velocidad.

Una vez terminado el tiempo de mezcla, se vuelven a tomar 25 mL con el objeto de determinar el contenido de SST de la mezcla final. Al cabo de este tiempo, se detiene la agitación y se trasvasa el contenido del vaso a una probeta graduada de 1 litro de capacidad, para realizar el ensayo de sedimentación, poniendo en marcha el cronómetro. A lo largo de unos 60 minutos se anota la altura de la interfase líquido claro-suspensión para diferentes tiempos. Pasado este tiempo, se toma un volumen de líquido clarificado para realizar los análisis finales (DQO, aromaticidad, etc.).

4.1.3. OXIDACIÓN MEDIANTE REACTIVO DE FENTON.

En los experimentos de oxidación con el reactivo de Fenton, en primer lugar se toma el agua residual procedente de la industria elaboradora del corcho y se lleva a un pH de 3,5 utilizando ácido sulfúrico concentrado. Como se indicó en la Introducción, el reactivo de Fenton sólo es funcional a valores de pH por debajo de 5-6. Esto es debido a que, a valores más elevados de pH el hierro precipita como hidróxido férrico y no cataliza por la descomposición del peróxido de hidrógeno en radicales hidróxilo.

A continuación se toman 500 mL de agua residual, se introducen en el reactor y se conecta el sistema de calefacción-refrigeración a fin de conseguir la temperatura deseada para la reacción. Una vez estabilizada la temperatura en el interior del reactor, se añade la cantidad deseada de

hierro (II) en forma de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, la cual se deja disolver unos cinco minutos. Por último, se adiciona el peróxido de hidrógeno dando comienzo la reacción.

A intervalos regulares de tiempo se extraen dos muestras, una primera muestra de 5 mL para determinar el peróxido de hidrógeno remanente y, la otra de 10 mL, para determinar los distintos parámetros que miden la carga contaminante (DQO, polifenoles totales y aromaticidad). En esta segunda muestra, y con objeto de detener la reacción, se añaden unas gotas de disolución de NaOH saturada y se calienta a $148\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 minutos. Estas dos operaciones consiguen, por una parte, precipitar el hierro como hidróxido férrico y, por otra, descomponer el peróxido de hidrógeno en oxígeno. Después de centrifugar la muestra, se determinan los parámetros mencionados en el líquido sobrenadante.

Algunos experimentos se llevaron a cabo adicionando los reactivos en dos y tres fracciones, y también de forma continua, para ver el efecto de la adición del reactivo. En la adición en dos fracciones, la concentración de sulfato de hierro y peróxido de hidrógeno se añadía al comienzo de la reacción, mientras que la última fracción se añadía a los 60 minutos de reacción. En la adición en tres fracciones, ambos reactivos eran adicionados de forma fraccionada al comienzo de la reacción, a los 60 y 120 minutos de reacción.

En el estudio del efecto de la adición del sulfato de hierro y el peróxido de manera continua, se disolvió el sulfato de hierro sólido en una disolución de agua de 20 mL. Del mismo modo, el volumen de peróxido se diluyó en 20 mL de agua. Posteriormente, una bomba peristáltica con un caudal de $0,22\text{ mL/min.}$, extraía ambos reactivos y los iba añadiendo poco a poco en el reactor durante los primeros 60 minutos de reacción. La manera de proceder en estos experimentos fue la misma que se ha seguido en este apartado.

4.1.4. OXIDACIÓN MEDIANTE REACTIVO DE FENTON Y ULTRASONIDO.

Se realizaron una serie de experimentos utilizando una sonda de ultrasonido. La sonda del ultrasonido se introducía en el reactor con objeto de estudiar el efecto del ultrasonido en la eliminación de la materia orgánica. El procedimiento experimental seguido es el mismo que el comentado en el apartado anterior.

4.1.5. COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN/REACTIVO DE FENTON.

Los ensayos de coagulación se realizaron en vasos de precipitado de vidrio transparente, de 1 litro de capacidad, a los cuales se le añade 1 litro de agua residual. En primer lugar se le añade el coagulante, 1000 mg/L de una disolución de cloruro férrico. El siguiente paso fue ajustar el pH hasta un valor próximo a 8, para que se produzca la coagulación en su valor óptimo. El ajuste de dicho pH se realizó mediante la adición de ácido sulfúrico o hidróxido sódico según sea necesario.

Los experimentos se realizaron en un sistema "jar-test", manteniendo la agitación en 300 rpm durante un tiempo de 5 min. Una finalizada la coagulación, se realizó la floculación. Para ello se añade a cada vaso de precipitado 10 mg/L de floculante AS/23, se disminuye la velocidad hasta 40 rpm, para evitar la rotura de los flóculos, y se mantiene constante durante 15 minutos. Finalmente, después de la coagulación-floculación, pero antes de llevar a cabo la sedimentabilidad, se caracteriza el agua resultante y se toman 25 mL de líquido para determinar los Sólidos Totales en Suspensión de la mezcla final. El agua residual resultante de la coagulación-floculación, se trasvasa a una probeta de un litro de capacidad, se deja que sedimenten los sólidos en suspensión y se va midiendo la altura de sólidos cada cierto tiempo durante dos horas aproximadamente.

El agua resultante del tratamiento de coagulación-floculación, una vez sedimentada, se filtra, para retirar todos los sólidos que puedan quedar en suspensión y poder comenzar el tratamiento con el reactivo Fenton. En primer lugar se toman 500 mL de agua residual resultante del proceso de coagulación-floculación, se introducen en el reactor y se conecta el sistema de calefacción, con el fin de conseguir la temperatura deseada para el experimento.

Una vez el agua residual se encuentra a la temperatura seleccionada, se le añade la cantidad deseada de hierro (II), en forma de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, se deja disolver durante unos minutos y se lleva al pH deseado para realizar el experimento, normalmente a pH entre 3-4, excepto algunos experimentos que se realizaron a pH 5 y 7 con objeto de estudiar la influencia de esta variable. A continuación, se adiciona la cantidad de peróxido de hidrógeno deseada, dando comienzo la reacción. En el momento en que se añade el peróxido, se conecta el cronómetro y a intervalos regulares de tiempo se sacan dos muestras. La primera muestra, de 5 mL, se emplea para determinar el peróxido de hidrógeno remanente, mediante valoración iodométrica, y la segunda muestra de 10 mL, para determinar los distintos parámetros que miden la carga contaminante (DQO, aromaticidad y polifenoles totales). A esta segunda muestra, con el objeto de detener la reacción, se le añaden unas gotas de disolución saturada de hidróxido sódico y se calienta a $148\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 minutos. Estas dos operaciones consiguen, por una parte precipitar el hierro como hidróxido férrico y, por otra, descomponer el peróxido de hidrógeno en oxígeno. Una vez centrifugada las muestras se determinan la DQO, aromaticidad y polifenoles totales.

4.1.6. OXIDACIÓN MEDIANTE OZONO.

Los ensayos de ozonización se llevaron a cabo siguiendo el procedimiento que se describe a continuación.

En primer lugar, se abre la botella de oxígeno y, con la ayuda del manorreductor, se regula el caudal reflejado en el rotámetro hasta conseguir su estabilidad. A continuación, se abre la llave de paso del agua del sistema de refrigeración del ozonizador y, finalmente, se enciende el ozonizador, fijando la tensión de alimentación al transformador necesaria para alcanzar la concentración deseada, de acuerdo con el calibrado del aparato realizado previamente.

Una vez ajustada la potencia y con las llaves dispuestas para que el gas salga al exterior, se carga el reactor con el volumen de agua residual prefijado (750 mL), se conecta la agitación magnética y el sistema de calefacción a fin de conseguir la temperatura seleccionada para la reacción.

Antes de comenzar la reacción de ozonización, se realiza un análisis de la mezcla O_2-O_3 , a la entrada mediante el método de análisis que se describe en el apartado 4.2. Esto se hará haciendo uso de la llave de tres vías, de modo que la mezcla se dirija a un erlenmeyer y cerrando la entrada al reactor. Una vez alcanzadas la concentración de ozono y la temperatura prevista para la reacción, se inicia el paso de la mezcla O_2-O_3 hacia el reactor durante el tiempo necesario para el estudio de la degradación del agua residual.

A lo largo del experimento se toman muestras del reactor y se colocan en tubos de ensayos para su posterior análisis. Así mismo se determinaron las concentraciones de ozono de las corrientes gaseosas de entrada y efluente del reactor. Finalizada la reacción se realizaron los análisis de las muestras tomadas para determinar el contenido de materia orgánica, medida

como Demanda Química de Oxígeno (DQO), aromaticidad y polifenoles totales.

4.1.7. OZONO/COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN.

Una vez realizados los ensayos de ozonización en el agua de partida y haciendo uso de las condiciones óptimas fijadas previamente, se procedió a combinar este proceso con el de coagulación-floculación, utilizando la técnica operativa “jar-test” y el sistema de sedimentabilidad, siguiendo el procedimiento ya comentado en el apartado 4.1.2.

4.1.8. COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN/OZONO.

Se realizaron los ensayos de coagulación y floculación en sus correspondientes condiciones óptimas. Los líquidos clarificados resultantes de los ensayos de coagulación-floculación se filtraron previamente, para después aplicarles el tratamiento de oxidación química mediante ozono. Estos ensayos de ozonización se realizaron en un ozonizador Sander modelo 300.5, siguiendo el procedimiento ya descrito en el apartado 4.1.6.

4.1.9. COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN/CARBÓN ACTIVO.

Los experimentos de coagulación-floculación se realizaron siguiendo el mismo procedimiento que el seguido en el apartado 4.1.2., y en las mismas condiciones. Al líquido clarificado resultante del tratamiento coagulación-floculación, una vez filtrado, se le aplicó el tratamiento de adsorción con carbón activo.

Una vez lavado el carbón activo, se llevaron a cabo los experimentos de equilibrio en un baño termostático con control de la temperatura y

velocidad de agitación. Se hicieron tres series variando la temperatura (20°C, 40°C y 60°C), y otra serie variando el pH, entre 5 y 8. Una vez alcanzado el equilibrio se procede a la caracterización del agua final. De esta manera se observará la influencia de las variables estudiadas en el tratamiento de esta agua.

Los experimentos realizados para el estudio cinético fueron los siguientes:

- Variando la velocidad de agitación (60, 150 y 300 rpm), manteniendo constante la masa de carbón activo en 10 g.
- Variando la masa de carbón activo (5, 10 y 15 g), manteniendo constante la velocidad de agitación en 60 rpm.

Estas series se realizaron a 20°C y pH 7. Se tomaron muestras a diferentes tiempos para el análisis de los parámetros seleccionados en el agua residual: DQO, aromaticidad y polifenoles totales.

4.1.10. OXIDACIÓN CON REACTIVO DE FENTON-CARBÓN ACTIVO.

En esta serie de experimentos, al agua residual de corcho se le aplicó el tratamiento de oxidación mediante reactivo de Fenton siguiendo el mismo procedimiento que el seguido en el apartado 4.1.3. Al agua resultante del tratamiento con reactivo de Fenton, se le adicionaba gota a gota $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para fijar el pH en 7 y tratarlo posteriormente con carbón activo. Antes de su utilización, el carbón activo comercial fue sometido a una etapa de lavado con agua destilada a ebullición con el objeto de eliminar pequeñas partículas de carbón en polvo que lleva adheridas.

Los experimentos de equilibrio se realizaron siguiendo el mismo procedimiento que en el apartado anterior. Se realizaron tres series variando la temperatura: 20°C, 40°C y 60°C. De la misma forma se realizó otra serie donde la variable modificada fue el pH, entre 4 y 9. Una vez alcanzado el equilibrio se caracteriza el líquido resultante del tratamiento.

Los experimentos realizados para el estudio cinético, se llevaron a cabo en vasos de precipitado de vidrio transparente de 500 mL de capacidad, donde se aplicó el proceso de adsorción con carbón activo del agua sometida anteriormente a la coagulación-floculación. Se realizaron dos series:

- Variación de la velocidad de agitación (150, 300 y 500 rpm), manteniendo constante la masa de carbón activo en 10 g.
- Variación de la masa de carbón activo (5, 10 y 15 g), manteniendo constante la velocidad de agitación en 150 rpm.

En estas series de experimentos se mantuvo constante la temperatura en 20°C y el pH en 7. Se tomaron muestras a diferentes tiempos para el análisis de los parámetros mencionados en el apartado anterior.

4.1.11. OZONO-CARBÓN ACTIVO.

Para el tratamiento de ozonización se siguió el mismo procedimiento que el descrito en el apartado 4.1.6. Posteriormente, el agua ozonizada se utilizó para realizar los experimentos con carbón activo. Previamente, el carbón activo comercial fue sometido a una etapa de lavado con agua destilada a ebullición.

Los experimentos de equilibrio se realizaron en un baño termostático con control de la temperatura y velocidad de agitación. Se han llevado a cabo experimentos con diferente masa de carbón activo (Panreac, granulado nº 1). Para ello se han utilizado frascos roscados donde se introducen 100 mL del agua sometida al proceso de ozonización y diferente masa de carbón activo. Se realizaron tres series variando la temperatura (20°C, 40°C y 60°C) y una serie variando el pH (3,5, 4, 5, 6, 7, 8 y 9). Una vez alcanzado el equilibrio se procede a la caracterización del agua final, determinándose la DQO, aromaticidad, polifenoles totales mediante los métodos de análisis descritos en el apartado 4.2. Los experimentos realizados para el estudio cinético fueron los siguientes:

- Variando la velocidad de agitación (150, 300 y 500 rpm), manteniendo constante la masa de carbón activo en 10 g.
- Variando la masa de carbón activo (5, 10 y 15 g), manteniendo constante la velocidad de agitación en 150 rpm.

Estas series se realizaron a 20°C y pH 7. Se tomaron muestras a diferentes tiempos para el análisis de los parámetros (DQO, aromaticidad y polifenoles totales) en el agua residual.

4.2. MÉTODOS DE ANÁLISIS.

En este apartado, se describen los métodos de análisis llevados a cabo en el presente trabajo de investigación.

4.2.1. DETERMINACIÓN DE LA AROMATICIDAD.

Se determinó midiendo la absorbancia en la región ultravioleta a 254 nm, longitud de onda en la que los compuestos aromáticos e insaturados

presentan un máximo de absorción (Edwards y Cresser, 1987). Debido a la proporcionalidad existente entre la absorbancia y la concentración de dichos compuestos es posible determinar la cantidad de compuestos aromáticos e insaturados presentes en el agua midiendo dicha absorbancia (Mrkva, 1983). Esta medición se efectuó en un espectrofotómetro Helios Gamma Unicam, utilizando una cubeta de cuarzo marca HELIMA QS de 1 cm de camino óptico.

El resultado se expresará en función de un compuesto aromático tomado como referencia (Schmauch y Grubb, 1954): fenol (mg/L) mediante la siguiente recta de calibrado:

$$A_{254} = 9.10^{-3} + 5,14.10^{-3} \cdot [\text{Fenol (mg/L)}] \quad (4.2.1.)$$

4.2.2. DETERMINACIÓN DE LOS POLIFENOLES TOTALES.

El contenido de compuestos polifenólicos en un agua puede determinarse mediante un método colorimétrico basado en el reactivo Folin-Ciocalteu (mezcla de ácidos fosfomolibdico y fosfowolfrámico). El complejo formado, de color azul, se mide a la longitud de onda de 725 nm (Box, 1983).

El procedimiento seguido fue el siguiente: se coge un volumen de muestra de agua residual de corcho. Este volumen de muestra se añade en un matraz aforado de 50 mL, al que previamente se le ha agregado agua destilada. Después se le agregan 2,5 mL de reactivo Folin-Ciocalteu y 5 mL de disolución de carbonato sódico al 20 % y se enrasa a 50 mL. Después de 1 hora en reposo se mide la absorbancia a 725 nm en cubeta de 1 cm de camino óptico. Los resultados se expresan como g de ácido cafeico/L por ser este ácido un compuesto fenólico mayoritario del agua residual del corcho. Para ello se han realizado curvas de calibrado con ácido cafeico puro, obteniéndose la siguiente recta de calibrado:

$$A_{725} = 2,45 \cdot 10^{-3} \cdot [\text{Polifenoles } (\mu\text{g})] - 1,3 \cdot 10^{-2} \quad (4.2.2.)$$

Por último, dividiendo la masa de polifenoles por el volumen de muestra utilizado, se calcula la concentración de los mismos en agua.

4.2.3. DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO).

La DQO es la cantidad de oxígeno consumida por las materias existentes en el agua y oxidables en condiciones operatorias definidas (Radojevic y Bashkin, 1999; Fifield y Haines, 2000). Para ello se utiliza como oxidante dicromato potásico en exceso, en medio ácido sulfúrico fuerte y en presencia de sulfato de plata, que actúa como catalizador, y de sulfato de mercurio, que elimina la interferencia del ion cloruro (Moore y col., 1949).

Para la determinación de la DQO, se empleó un horno SELECTA, modelo Tembloc, un espectrofotómetro PF-10 de MACHEREY-NAGEL y las cubetas-test. Estas cubetas contienen la mezcla de reactivos (dicromato potásico, ácido sulfúrico, sulfato de plata y mercurio) ya preparadas para el rango de medida deseado (se elige el rango de concentraciones entre 100-1500 mg O₂/L).

El procedimiento fue el siguiente: se introducen 2 mL del agua residual (ó 2 mL de una disolución diluida de la misma) en un vial que contiene la mezcla de reactivos comentada anteriormente y se calienta en el horno a 148 °C durante 2 horas. Pasadas las dos horas, se deja enfriar durante 15 minutos para luego medir en el fotómetro PF-10. Este fotómetro tiene un filtro específico para la DQO y para el rango utilizado.

4.2.4. DETERMINACIÓN DEL ION FÉRRICO.

Para determinar el contenido de ion férrico se emplea un método colorimétrico basado en la formación de un complejo coloreado entre el ion ferroso y 1,10-fenantrolina. Para ello, el ion férrico presente en la muestra debe reducirse a ion ferroso por la acción de un reductor como, por ejemplo, hidroxilamina (APHA, 1992).

El procedimiento fue el siguiente: se toman 10 mL del agua residual (ó 10 mL de una disolución diluida de la misma) y se introducen en una cubeta. Se le añade un pequeño volumen de ácido clorhídrico concentrado con baja concentración en hierro para acidificar la muestra. A continuación, se le añade una disolución acuosa de un agente reductor, hidroxilamina, para tener todo el hierro presente en la muestra como Fe^{2+} . Por último, se añade un volumen de disolución amortiguadora de pH 3 aproximadamente y la disolución de 1,10-fenantrolina. Pasado un cierto tiempo (alrededor de 10 minutos), se mide en el fotómetro PF-10. Este fotómetro posee un filtro específico para la medida del complejo coloreado a 470 nm y para el rango válido entre 0,1 y 7 mg/L.

4.2.5. DETERMINACIÓN DEL ION ALUMINIO.

El procedimiento de medida del ion aluminio ha sido el siguiente:

1. Se toman 25 mL de muestra, o cualquier volumen de muestra llevado hasta 25 mL, (en este trabajo los volúmenes han oscilado entre 0,25 y 2 mL), y a continuación se añaden unas gotas de naranja de metilo (indicador).

4. PROCEDIMIENTO

2. Se valora con ácido sulfúrico 0,02 N hasta viraje del indicador (de naranja a rosáceo débil). Se anota a continuación el volumen utilizado de ácido sulfúrico.
3. Se toman, a continuación, dos muestras similares a la primera y añadimos el volumen gastado en la valoración de ácido sulfúrico más 1 mL.
4. A una de las muestras se le añade 1 mL de EDTA 0,01 M para complejar el aluminio del medio y compensar el color y la turbidez. Esta será la muestra que se utilizará como blanco de absorbancia.
5. Se añade a continuación a ambas muestras los siguientes reactivos: 1 mL de disolución de ácido ascórbico, 10 mL disolución tampón y 10 mL de Eriochrome cyanine R. A continuación se lleva la disolución a 50 mL con agua destilada en un matraz aforado.
6. Se esperan 10 minutos para completar la reacción. Se ajusta el espectrofotómetro a 535 nm y se pone el blanco con la muestra señalada. Por último, se mide la muestra problema y mediante la recta de calibrado se obtiene la concentración de aluminio en disolución.

La recta de calibrado para determinar la concentración de aluminio residual es la siguiente:

$$A_{535} = 6,78 \cdot 10^{-2} \cdot [\text{Al} (\mu\text{g})] + 1,36 \cdot 10^{-2} \quad (4.2.3.)$$

4.2.6. DETERMINACIÓN DE SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN TOTALES.

Para determinar los sólidos totales presentes en una suspensión se lleva a cabo la medida gravimétrica de un volumen de la misma (APHA,

1992). Para ello, se toma un cierto volumen del agua residual (25 mL de la mezcla) y se filtra. El residuo sólido queda depositado en un filtro de fibra de vidrio de 0,45 μm de tamaño de poro. Este filtro se deposita en una cápsula de porcelana, y posteriormente se somete a un proceso de secado a 105 $^{\circ}\text{C}$ durante una noche. Se deja enfriar y se pesa. Si se denomina:

P_1 , al peso del filtro nuevo, sin residuo, g.

P_2 , al peso del filtro con residuo sólido después del secado a 105 $^{\circ}\text{C}$, g.

El contenido expresado en g/L de materia total en suspensión se determina como:

$$\text{S.S.T.} = \frac{(P_2 - P_1) \cdot 1000}{25} \quad (4.2.4.)$$

4.2.7. DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA BIOLÓGICA DE OXÍGENO (DBO_5).

La determinación de este parámetro se determinó a partir de la disminución de la presión parcial de oxígeno en la fase gaseosa dentro de la botella de incubación. Para ello, se toman 100 mL de muestra, a los cuales previamente se le ha llevado a pH neutro, se añaden a un matraz de 164 mL, se le adiciona unos 50 mL de nutrientes, hasta llegar al cuello del matraz, unas gotas de inhibidor de la nitrificación y una punta de espátula de microorganismos. Una vez enrasado el matraz, se añade a una botella de 500 mL de color ambar, la cual contiene un imán agitador.

En la boca de la botella se coloca un pocillo de caucho con unas lentejas de hidróxido sódico, para neutralizar el CO_2 que generan los microorganismos, y finalmente se cierra con un tapón que dispone de un

sensor electrónico de presión. Se introduce la botella en una placa agitada a 20 °C durante cinco días. Para calcular el valor de DBO_5 en mg/L se usa la siguiente expresión:

$$DBO_5 = \frac{L \cdot 10 \cdot 164}{V_{Muestra}} \quad (4.2.5.)$$

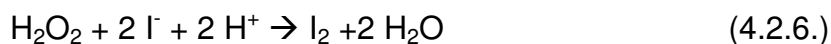
donde:

L = Lectura del valor del quinto día.

$V_{Muestra}$ = Volumen de muestra, 100 mL.

4.2.8. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO.

La concentración de peróxido de hidrógeno remanente en el reactor se determinó por volumetría. Para ello, se toman 5 mL de muestra y se añaden a un matraz erlenmeyer, que contiene 50 mL de yoduro potásico (1% en peso), se le adicionan 3 gotas de una disolución de molibdato amónico y 10 mL de ácido sulfúrico 2 N, con el fin de estabilizar el yodo formado como triioduro (I_3^-). Finalmente se valora con tiosulfato sódico 0,1 N hasta viraje de color rojo a incoloro, empleando una disolución de almidón como indicador. Las reacciones que tienen lugar son:



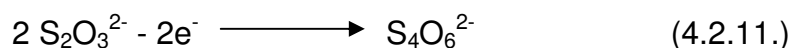
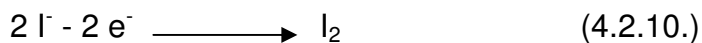
Teniendo en cuenta estas ecuaciones se deduce la siguiente expresión para calcular la concentración de peróxido de hidrógeno remanente en el reactor en mol/L:

$$[H_2O_2] = \frac{V_{S_2O_3^{2-}} \cdot N_{S_2O_3^{2-}}}{2 \cdot V_{muestra}} \quad (4.2.8.)$$

4.2.9. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE OZONO EN LA MEZCLA O₂-O₃.

El método empleado en este trabajo para realizar el análisis del ozono en la mezcla gaseosa O₂-O₃ se basa en la oxidación del ion yoduro a yodo y medida posterior del mismo por volumetría. Sin embargo, existen otros métodos también usados por numerosos equipos comerciales de análisis de ozono en fase gaseosa, como son la absorción en la región ultravioleta, quimioluminiscencia o calorimetría.

La concentración de ozono en la corriente gaseosa a la entrada y salida del reactor se determinó según el método descrito por Kolthoff y Belcher (1957). Se introducen en un matraz 200 mL de una disolución de yoduro potásico al 2% en peso. Se hace burbujear el gas a través de ella durante un tiempo determinado, t. A continuación, se añaden 10 mL de una disolución de ácido sulfúrico 2 N, y se valora el iodo liberado con una disolución de tiosulfato sódico 0,1 N. Se podría usar una disolución de almidón como indicador para ver con claridad el punto de viraje, pero no es necesario, ya que se aprecia perfectamente este punto al ser autoindicador el yodo liberado (la disolución pasa de color rojo a incoloro). Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



Si se consume un volumen V (mL) de disolución de tiosulfato sódico de normalidad N al valorar la muestra, y el tiempo de burbujeo del gas en el matraz t se expresa en minutos, el caudal molar de ozono, n (mol/min) viene expresado por:

$$n = \frac{N \cdot V}{2 \cdot t \cdot 1000} \quad (4.2.12.)$$

Según la ley de los gases perfectos, el caudal molar total de gas efluente, n_t (mol/ min), es igual a:

$$n_t = \frac{P \cdot Q}{60 \cdot R \cdot T} \quad (4.2.13.)$$

donde P es la presión atmosférica, (atm);

Q es el caudal volumétrico del gas, (L/h);

R es la constante de los gases perfectos, 0,082 atm·L/(mol·K)

y T es la temperatura del gas, (K).

Por tanto, el porcentaje de ozono se calcula a partir de:

$$\%O_3 = \frac{n}{n_t} \cdot 100 \quad (4.2.14.)$$

4.3. REACTIVOS.

4.3.1. CLORURO FÉRRICO.

Las dosis del reactivo coagulante se tomaron de una disolución original de cloruro férrico, de color parduzco, suministrada por la empresa Aragonesas, S.A. La pureza de dicha disolución era del 37,8 % p/v, de manera que tomando 1 mL de cloruro férrico, la dosis de coagulante añadida a un litro de disolución era de 400 mg/L.

4.3.2. SULFATO DE ALUMINIO.

Las dosis del reactivo coagulante sulfato de aluminio se tomaron de sulfato de aluminio 18-hidratado purísimo en estado sólido, suministrado por la empresa Panreac Química S.A.

4.3.3. POLÍMEROS ORGÁNICOS.

A continuación, se detalla detenidamente la preparación de las disoluciones de agentes floculantes.

➤ ***Floculantes líquidos (AM/1 y CM/75).***

Las disoluciones de los floculantes líquidos, aniónico (AM/1) y catiónico (CM/75), se preparan en concentraciones de 0,5 a 1 %, utilizando agua a una temperatura entre 5-25 °C. El método de preparación de ambos floculantes es el mismo.

Antes de preparar la disolución, se agita el producto para asegurar una buena homogeneización del mismo. En un vaso de precipitado se añade un pequeño volumen de agua y, con la agitación en marcha, posteriormente se añade lentamente 0,5 mL de la disolución concentrada para preparar una disolución al 0,5 %. Una vez añadido el floculante, y siempre con la agitación en marcha, se añade el resto de agua hasta 100 mL, obteniendo una disolución de floculante de 5000 mg/L. Se mantiene la agitación durante unos 15 a 20 minutos.

Terminado este tiempo, la disolución de floculante ya está preparada y lista para su uso. Tomando 2 mL de esta disolución preparada, la dosis de floculante añadida a un litro de disolución sería de 10 mg/L.

➤ ***Floculantes sólidos (AS/10 y AS/23).***

Se prepara una disolución madre al 0,5 % de los floculantes sólidos aniónicos (AS/10 y AS/23), utilizando agua a una temperatura entre 5-25 °C. Para la preparación de ambos floculantes, el procedimiento a seguir es el mismo: se pesan 0,5 g del floculante y se añaden en un vaso de precipitado con un pequeño volumen de agua. Con la agitación en marcha, posteriormente se añaden el resto de agua hasta 100 mL, obteniéndose una disolución de floculante de 5000 mg/L. Para una buena mezcla y homogeneización del reactivo floculante, se mantiene la agitación durante unos 20 minutos.

5. RESULTADOS



5. RESULTADOS.

5.1. COAGULACIÓN UTILIZANDO CLORURO FÉRRICO COMO COAGULANTE.

Se han realizado diversos experimentos de coagulación sobre las aguas residuales de la industria corchera con distinta carga contaminante, utilizando cloruro férrico como coagulante. Para ello al agua madre se le aplican las siguientes diluciones:

- **Agua I:** dilución 0,2:1 (~ 800 mg/L de DQO).
- **Agua II:** dilución 0,275:1 (~ 1100 mg/L de DQO).
- **Agua III:** dilución 0,5:1 (~ 2000 mg/L de DQO).
- **Agua IV:** sin dilución (~ 3000-4000 mg/L de DQO).

En dichos experimentos se modificaron las siguientes variables de operación de acuerdo a los siguientes valores o rangos:

- Velocidad de agitación: 60, 150 y 300 rpm.
- Tiempo de mezcla: 5, 15 y 30 minutos.
- pH: 4-11 (Agua I, II, III y IV).
- Dosis de coagulante: 200-1500 mg/L (Agua I, II, III y IV).

- Temperatura: 20, 40, 60 y 80°C (Agua III).

Y se mantuvieron constantes las siguientes condiciones:

- Temperatura: 20 °C (Agua I, II y IV)
- Volumen de reacción: 1 litro

5.1.1. EXPERIMENTOS CON AGUA I.

En los experimentos realizados con este agua, se mantiene constante la dosis de coagulante (400 mg/L de FeCl_3) y se han modificado las siguientes variables de operación:

- pH: 4, 5, 6, 7, 8 y 9.
- Velocidad de agitación: 60, 150 y 300 rpm.
- Tiempo de mezcla: 5, 15 y 30 min.

En la Tabla 5.1.1. se resumen todas las series experimentales llevadas a cabo para la coagulación del Agua I, con sus correspondientes variables operativas en cada caso.

Tabla 5.1.1.

Resumen de experimentos de coagulación con cloruro férrico (Agua I)

A) Variación del pH

5. RESULTADOS

Expto.	pH	V_{agitación} (rpm)	t_{mezcla} (min)
CF-1	4	150	5
CF-2	5	150	5
CF-3	6	150	5
CF-4	7	150	5
CF-5	8	150	5
CF-6	9	150	5

B) Variación de la velocidad de agitación

Expto.	pH	V_{agitación} (rpm)	t_{mezcla} (min)
CF-7	7	60	5
CF-4	7	150	5
CF-8	7	300	5

C) Variación del tiempo de mezcla

Expto.	pH	V_{agitación} (rpm)	t_{mezcla} (min)
CF-8	7	300	5
CF-9	7	300	15
CF-10	7	300	30

En las Tablas 5.1.2. a 5.1.4. se detallan los resultados obtenidos, especificándose los valores de DQO, aromaticidad, polifenoles, concentraciones de hierro, parámetros de sedimentabilidad y Sólidos en Suspensión Totales (SST).

Tabla 5.1.2. Resumen de experimentos de coagulación mediante FeCl_3 modificando el pH (Agua I).

Condiciones experimentales						
Dosis FeCl_3 : 400 mg/L	t_{mezcla}: 5 min			$V_{\text{agitación}}$: 150 rpm		
Exptos.	CF-1	CF-2	CF-3	CF-4	CF-5	CF-6
pH	4	5	6	7	8	9
Reducción de materia orgánica						
<i>DQO_o (mg/L)</i>	822	810	802	814	803	823
<i>DQO_f (mg/L)</i>	308	318	345	360	361	363
<i>X_{DQO} (%)</i>	62,6	60,7	56,9	55,7	55,1	55,9
<i>A_o (mg/L)</i>	1814	1877	1980	1989	1926	1950
<i>A_f (mg/L)</i>	159	186	222	268	280	270
<i>X_A (%)</i>	91,2	90,1	88,8	86,5	85,4	86,2
<i>PT_o (mg/L)</i>	116	113	120	116	118	120
<i>PT_f (mg/L)</i>	19	15	15	16	16	17
<i>X_{PT} (%)</i>	83,3	87,1	87,1	86,1	86,3	86,1
Parámetros de sedimentabilidad						
<i>SST (g/L)</i>	0,71	0,70	0,72	0,69	0,79	0,78
<i>% Sedimentado</i>	18,9	19,2	13,3	17,2	17,9	18,2
<i>Rs (1)</i>	1,68	1,53	1,48	1,48	1,46	1,46
<i>SVI (mL/g) (2)</i>	397	375	353	331	306	320
<i>Vs (cm/min) (3)</i>	1,2	1,3	1,3	1,4	1,3	1,3
Hierro						
<i>Fe_o (mg/L) (4)</i>	4,4	4,6	5,0	4,4	4,2	4,2
<i>Fe_r (mg/L) (5)</i>	2,0	1,1	0,4	0,1	0,0	0,0

Las notas (1), (2), (3), (4) y (5) son válidas para todas las tablas:

- (1). Rs = Razón de sedimentabilidad: V_{15}/V_{30} .
- (2). SVI= Índice Volumétrico de Lodos: V_{30}/SST .
- (3). Vs= Velocidad de sedimentación referida a los primeros 15 minutos.
- (4). Fe_o= Concentración de hierro en el agua de corcho antes del proceso de coagulación.
- (5). Fe_r= Concentración de hierro residual en el agua de corcho después del proceso de coagulación.

Tabla 5.1.3. Resumen de experimentos de coagulación mediante FeCl_3 modificando la velocidad de agitación (Agua I).

Condiciones experimentales			
Dosis FeCl_3: 400 mg/L	t_{mezcla}: 5 min	pH: 7	
Exptos.	CF-7	CF-8	CF-9
$V_{\text{agitación}}$ (rpm)	60	150	300
Reducción de materia orgánica			
DQO_o (mg/L)	825	814	881
DQO_f (mg/L)	358	360	343
X_{DQO} (%)	56,6	55,7	61,0
A_o (mg/L)	1887	1989	2004
A_f (mg/L)	255	268	257
X_A (%)	86,5	86,5	87,2
PT_o (mg/L)	122	116	119
PT_f (mg/L)	17	16	17
X_{PT} (%)	86,3	86,1	86,0
Parámetros de sedimentabilidad			
SST (g/L)	0,77	0,69	0,73
% Sedimentado	17,4	17,2	18,9
R_s (1)	1,47	1,48	1,25
SVI (mL/g) (2)	305	331	343
V_s (cm/min) (3)	1,4	1,4	1,5
Hierro			
Fe_o (mg/L) (4)	3,8	4,4	4,0
Fe_r (mg/L) (5)	0,0	0,1	1,2

Tabla 5.1.4. Resumen de experimentos de coagulación mediante FeCl_3 modificando el tiempo de mezcla (Agua I).

Condiciones experimentales			
Dosis FeCl_3: 400 mg/L	$V_{\text{agitación}}$: 300 rpm		pH: 7
Exptos.	CF-10	CF-11	CF-12
t_{mezcla} (min)	5	15	30
Reducción de materia orgánica			
<i>DQO_o</i> (mg/L)	881	801	797
<i>DQO_f</i> (mg/L)	343	325	341
<i>X_{DQO}</i> (%)	61,0	59,4	57,1
<i>A_o</i> (mg/L)	2004	2028	1756
<i>A_f</i> (mg/L)	257	293	279
<i>X_A</i> (%)	87,2	85,6	84,1
<i>PT_o</i> (mg/L)	119	119	119
<i>PT_f</i> (mg/L)	17	17	17
<i>X_{PT}</i> (%)	85,7	85,8	85,3
Parámetros de sedimentabilidad			
<i>SST</i> (g/L)	0,73	0,74	0,78
<i>% Sedimentado</i>	18,9	20,0	19,3
<i>Rs</i> (1)	1,25	1,57	1,48
<i>SVI</i> (mL/g) (2)	343	369	319
<i>Vs</i> (cm/min) (3)	1,5	1,3	1,3
Hierro			
<i>Fe_o</i> (mg/L) (4)	4,0	4,0	4,2
<i>Fe_r</i> (mg/L) (5)	1,2	0,8	0,6

5.1.2. EXPERIMENTOS CON AGUA II.

En los experimentos de coagulación realizados con este agua, se modificaron las siguientes variables de operación:

- Tiempo de mezcla: 5, 15 y 30 min.
- Velocidad de agitación: 60, 150 y 300 rpm.
- pH: 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 y 11.
- Dosis de coagulante: 200, 300, 400, 500 y 600 mg/L de FeCl_3 .

En la Tabla 5.1.5. se resumen todas las series experimentales llevadas a cabo con el Agua II.

Tabla 5.1.5.

Resumen de experimentos de coagulación con cloruro férrico (Agua II)

A) Variación del tiempo de mezcla.

Expto.	Dosis FeCl_3 (mg/L)	pH	$V_{\text{agitación}}$ (rpm)	t_{mezcla} (min)
CF-13	400	7	300	5
CF-14	400	7	300	15
CF-15	400	7	300	30

B) Variación de la velocidad de agitación

Expto.	Dosis FeCl_3 (mg/L)	pH	$V_{\text{agitación}}$ (rpm)	t_{mezcla} (min)
CF-16	400	7	60	5
CF-17	400	7	150	5
CF-18	400	7	300	5

C) Variación del pH

Expto.	Dosis FeCl₃ (mg/L)	pH	V_{agitación} (rpm)	t_{mezcla} (min)
CF-19	400	4	150	5
CF-20	400	5	150	5
CF-21	400	6	150	5
CF-22	400	7	150	5
CF-23	400	8	150	5
CF-24	400	9	150	5
CF-25	400	10	150	5
CF-26	400	11	150	5

D) Variación de la dosis de coagulante

Expto.	Dosis FeCl₃ (mg/L)	pH	V_{agitación} (rpm)	t_{mezcla} (min)
CF-27	200	8	150	5
CF-28	300	8	150	5
CF-29	400	8	150	5
CF-30	500	8	150	5
CF-31	600	8	150	5

En las Tablas 5.1.6. a 5.1.10. se detallan los resultados obtenidos para la coagulación en el Agua II utilizando FeCl₃, especificándose los valores de DQO, aromaticidad, polifenoles, concentraciones de hierro, parámetros de sedimentabilidad y Sólidos en Suspensión Totales.

Tabla 5.1.6. Resumen de experimentos de coagulación mediante FeCl_3 modificando el tiempo de mezcla (Agua II).

Condiciones experimentales			
Dosis FeCl_3: 400 mg/L	$V_{\text{agitación}}$: 150 rpm		pH: 7
Exptos.	CF-13	CF-14	CF-15
t_{mezcla} (min)	5	15	30
Reducción de materia orgánica			
<i>DQO_o</i> (mg/L)	1067	1100	1120
<i>DQO_f</i> (mg/L)	576	633	643
<i>X_{DQO}</i> (%)	46,0	42,4	42,5
<i>A_o</i> (mg/L)	2656	2500	2714
<i>A_f</i> (mg/L)	443	593	506
<i>X_A</i> (%)	83,3	76,3	81,4
<i>PT_o</i> (mg/L)	116	115	124
<i>PT_f</i> (mg/L)	19	20	21
<i>X_{PT}</i> (%)	83,3	82,7	82,6
Parámetros de sedimentabilidad			
<i>SST</i> (g/L)	0,94	1,01	1,02
<i>% Sedimentado</i>	21,3	21,6	23,7
<i>Rs</i>	1,70	1,56	1,54
<i>SVI</i> (mL/g)	562	299	340
<i>Vs</i> (cm/min)	1,0	1,1	0,9
Hierro			
<i>Fe_o</i> (mg/L)	8,0	11,0	9,0
<i>Fe_r</i> (mg/L)	2,2	6,1	4,0

Tabla 5.1.7. Resumen de experimentos de coagulación mediante FeCl_3 modificando la velocidad de agitación (Agua II).

Condiciones experimentales			
Dosis FeCl_3 : 400 mg/L	t_{mezcla}: 5 min		pH: 7
Exptos.	CF-16	CF-17	CF-18
$V_{\text{agitación}}$ (rpm)	60	150	300
Reducción de materia orgánica			
<i>DQO_o</i> (mg/L)	1044	1067	1050
<i>DQO_f</i> (mg/L)	562	576	463
<i>X_{DQO}</i> (%)	46,2	46,0	55,9
<i>A_o</i> (mg/L)	2850	2656	2700
<i>A_f</i> (mg/L)	464	443	428
<i>X_A</i> (%)	83,7	83,3	84,1
<i>PT_o</i> (mg/L)	128	111	120
<i>PT_f</i> (mg/L)	19	19	24
<i>X_{PT}</i> (%)	84,8	82,4	80,0
Parámetros de sedimentabilidad			
<i>SST</i> (g/L)	0,99	0,94	0,88
<i>% Sedimentado</i>	21,8	21,3	19,9
<i>Rs</i>	1,64	1,70	1,53
<i>SVI</i> (mL/g)	320	562	319
<i>Vs</i> (cm/min)	1,0	1,0	1,3
Hierro			
<i>Fe_o</i> (mg/L)	10,5	11,0	13,3
<i>Fe_r</i> (mg/L)	1,4	2,2	6,2

5. RESULTADOS

Tabla 5.1.8. Resumen de experimentos de coagulación mediante FeCl_3 modificando el pH (Agua II).

Condiciones experimentales				
Dosis FeCl_3 :400 mg/L	t_{mezcla} : 5 min		$V_{\text{agitación}}$: 150 rpm	
Exptos.	CF-19	CF-20	CF-21	CF-22
pH	4	5	6	7
Reducción de materia orgánica				
DQO_o (mg/L)	1200	1204	1111	1067
DQO_f (mg/L)	640	613	497	476
X_{DQO} (%)	46,6	49,1	55,3	55,4
A_o (mg/L)	3760	3458	2743	2656
A_f (mg/L)	316	355	477	443
X_A (%)	91,6	89,7	82,6	83,3
PT_o (mg/L)	149	151	167	111
PT_f (mg/L)	25	24	25	19
X_{PT} (%)	83,3	83,8	85,0	82,4
Parámetros de sedimentabilidad				
SST (g/L)	1,22	1,06	0,89	0,94
% Sedimentado	49,2	36,5	21,8	21,3
R_s	1,22	1,36	1,48	1,70
SVI (mL/g)	605	513	337	331
V_s (cm/min)	0,3	0,6	0,7	1,0
Hierro				
Fe_o (mg/L)	12,5	13,0	11,3	10,0
Fe_f (mg/L)	6,0	9,5	7,5	2,2

5. RESULTADOS

Tabla 5.1.9. Resumen de experimentos de coagulación mediante FeCl_3 modificando el pH (Agua II).

Condiciones experimentales				
Dosis FeCl_3 :400 mg/L	t_{mezcla}: 5 min		$V_{\text{agitación}}$: 150 rpm	
Exptos.	CF-23	CF-24	CF-25	CF-26
pH	8	9	10	11
Reducción de materia orgánica				
<i>DQO_o (mg/L)</i>	1096	1057	1048	1068
<i>DQO_f (mg/L)</i>	487	471	485	514
<i>X_{DQO} (%)</i>	55,5	55,5	53,7	51,9
<i>A_o (mg/L)</i>	2690	2656	2028	2485
<i>A_f (mg/L)</i>	449	336	403	429
<i>X_A (%)</i>	83,3	87,4	80,1	82,7
<i>PT_o (mg/L)</i>	158	165	160	160
<i>PT_f (mg/L)</i>	24	22	24	23
<i>X_{PT} (%)</i>	84,6	86,8	85,1	85,6
Parámetros de sedimentabilidad				
<i>SST (g/L)</i>	0,92	0,90	1,04	1,02
<i>% Sedimentado</i>	20,1	19,5	21,6	21,5
<i>Rs</i>	1,46	1,46	1,51	1,49
<i>SVI (mL/g)</i>	299	299	279	297
<i>Vs (cm/min)</i>	1,3	1,4	1,2	1,2
Hierro				
<i>Fe_o (mg/L)</i>	9,0	12,0	9,1	8,5
<i>Fe_f (mg/L)</i>	0,5	0,5	0,4	0,3

5. RESULTADOS

Tabla 5.1.10. Resumen de experimentos de coagulación mediante FeCl_3 modificando la dosis de coagulante (Agua II).

Condiciones experimentales					
pH: 8	t_{mezcla}: 5 min			$V_{\text{agitación}}$: 150 rpm	
Exptos.	CF-27	CF-28	CF-29	CF-30	CF-31
Dosis de FeCl_3 (mg/L)	200	300	400	500	600
Reducción de materia orgánica					
<i>DQO_o (mg/L)</i>	1098	964	1096	1085	1157
<i>DQO_f (mg/L)</i>	577	454	487	500	547
<i>X_{DQO} (%)</i>	47,4	52,8	55,5	54,0	53,0
<i>A_o (mg/L)</i>	2656	2403	3124	3239	3045
<i>A_f (mg/L)</i>	905	393	311	353	449
<i>X_A (%)</i>	65,9	83,6	90,0	89,1	85,2
<i>PT_o (mg/L)</i>	162	142	158	155	142
<i>PT_f (mg/L)</i>	32	28	24	25	24
<i>X_{PT} (%)</i>	80,3	80,0	85,0	83,7	82,8
Parámetros de sedimentabilidad					
<i>SST (g/L)</i>	0,67	0,80	0,92	1,03	1,23
<i>% Sedimentado</i>	12,6	12,2	20,1	36,5	36,5
<i>Rs</i>	1,44	1,45	1,46	1,51	1,46
<i>SVI (mL/g)</i>	605	299	299	335	513
<i>Vs (cm/min)</i>	1,6	1,3	1,3	0,6	0,6
Hierro					
<i>Fe_o (mg/L)</i>	12,8	11,8	9,7	10,9	10,4
<i>Fe_r (mg/L)</i>	9,0	2,2	0,5	0,2	0,1

5.1.3. EXPERIMENTOS CON AGUA III.

En los experimentos de coagulación mediante FeCl_3 para el Agua III, se mantiene constante el tiempo de mezcla (15 min) y la velocidad de agitación (150 rpm) modificándose las siguientes variables de operación:

- pH: 5, 7, 8, 9 y 11.
- Dosis de coagulante: 200, 400, 600, 800 y 1000 mg/L de FeCl_3 .
- Temperatura: 20, 40, 60 y 80 °C

En la Tabla 5.1.11. se resumen todas las series experimentales llevadas a cabo.

Tabla 5.1.11.

Resumen de experimentos de coagulación con cloruro férrico (Agua III)

A) Variación del pH

Expto.	Dosis de FeCl_3 (mg/L)	pH
CF-32	400	5
CF-33	400	7
CF-34	400	8
CF-35	400	9
CF-36	400	11

B) Variación de la dosis de coagulante

Expto.	Dosis de FeCl_3 (mg/L)	pH
CF-37	200	7
CF-38	400	7
CF-39	600	7
CF-40	800	7
CF-41	1000	7

C) Variación de la temperatura

Expto.	T (°C)	Dosis de FeCl₃ (mg/L)	pH
CF-42	40	1000	7
CF-43	60	1000	7
CF-44	80	1000	7

En las Tablas 5.1.12. a 5.1.14. se detallan los resultados obtenidos para la coagulación del Agua III utilizando FeCl₃, especificándose los valores de DQO, aromaticidad, polifenoles, concentraciones de hierro, parámetros de sedimentabilidad y Sólidos en Suspensión Totales (SST).

5. RESULTADOS

Tabla 5.1.12. Resumen de experimentos de coagulación mediante FeCl_3 modificando el pH (Agua III).

Condiciones experimentales					
Dosis FeCl_3 : 400 mg/L	t_{mezcla} : 15 min		$V_{\text{agitación}}$: 150 rpm		
Exptos.	CF-32	CF-33	CF-34	CF-35	CF-36
pH	5	7	8	9	11
Reducción de materia orgánica					
DQO_o (mg/L)	2165	2376	2212	2237	2115
DQO_f (mg/L)	1197	1115	1111	1296	1015
X_{DQO} (%)	44,7	53,0	49,7	42,0	52,0
A_o (mg/L)	4718	5049	4728	4776	4543
A_f (mg/L)	1250	953	1240	1070	749
X_A (%)	73,5	81,1	73,7	77,6	83,5
PT_o (mg/L)	273	321	328	338	303
PT_f (mg/L)	57	48	64	56	43
X_{PT} (%)	79,1	85,1	80,5	83,5	85,8
Parámetros de sedimentabilidad					
SST (g/L)	1,20	1,32	1,28	1,42	1,38
% Sedimentado	26,6	27,5	28,0	29,0	33,2
R_s	1,41	1,47	1,47	1,52	1,47
SVI (mL/g)	300	354	311	282	344
V_s (cm/min)	1,0	0,7	0,9	0,8	0,7
Hierro					
Fe_o (mg/L)	11,0	12,0	8,0	9,8	9,2
Fe_r (mg/L)	8,0	8,8	9,0	8,0	2,2

Tabla 5.1.13. Resumen de experimentos de coagulación mediante FeCl_3 modificando la dosis de coagulante (Agua III).

Condiciones experimentales					
pH: 7	t_{mezcla}: 15 min			$V_{\text{agitación}}$: 150 rpm	
Exptos.	CF-37	CF-38	CF-39	CF-40	CF-41
Dosis de FeCl_3 (mg/L)	200	400	600	800	1000
Reducción de materia orgánica					
<i>DQO_o</i> (mg/L)	2165	2376	2007	2023	2081
<i>DQO_f</i> (mg/L)	1197	1115	773	758	690
<i>X_{DQO}</i> (%)	44,7	53,0	61,5	62,5	66,8
<i>A_o</i> (mg/L)	4718	5049	4825	4854	4873
<i>A_f</i> (mg/L)	1250	953	652	508	413
<i>X_A</i> (%)	73,5	81,1	86,5	89,5	91,5
<i>PT_o</i> (mg/L)	273	321	288	317	319
<i>PT_f</i> (mg/L)	57	48	41	37	35
<i>X_{PT}</i> (%)	79,1	85,1	85,9	88,5	89,0
Parámetros de sedimentabilidad					
<i>SST</i> (g/L)	1,20	1,32	1,56	1,71	1,91
<i>% Sedimentado</i>	26,6	32,8	35,8	43,2	50,8
<i>Rs</i>	1,00	1,47	1,42	1,36	1,16
<i>SVI</i> (mL/g)	300	317	333	357	408
<i>Vs</i> (cm/min)	1,0	0,7	0,6	0,4	0,2
Hierro					
<i>Fe_o</i> (mg/L)	10,0	7,4	11,0	8,0	11,5
<i>Fe_r</i> (mg/L)	38,0	8,8	9,2	0,9	0,1

Tabla 5.1.14. Resumen de experimentos de coagulación mediante FeCl_3 modificando la temperatura (Agua III).

Condiciones experimentales			
pH: 7	Dosis FeCl_3: 1000 mg/L	t_{mezcla}: 15 min	$V_{\text{agitación}}$: 150 rpm
Exptos.	CF-42	CF-43	CF-44
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	40	60	80
Reducción de materia orgánica			
<i>DQO_o (mg/L)</i>	2406	2452	2365
<i>DQO_f (mg/L)</i>	812	879	995
<i>X_{DQO} (%)</i>	66,3	64,1	57,9
<i>A_o (mg/L)</i>	4606	4139	4431
<i>A_f (mg/L)</i>	767	757	764
<i>X_A (%)</i>	83,3	81,7	82,7
<i>PT_o (mg/L)</i>	228	249	234
<i>PT_f (mg/L)</i>	35	33	34
<i>X_{PT} (%)</i>	84,5	86,7	85,6
Parámetros de sedimentabilidad			
<i>SST (g/L)</i>	1,84	1,08	1,67
<i>% Sedimentado</i>	31,8	25,0	21,6
<i>Rs</i>	1,44	1,34	1,40
<i>SVI (mL/g)</i>	355	289	157
<i>Vs (cm/min)</i>	0,9	1,2	1,4
Hierro			
<i>Fe_o (mg/L)</i>	9,0	11,8	10,6
<i>Fe_r (mg/L)</i>	1,3	0,0	0,0

5.1.4. EXPERIMENTOS CON AGUA IV.

En los experimentos de coagulación mediante FeCl_3 con el Agua IV, se mantienen constantes el tiempo de mezcla (15 min), la velocidad de agitación (150 rpm) y el pH (7), modificándose la concentración de coagulante:

- Dosis de coagulante: 400, 600, 1000 y 1500 mg/L de FeCl_3 .

En la Tabla 5.1.15. se resumen todas las series experimentales llevadas a cabo con el Agua IV.

Tabla 5.1.15.

Resumen de experimentos de coagulación con cloruro férrico (Agua IV)

A) Variación de la dosis de coagulante

Expto.	Dosis de FeCl_3 (mg/L)
CF-45	400
CF-46	600
CF-47	1000
CF-48	1500

En la Tabla 5.1.16. se detallan los resultados obtenidos para la coagulación del Agua IV mediante FeCl_3 , especificándose los valores de DQO, aromaticidad, polifenoles, concentraciones de hierro, parámetros de sedimentabilidad y sólidos en suspensión totales.

5. RESULTADOS

Tabla 5.1.16. Resumen de experimentos de coagulación mediante FeCl_3 modificando la dosis de coagulante (Agua IV).

Condiciones experimentales				
pH: 7	t_{mezcla}: 15 min	$V_{\text{agitación}}$: 150 rpm		
Exptos.	CF-45	CF-46	CF-47	CF-48
Dosis de FeCl_3 (mg/L)	400	600	1000	1500
Reducción de materia orgánica				
<i>DQO_o</i> (mg/L)	3843	3713	3722	3801
<i>DQO_f</i> (mg/L)	2529	2047	1559	1306
<i>X_{DQO}</i> (%)	34,2	44,9	58,1	65,6
<i>A_o</i> (mg/L)	8959	9008	8969	9163
<i>A_f</i> (mg/L)	5263	3147	2203	866
<i>X_A</i> (%)	41,3	65,0	75,4	90,5
<i>PT_o</i> (mg/L)	598	559	549	588
<i>PT_f</i> (mg/L)	261	124	86	56
<i>X_{PT}</i> (%)	56,3	77,7	84,4	90,5
Parámetros de sedimentabilidad				
<i>SST</i> (g/L)	2,03	2,44	2,95	3,42
<i>SST</i> (g/L)	100	100	65,6	81,5
<i>% Sedimentado</i>	1,00	1,00	1,10	1,01
<i>Rs</i>	493	410	295	283
<i>SVI</i> (mL/g)	0,03	0,03	0,09	0,04
Hierro				
<i>Fe_o</i> (mg/L)	8,0	9,0	7,0	8,0
<i>Fe_r</i> (mg/L)	72,0	65,0	36,0	4,4

5.2. COAGULACIÓN UTILIZANDO SULFATO DE ALUMINIO COMO COAGULANTE.

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en los experimentos de coagulación sobre aguas residuales de la industria corchera utilizando sulfato de aluminio como coagulante. En estos experimentos, al agua madre se le aplican las siguientes diluciones para tratar distintas cargas contaminantes:

- **Agua II:** dilución 0,275:1 (~1100 mg/L de DQO).
- **Agua III:** dilución 0,5:1 (~2000 mg/L de DQO).
- **Agua IV:** sin dilución (~3000-4000 mg/L de DQO).

En dichos experimentos se modificaron las siguientes variables de operación de acuerdo a los siguientes valores o rangos:

- Velocidad de agitación: 60, 150 y 300 rpm.
- Tiempo de mezcla: 5, 15 y 30 minutos.
- pH: 4-11.
- Dosis de coagulante: 33-166 mg/L de aluminio.

Y se mantuvieron constantes las siguientes condiciones:

- Temperatura: 20 °C
- Volumen de reacción: 1 litro.

5.2.1. EXPERIMENTOS CON AGUA II.

En los experimentos de coagulación realizados con este agua, se han modificado las siguientes variables de operación:

5. RESULTADOS

- Tiempo de mezcla: 5, 15 y 30 min.
- Velocidad de agitación: 60, 150 y 300 rpm.
- pH: 4, 5, 6, 7, 8, y 9.
- Dosis de coagulante: 33, 50, 66, 80, 100 y 133 mg/L de Al.

En la Tabla 5.2.1. se resumen todas las series experimentales llevadas a cabo con el Agua II.

Tabla 5.2.1.
Resumen de experimentos de coagulación con sulfato de aluminio
(Agua II)

A) Variación del tiempo de mezcla.

Expto.	Dosis Al (mg/L)	pH	V_{agitación} (rpm)	t_{mezcla} (min)
CA-1	66	7	150	5
CA-2	66	7	150	15
CA-3	66	7	150	30

B) Variación de la velocidad de agitación

Expto.	Dosis Al (mg/L)	pH	V_{agitación} (rpm)	t_{mezcla} (min)
CA-4	66	7	60	5
CA-5	66	7	150	5
CA-6	66	7	300	5

C) Variación del pH

Expto.	Dosis Al (mg/L)	pH	V_{agitación} (rpm)	t_{mezcla} (min)
CA-7	66	4	300	5
CA-8	66	5	300	5
CA-9	66	6	300	5
CA-10	66	7	300	5
CA-11	66	8	300	5
CA-12	66	9	300	5

D) Variación de la dosis de coagulante

Expto.	Dosis Al (mg/L)	pH	V_{agitación} (rpm)	t_{mezcla} (min)
CA-13	33	5	300	5
CA-14	50	5	300	5
CA-15	66	5	300	5
CA-16	83	5	300	5
CA-17	100	5	300	5
CA-18	133	5	300	5

En las Tablas 5.2.2. a 5.2.5. se detallan los resultados obtenidos para la coagulación en el Agua II mediante sulfato de aluminio, especificándose los valores de DQO, aromaticidad, polifenoles, concentraciones de aluminio, parámetros de sedimentabilidad y Sólidos en Suspensión Totales.

Tabla 5.2.2. Resumen de experimentos de coagulación mediante sulfato de aluminio modificando el tiempo de mezcla (Agua II).

Condiciones experimentales			
Dosis Al: 66 mg/L	V_{agitación}: 150 rpm	pH: 7	
Exptos.	CA-1	CA-2	CA-3
t_{mezcla} (min)	5	15	30
Reducción de materia orgánica			
<i>DQO_o (mg/L)</i>	1067	1068	1070
<i>DQO_f (mg/L)</i>	541	615	647
<i>X_{DQO} (%)</i>	49,0	42,4	39,5
<i>A_o (mg/L)</i>	2550	2596	2549
<i>A_f (mg/L)</i>	589	589	947
<i>X_A (%)</i>	77,0	77,3	62,8
<i>PT_o (mg/L)</i>	166	169	168
<i>PT_f (mg/L)</i>	31	33	46
<i>X_{PT} (%)</i>	81,0	80,5	72,3
Parámetros de sedimentabilidad			
<i>SST (g/L)</i>	0,72	0,65	0,69
<i>% Sedimentado</i>	22	21	15
<i>Rs (1)</i>	-	-	-
<i>SVI (mL/g) (2)</i>	404	434	277
<i>Vs (cm/min) (3)</i>	1,2	1,3	1,7
Aluminio			
<i>Al_o (mg/L) (4)</i>	<0,1	<0,1	<0,1
<i>Al_r (mg/L) (5)</i>	3,7	5,6	5,9

Las notas (1), (2), (3), (4) y (5) son válidas para todas las tablas:

- (1). Rs = Razón de sedimentabilidad: V15/V30.
- (2). SVI= Índice Volumétrico de Lodos: V30/SST.
- (3). Vs= Velocidad de sedimentación referida a los primeros 15 minutos.
- (4). Al_o= Concentración de aluminio en el agua de corcho antes del proceso de coagulación.
- (5). Al_r= Concentración de aluminio residual en el agua de corcho después del proceso de coagulación.

Tabla 5.2.3. Resumen de experimentos de coagulación mediante sulfato de aluminio modificando la velocidad de agitación (Agua II).

Condiciones experimentales			
Dosis Al: 66 mg/L	t_{mezcla}: 5 min		pH: 7
Exptos.	CA-4	CA-5	CA-6
V_{agitación} (rpm)	60	150	300
Reducción de materia orgánica			
<i>DQO_o</i> (mg/L)	1061	1067	1079
<i>DQO_f</i> (mg/L)	593	541	541
<i>X_{DQO}</i> (%)	44,1	49,0	49,8
<i>A_o</i> (mg/L)	2567	2550	2584
<i>A_f</i> (mg/L)	512	589	538
<i>X_A</i> (%)	80,0	77,0	79,1
<i>PT_o</i> (mg/L)	167	166	165
<i>PT_f</i> (mg/L)	31	31	28
<i>X_{PT}</i> (%)	81,0	81,0	83,0
Parámetros de sedimentabilidad			
<i>SST</i> (g/L)	0,68	0,72	0,79
<i>% Sedimentado</i>	23	22	13
<i>Rs</i>	-	-	-
<i>SVI</i> (mL/g)	460	404	296
<i>Vs</i> (cm/min)	1,16	1,16	1,39
Aluminio			
<i>Al_o</i> (mg/L)	<0,1	<0,1	<0,1
<i>Al_r</i> (mg/L)	6,3	3,7	1,8

Tabla 5.2.4. Resumen de experimentos de coagulación mediante sulfato de aluminio modificando el pH (Agua II).

Condiciones experimentales						
Dosis Al: 66 mg/L		t_{mezcla}: 5 min			V_{agitación}: 300 rpm	
Exptos.	CA-7	CA-8	CA-9	CA-10	CA-11	CA-12
pH	4	5	6	7	8	9
Reducción de materia orgánica						
<i>DQO_o (mg/L)</i>	1025	1095	1200	1256	1127	1087
<i>DQO_f (mg/L)</i>	620	501	600	625	562	555
<i>X_{DQO} (%)</i>	44,9	54,2	50,0	50,2	50,1	48,9
<i>A_o (mg/L)</i>	2600	2560	2557	2450	2525	2567
<i>A_f (mg/L)</i>	650	355	486	465	502	501
<i>X_A (%)</i>	75,0	86,1	80,9	81,0	80,1	80,5
<i>PT_o (mg/L)</i>	175	150	155	165	180	167
<i>PT_f (mg/L)</i>	47	28	29	29	36	32
<i>X_{PT} (%)</i>	73,1	81,3	81,3	82,4	80,0	80,8
Parámetros de sedimentabilidad						
<i>SST (g/L)</i>	0,55	0,65	0,68	0,79	0,67	0,70
<i>% Sedimentado</i>	17,0	28,1	22,3	13,0	22,9	23,2
<i>Rs</i>	-	-	-	-	-	-
<i>SVI (mL/g)</i>	396	680	378	296	482	450
<i>Vs (cm/min)</i>	1,4	0,9	1,1	1,4	1,2	1,1
Aluminio						
<i>Al_o (mg/L)</i>	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>Al_f (mg/L)</i>	32,6	3,6	4,5	1,8	8,6	6,7

Tabla 5.2.5. Resumen de experimentos de coagulación mediante sulfato de aluminio modificando la dosis de coagulante (Agua II).

Condiciones experimentales						
pH: 5	t_{mezcla}: 5 min			$V_{agitación}$: 300 rpm		
Exptos.	CA-13	CA-14	CA-15	CA-16	CA-17	CA-18
Dosis de Al (mg/L)	33	50	66	83	100	133
Reducción de materia orgánica						
<i>DQO_o (mg/L)</i>	1065	1062	1095	1060	1100	1125
<i>DQO_f (mg/L)</i>	721	562	501	466	490	501
<i>X_{DQO} (%)</i>	32,3	47,1	54,2	56,0	55,4	55,5
<i>A_o (mg/L)</i>	2560	2700	2560	2570	2605	2561
<i>A_f (mg/L)</i>	998	512	355	333	310	284
<i>X_A (%)</i>	61,0	81,0	86,1	87,0	88,1	88,9
<i>PT_o (mg/L)</i>	165	165	150	165	165	165
<i>PT_f (mg/L)</i>	61	36	28	28	26	26
<i>X_{PT} (%)</i>	63,0	78,2	81,3	83,0	84,2	84,2
Parámetros de sedimentabilidad						
<i>SST (g/L)</i>	0,56	0,70	0,66	0,80	0,80	0,87
<i>% Sedimentado</i>	22,1	24,0	28,3	34,8	36,9	44,2
<i>Rs</i>	-	-	-	-	-	-
<i>SVI (mL/g)</i>	350	465	680	682	724	764
<i>Vs (cm/min)</i>	1,7	1,0	0,9	0,6	0,5	0,3
Aluminio						
<i>Al_o (mg/L)</i>	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>Al_r (mg/L)</i>	8,8	4,5	3,6	2,7	3,3	2,1

5.2.2. EXPERIMENTOS CON AGUA III

En los experimentos de coagulación realizados con este agua, se han modificado las siguientes variables de operación:

- Tiempo de mezcla: 5, 15 y 30 min.
- Velocidad de agitación: 60, 150 y 300 rpm.
- pH: 5, 6, 7, 8 y 9.
- Dosis de coagulante: 83, 100, 133 y 166 mg/L de Al.

En la Tabla 5.2.6. se resumen todas las series experimentales llevadas a cabo con el Agua III.

Tabla 5.2.6.
Resumen de experimentos de coagulación con sulfato de aluminio
(Agua III)

A) Variación del tiempo de mezcla.

Expto.	Dosis Al (mg/L)	pH	V_{agitación} (rpm)	t_{mezcla} (min)
CA-19	83	5	300	5
CA-20	83	5	300	15
CA-21	83	5	300	30

B) Variación de la velocidad de agitación

Expto.	Dosis Al (mg/L)	pH	V_{agitación} (rpm)	t_{mezcla} (min)
CA-22	83	5	60	5
CA-23	83	5	150	5
CA-24	83	5	300	5

C) Variación del pH

Expto.	Dosis Al (mg/L)	pH	V_{agitación} (rpm)	t_{mezcla} (min)
CA-25	83	5	300	5
CA-26	83	6	300	5
CA-27	83	7	300	5
CA-28	83	8	300	5
CA-29	83	9	300	5

D) Variación de la dosis de coagulante

Expto.	Dosis Al (mg/L)	pH	V_{agitación} (rpm)	t_{mezcla} (min)
CA-30	83	5	300	5
CA-31	100	5	300	5
CA-32	133	5	300	5
CA-33	166	5	300	5

En las Tablas 5.2.7. a 5.2.21. se detallan los resultados obtenidos para la coagulación del Agua III mediante sulfato de aluminio, especificándose los valores de DQO, aromaticidad, polifenoles, concentraciones de aluminio, parámetros de sedimentabilidad y Sólidos en Suspensión Totales.

Tabla 5.2.7. Resumen de experimentos de coagulación mediante sulfato de aluminio modificando el tiempo de mezcla (Agua III).

Condiciones experimentales			
Dosis Aluminio: 83 mg/L	V_{agitación}: 300 rpm	pH: 5	
Exptos.	CA-19	CA-20	CA-21
t_{mezcla} (min)	5	15	30
Reducción de materia orgánica			
<i>DQO_o (mg/L)</i>	2010	2005	1855
<i>DQO_f (mg/L)</i>	995	1035	983
<i>X_{DQO} (%)</i>	50,5	48,4	47,0
<i>A_o (mg/L)</i>	4550	4644	4655
<i>A_f (mg/L)</i>	675	889	1022
<i>X_A (%)</i>	85,1	80,8	78,1
<i>PT_o (mg/L)</i>	305	287	295
<i>PT_f (mg/L)</i>	57	55	64
<i>X_{PT} (%)</i>	81,3	80,8	78,3
Parámetros de sedimentabilidad			
<i>SST (g/L)</i>	0,94	0,87	0,84
<i>% Sedimentado</i>	32,3	33,4	27,9
<i>Rs</i>	-	-	-
<i>SVI (mL/g)</i>	465	487	400
<i>Vs (cm/min)</i>	0,8	0,7	0,8
Aluminio			
<i>Al_o (mg/L)</i>	<0,1	<0,1	<0,1
<i>Al_r (mg/L)</i>	7,7	10,2	14,1

Tabla 5.2.8. Resumen de experimentos de coagulación mediante sulfato de aluminio modificando la velocidad de agitación (Agua III).

Condiciones experimentales			
Dosis Al: 83 mg/L	t_{mezcla}: 5 min		pH: 5
Exptos.	CA-22	CA-23	CA-24
V_{agitación} (rpm)	60	150	300
Reducción de materia orgánica			
<i>DQO_o</i> (mg/L)	1855	1925	2010
<i>DQO_f</i> (mg/L)	925	935	995
<i>X_{DQO}</i> (%)	50,1	51,4	50,5
<i>A_o</i> (mg/L)	4644	4750	4550
<i>A_f</i> (mg/L)	975	995	675
<i>X_A</i> (%)	79,0	79,0	85,1
<i>PT_o</i> (mg/L)	290	270	287
<i>PT_f</i> (mg/L)	49	54	52
<i>X_{PT}</i> (%)	77,1	78,9	81,3
Parámetros de sedimentabilidad			
<i>SST</i> (g/L)	0,96	0,96	0,94
<i>% Sedimentado</i>	32,3	33,5	35,2
<i>Rs</i>	-	-	-
<i>SVI</i> (mL/g)	465	487	514
<i>Vs</i> (cm/min)	0,8	0,7	0,6
Aluminio			
<i>Al_o</i> (mg/L)	<0,1	<0,1	<0,1
<i>Al_r</i> (mg/L)	10,6	8,9	7,7

5. RESULTADOS

Tabla 5.2.9. Resumen de experimentos de coagulación mediante sulfato de aluminio modificando el pH (Agua III).

Condiciones experimentales					
Dosis Al: 83 mg/L	t_{mezcla}: 5 min			V_{agitación}: 300 rpm	
Exptos.	CA-25	CA-26	CA-27	CA-28	CA-29
pH	5	6	7	8	9
Reducción de materia orgánica					
<i>DQO_o (mg/L)</i>	2010	1866	1900	1850	1855
<i>DQO_f (mg/L)</i>	995	955	1169	1174	1113
<i>X_{DQO} (%)</i>	50,5	48,8	38,5	36,5	40,0
<i>A_o (mg/L)</i>	4550	4644	4644	4644	4644
<i>A_f (mg/L)</i>	675	1350	1811	1945	1997
<i>X_A (%)</i>	85,2	70,9	61,0	58,1	57,0
<i>PT_o (mg/L)</i>	305	289	287	287	287
<i>PT_f (mg/L)</i>	57	78	98	96	94
<i>X_{PT} (%)</i>	81,3	72,8	66,1	66,5	67,2
Parámetros de sedimentabilidad					
<i>SST (g/L)</i>	0,94	0,92	1,16	1,20	1,23
<i>% Sedimentado</i>	35,0	26,1	22,4	21,0	19,5
<i>Rs</i>	-	-	-	-	-
<i>SVI (mL/g)</i>	514	282	252	227	197
<i>Vs (cm/min)</i>	0,7	0,9	1,3	1,3	1,4
Aluminio					
<i>Al_o (mg/L)</i>	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>Al_r (mg/L)</i>	7,7	14,8	23,3	24,1	26,9

Tabla 5.2.10. Resumen de experimentos de coagulación mediante sulfato de aluminio modificando la dosis de coagulante (Agua III).

Condiciones experimentales				
pH: 5	t_{mezcla}: 5 min		V_{agitación}: 300 rpm	
Exptos.	CA-30	CA-31	CA-32	CA-33
Dosis de Al (mg/L)	83	100	133	166
Reducción de materia orgánica				
<i>DQO_o (mg/L)</i>	2100	1855	1855	1855
<i>DQO_f (mg/L)</i>	995	872	872	835
<i>X_{DQO} (%)</i>	50,5	52,3	52,3	54,9
<i>A_o (mg/L)</i>	4550	4644	4505	4644
<i>A_f (mg/L)</i>	675	743	585	604
<i>X_A (%)</i>	85,2	84,0	87,0	86,7
<i>PT_o (mg/L)</i>	305	290	287	295
<i>PT_f (mg/L)</i>	57	49	45	32
<i>X_{PT} (%)</i>	81,3	83,1	84,3	89,1
Parámetros de sedimentabilidad				
<i>SST (g/L)</i>	0,94	1,20	1,40	1,55
<i>% Sedimentado</i>	35,5	49,0	51,1	62,3
<i>Rs</i>	-	-	-	-
<i>SVI (mL/g)</i>	514	600	825	880
<i>Vs (cm/min)</i>	0,6	0,3	0,3	0,1
Aluminio				
<i>Al_o (mg/L)</i>	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>Al_r (mg/L)</i>	7,7	5,0	2,3	3,2

5.2.3. EXPERIMENTOS CON AGUA IV

En los experimentos de coagulación realizados con este agua, se han modificado las siguientes variables de operación:

- Tiempo de mezcla: 5, 15 y 30 min.
- Velocidad de agitación: 60, 150 y 300 rpm.
- pH: 5, 6, 7, 8, 9, 10 y 11.
- Dosis de coagulante: 83, 100, 133 y 166 mg/L de Al.

En la Tabla 5.2.11. se resumen todas las series experimentales llevadas a cabo con el Agua IV.

Tabla 5.2.11.
Resumen de experimentos de coagulación con sulfato de aluminio
(Agua IV)

A) Variación del tiempo de mezcla.

Expto.	Dosis Al (mg/L)	pH	V _{agitación} (rpm)	t _{mezcla} (min)
CA-34	83	5	300	5
CA-35	83	5	300	15
CA-36	83	5	300	30

B) Variación de la velocidad de agitación

Expto.	Dosis Al (mg/L)	pH	V _{agitación} (rpm)	t _{mezcla} (min)
CA-37	83	5	60	5
CA-38	83	5	150	5
CA-39	83	5	300	5

C) Variación del pH

Expto.	Dosis Al (mg/L)	pH	V_{agitación} (rpm)	t_{mezcla} (min)
CA-40	83	5	300	5
CA-41	83	6	300	5
CA-42	83	7	300	5
CA-43	83	8	300	5
CA-44	83	9	300	5
CA-45	83	10	300	5
CA-46	83	11	300	5

D) Variación de la dosis de coagulante

Expto.	Dosis Al (mg/L)	pH	V_{agitación} (rpm)	t_{mezcla} (min)
CA-47	83	5	300	5
CA-48	100	5	300	5
CA-49	133	5	300	5
CA-50	166	5	300	5

En las Tablas 5.2.12. a 5.2.15. se detallan los resultados obtenidos de la coagulación para el Agua IV mediante sulfato de aluminio, especificándose los valores de DQO, aromaticidad, polifenoles, concentraciones de aluminio, parámetros de sedimentabilidad y Sólidos en Suspensión Totales.

Tabla 5.2.12. Resumen de experimentos de coagulación mediante sulfato de aluminio modificando el tiempo de mezcla (Agua IV).

Condiciones experimentales			
Dosis Al: 83 mg/L	V_{agitación}: 300 rpm	pH: 5	
Exptos.	CA-34	CA-35	CA-36
t_{mezcla} (min)	5	15	30
Reducción de materia orgánica			
<i>DQO_o (mg/L)</i>	3100	3047	3025
<i>DQO_f (mg/L)</i>	2285	2284	2270
<i>X_{DQO} (%)</i>	26,3	25,0	24,9
<i>A_o (mg/L)</i>	5997	6055	6100
<i>A_f (mg/L)</i>	3105	3210	3215
<i>X_A (%)</i>	48,2	47,0	47,3
<i>PT_o (mg/L)</i>	381	381	381
<i>PT_f (mg/L)</i>	213	223	228
<i>X_{PT} (%)</i>	44,1	41,5	40,2
Parámetros de sedimentabilidad			
<i>SST (g/L)</i>	1,30	1,33	1,36
<i>% Sedimentado</i>	20,0	18,4	14,1
<i>Rs</i>	-	-	-
<i>SVI (mL/g)</i>	162	145	126
<i>Vs (cm/min)</i>	1,5	1,6	1,7
Aluminio			
<i>Al_o (mg/L)</i>	<0,1	<0,1	<0,1
<i>Al_r (mg/L)</i>	3,6	2,4	1,6

Tabla 5.2.13. Resumen de experimentos de coagulación mediante sulfato de aluminio modificando la velocidad de agitación (Agua IV).

Condiciones experimentales			
Dosis Al: 83 mg/L	t_{mezcla}: 5 min	pH: 5	
Exptos.	CA-37	CA-38	CA-39
$V_{agitación}$ (rpm)	60	150	300
Reducción de materia orgánica			
<i>DQO_o</i> (mg/L)	3047	3125	3100
<i>DQO_f</i> (mg/L)	2473	2500	2285
<i>X_{DQO}</i> (%)	18,8	20,0	26,3
<i>A_o</i> (mg/L)	6099	5975	5997
<i>A_f</i> (mg/L)	4328	3515	3105
<i>X_A</i> (%)	29,0	41,2	48,2
<i>PT_o</i> (mg/L)	385	365	381
<i>PT_f</i> (mg/L)	277	253	213
<i>X_{PT}</i> (%)	28,0	30,7	44,1
Parámetros de sedimentabilidad			
<i>SST</i> (g/L)	1,07	1,12	1,30
<i>% Sedimentado</i>	13,1	16,0	20,4
<i>Rs</i>	-	-	-
<i>SVI</i> (mL/g)	150	157	162
<i>Vs</i> (cm/min)	1,9	1,7	1,6
Aluminio			
<i>Al_o</i> (mg/L)	<0,1	<0,1	<0,1
<i>Al_f</i> (mg/L)	4,1	4,0	3,6

5. RESULTADOS

Tabla 5.2.14. Resumen de experimentos de coagulación mediante sulfato de aluminio modificando el pH (Agua IV).

Condiciones experimentales							
Dosis Al: 83 mg/L		t _{mezcla} : 5 min			V _{agitación} : 300 rpm		
Exptos.	CA-40	CA-41	CA-42	CA-43	CA-44	CA-45	CA-46
pH	5	6	7	8	9	10	11
Reducción de materia orgánica							
DQO _o (mg/L)	3100	3047	3047	3047	3047	3047	3047
DQO _f (mg/L)	2285	2100	1880	1790	1725	1550	1430
X _{DQO} (%)	26,3	31,1	38,3	41,2	43,4	49,1	53,1
A _o (mg/L)	5997	6055	6055	6055	6055	6055	6055
A _r (mg/L)	3105	3200	3215	3125	2845	1560	1303
X _A (%)	48,2	47,1	46,9	48,4	53,0	74,2	78,5
PT _o (mg/L)	381	381	381	381	381	381	381
PT _f (mg/L)	213	207	189	175	146	98	56
X _{PT} (%)	44,1	45,7	50,4	54,1	61,7	74,3	85,3
Parámetros de sedimentabilidad							
SST (g/L)	1,30	1,36	1,33	1,40	1,55	1,45	1,44
% Sedimentado	34,1	17,0	22,2	24,3	19,0	23,4	32,5
Rs	-	-	-	-	-	-	-
SVI (mL/g)	162	115	84	91	97	150	329
Vs (cm/min)	1,5	1,7	1,9	1,8	1,8	1,0	0,7
Aluminio							
Al _o (mg/L)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Al _r (mg/L)	3,6	3,3	3,1	2,8	2,1	1,9	1,4

Tabla 5.2.15. Resumen de experimentos de coagulación mediante sulfato de aluminio modificando la dosis de coagulante (Agua IV).

Condiciones experimentales				
pH: 5	t_{mezcla}: 5 min		V_{agitación}: 300 rpm	
Exptos.	CA-47	CA-48	CA-49	CA-50
Dosis de Al (mg/L)	83	100	133	166
Reducción de materia orgánica				
<i>DQO_o (mg/L)</i>	3100	2955	3047	3100
<i>DQO_f (mg/L)</i>	2255	1887	1500	1417
<i>X_{DQO} (%)</i>	26,3	37,0	50,7	54,3
<i>A_o (mg/L)</i>	5997	6400	5600	6055
<i>A_f (mg/L)</i>	3105	2045	1150	1016
<i>X_A (%)</i>	48,2	68,0	79,5	83,2
<i>PT_o (mg/L)</i>	381	346	381	381
<i>PT_f (mg/L)</i>	213	117	87	69
<i>X_{PT} (%)</i>	44,1	66,2	77,2	82,1
Parámetros de sedimentabilidad				
<i>SST (g/L)</i>	1,30	1,64	1,68	1,77
<i>% Sedimentado</i>	20,0	28,1	39,2	48,4
<i>Rs</i>	-	-	-	-
<i>SVI (mL/g)</i>	162	230	349	391
<i>Vs (cm/min)</i>	1,5	1,0	0,5	0,3
Aluminio				
<i>Al_o (mg/L)</i>	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>Al_r (mg/L)</i>	3,6	2,0	1,9	1,9

5.3. COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN (CLORURO FÉRRICO / POLÍMEROS ORGÁNICOS).

Realizados los ensayos de coagulación detallados en los apartados 5.1. y 5.2., se han llevado a cabo diversos experimentos de coagulación-floculación sobre el mismo agua residual procedente de la industria corchera. En este apartado se detallan las series experimentales llevadas a cabo con el Agua III (~ 2000 mg/L de DQO) y utilizando como coagulante FeCl_3 . Una vez fijadas las condiciones óptimas para el proceso de coagulación, se realizaron una serie de experimentos en los cuales se modificaron las siguientes variables de operación:

- Tipo de floculante: catiónico (CM/75) y aniónicos (AM/1, AS/10 y AS/23).
- Dosis de floculante: 1-100 mg/L.
- Dosis de coagulante: 400-1000 mg/L de FeCl_3 .

Y se mantuvieron constantes las siguientes condiciones de operación:

- Temperatura: 20 °C
- Volumen de reacción: 1 litro
- pH: 7
- Tiempo de mezcla en coagulación: 5 minutos
- Velocidad de agitación en coagulación: 300 rpm.

5.3.1. EXPERIMENTOS CON AGUA III.

En los experimentos de coagulación-floculación llevados a cabo con el Agua III, se han mantenido constantes los siguientes parámetros:

- pH: 7.

5. RESULTADOS

- Velocidad de agitación (coagulación): 300 rpm.
- Tiempo de mezcla (coagulación): 5 min.

Respecto a los parámetros que se han modificado, son los siguientes:

- Dosis de coagulante: 400, 600 y 1000 mg/L de FeCl_3 .
- Tipo de floculante: AM/1 (aniónico líquido), CM/75 (catiónico líquido), AS/10 y AS/23 (ambos aniónicos sólidos).
- Dosis de floculante: 10, 40, 70 y 100 mg/L para floculantes AM/1, CM/75 y AS/10; y 1, 5, 10, 40, 70 y 100 mg/L para el floculante AS/23.
- Velocidad de agitación (floculación): 40, 60 y 80 rpm.
- Tiempo de mezcla (floculación): 5, 15 y 30 rpm.

En la Tabla 5.3.1. se resumen todas las series experimentales llevadas a cabo para la coagulación-floculación del Agua III.

Tabla 5.3.1.

Resumen de experimentos de coagulación-floculación mediante cloruro férrico y polímeros orgánicos. (Agua III)

A) Variación de la dosis de coagulante

Expto.	Dosis de FeCl_3 (mg/L)	Dosis de AM/1 (mg/L)	t_{mezcla} floculación (min)	$V_{\text{agitación}}$ floculación (rpm)
CFF-1	400	10	5	40
CFF-2	600	10	5	40
CFF-3	1000	10	5	40

5. RESULTADOS

B) Variación de la dosis de floculante **AM/1**

Expto.	Dosis de FeCl ₃ (mg/L)	Dosis de AM/1 (mg/L)	t _{mezcla} floculación (min)	V _{agitación} floculación (rpm)
CFF-4	1000	10	5	40
CFF-5	1000	40	5	40
CFF-6	1000	70	5	40
CFF-7	1000	100	5	40

C) Variación de la dosis de floculante **CM/75**

Expto.	Dosis de FeCl ₃ (mg/L)	Dosis de CM/75 (mg/L)	t _{mezcla} floculación (min)	V _{agitación} floculación (rpm)
CFF-8	1000	10	5	40
CFF-9	1000	40	5	40
CFF-10	1000	70	5	40
CFF-11	1000	100	5	40

D) Variación de la dosis de floculante **AS/10**

Expto.	Dosis de FeCl ₃ (mg/L)	Dosis de AS/10 (mg/L)	t _{mezcla} floculación (min)	V _{agitación} floculación (rpm)
CFF-12	1000	10	5	40
CFF-13	1000	40	5	40
CFF-14	1000	70	5	40
CFF-15	1000	100	5	40

E) Variación de la dosis de floculante **AS/23**

5. RESULTADOS

Expto.	Dosis de FeCl₃ (mg/L)	Dosis de AS/23 (mg/L)	t_{mezcla} floculación (min)	V_{agitación} floculación (rpm)
CFF-16	1000	1	5	40
CFF-17	1000	5	5	40
CFF-18	1000	10	5	40
CFF-19	1000	40	5	40
CFF-20	1000	70	5	40
CFF-21	1000	100	5	40

F) Variación de la velocidad de agitación en floculación

Expto.	Dosis de FeCl₃ (mg/L)	Dosis de AS/23 (mg/L)	t_{mezcla} floculación (min)	V_{agitación} floculación (rpm)
CFF-22	1000	10	5	40
CFF-23	1000	10	5	60
CFF-24	1000	10	5	80

G) Variación del tiempo de mezcla en floculación

Expto.	Dosis de FeCl₃ (mg/L)	Dosis de AS/23 (mg/L)	t_{mezcla} floculación (min)	V_{agitación} floculación (rpm)
CFF-25	1000	10	5	40
CFF-26	1000	10	15	40
CFF-27	1000	10	30	40

En las Tablas 5.3.2. a 5.3.8. se detallan los resultados obtenidos para la coagulación-floculación utilizando FeCl₃ como coagulante. En las tablas se especifica los valores de DQO, aromaticidad, polifenoles, concentraciones de hierro, parámetros de sedimentabilidad y Sólidos en Suspensión Totales.

Los valores iniciales de DQO (DQO_o), aromaticidad (A_o), polifenoles (PT_o), concentraciones de hierro (Fe_o) y parámetros de sedimentabilidad, son medidas tomadas del análisis del agua residual del corcho (Agua III).

Respecto a los valores intermedios de DQO (DQO_i), aromaticidad (A_i), polifenoles (PT_i), parámetros de sedimentabilidad y Sólidos en Suspensión Totales, se refieren al análisis del líquido claro resultante después de aplicar el proceso de coagulación.

Por último, los valores finales de DQO (DQO_f), aromaticidad (A_f), polifenoles (PT_f), concentraciones de hierro (Fe_f), parámetros de sedimentabilidad y Sólidos en Suspensión Totales, se refieren al análisis del líquido claro resultante una vez llevado a cabo el proceso de coagulación y floculación.

Tabla 5.3.2. Resumen de experimentos de coagulación-floculación modificando la dosis de coagulante (FeCl_3).

Condiciones experimentales			
Coagulación: FeCl_3, pH 7, 300 rpm y 5 min	Floculación: 10 mg/L AM/1, pH 7, 40 rpm y 5 min		
Exptos.	CFF-1	CFF-2	CFF-3
Dosis de FeCl_3 (mg/L)	400	600	1000
Reducción de materia orgánica			
<i>DQO_o (mg/L)</i>	1885	1575	1622
<i>DQO_i (mg/L)</i>	832	673	662
<i>DQO_f (mg/L)</i>	809	729	660
<i>X_{DQO} (%)</i>	57,1	53,7	59,3
<i>A_o (mg/L)</i>	3356	3249	3006
<i>A_i (mg/L)</i>	632	549	476
<i>A_f (mg/L)</i>	754	589	484
<i>X_A (%)</i>	77,5	81,8	83,8
<i>PT_o (mg/L)</i>	232	179	230
<i>PT_i (mg/L)</i>	36	24	32
<i>PT_f (mg/L)</i>	40	26	31
<i>X_{PT} (%)</i>	82,9	85,5	86,6
Parámetros de sedimentabilidad			
<i>SST_i (g/L)</i>	1,36	1,27	1,72
<i>SST_f (g/L)</i>	1,07	0,88	1,20
<i>% Sedimentado</i>	14,2	18,5	23,8
<i>Rs</i>	1,17	1,23	1,21
<i>SVI (mL/g)</i>	148	234	233
<i>Vs (cm/min)</i>	1,7	1,6	1,4
Hierro			
<i>Fe_o (mg/L)</i>	8,0	9,5	11,0
<i>Fe_r (mg/L)</i>	0,7	<0,1	<0,1

Tabla 5.3.3. Resumen de experimentos de coagulación-floculación modificando la dosis de floculante AM/1.

Condiciones experimentales				
Coagulación: 1000 mg/L FeCl₃, pH 7, 300 rpm y 5 min		Floculación: floculante AM/1, pH 7, 40 rpm y 5 min		
Exptos.	CFF-4	CFF-5	CFF-6	CFF-7
Dosis de AM/1 (mg/L)	10	40	70	100
Reducción de materia orgánica				
<i>DQO_o</i> (mg/L)	1622	1934	2385	2288
<i>DQO_i</i> (mg/L)	66	721	884	828
<i>DQO_f</i> (mg/L)	660	732	875	791
<i>X_{DQO}</i> (%)	59,3	62,1	63,3	65,4
<i>A_o</i> (mg/L)	3006	3570	3837	3653
<i>A_i</i> (mg/L)	476	398	512	401
<i>A_f</i> (mg/L)	484	435	515	417
<i>X_A</i> (%)	83,8	87,8	86,6	88,6
<i>PT_o</i> (mg/L)	230	253	283	265
<i>PT_i</i> (mg/L)	32	27	30	27
<i>PT_f</i> (mg/L)	31	29	29	30
<i>X_{PT}</i> (%)	86,6	88,5	89,7	88,6
Parámetros de sedimentabilidad				
<i>SST_i</i> (g/L)	1,72	0,97	2,38	2,05
<i>SST_f</i> (g/L)	1,20	0,41	0,50	0,48
% Sedimentado	23,8	21,2	18,9	21,7
<i>Rs</i>	1,21	1,11	1,03	1,05
<i>SVI</i> (mL/g)	233	359	403	480
<i>Vs</i> (cm/min)	1,4	1,6	1,7	1,6
Hierro				
<i>Fe_o</i> (mg/L)	11,0	9,2	10,0	11,7
<i>Fe_r</i> (mg/L)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Tabla 5.3.4. Resumen de experimentos de coagulación-floculación modificando la dosis de floculante CM/75.

Condiciones experimentales				
Coagulación: 1000 mg/L FeCl₃, pH 7, 300 rpm y 5 min		Floculación: floculante CM/75, pH 7, 40 rpm y 5 min		
Exptos.	CFF-8	CFF-9	CFF-10	CFF-11
Dosis de CM/75 (mg/L)	10	40	70	100
Reducción de materia orgánica				
<i>DQO_o</i> (mg/L)	1716	2095	1677	1883
<i>DQO_i</i> (mg/L)	606	728	657	681
<i>DQO_f</i> (mg/L)	721	819	925	904
<i>X_{DQO}</i> (%)	58,0	60,9	56,0	52,0
<i>A_o</i> (mg/L)	3385	3443	3264	3526
<i>A_i</i> (mg/L)	449	412	37	455
<i>A_f</i> (mg/L)	500	481	464	576
<i>X_A</i> (%)	85,2	86,0	85,8	83,7
<i>PT_o</i> (mg/L)	225	240	223	238
<i>PT_i</i> (mg/L)	59	32	24	29
<i>PT_f</i> (mg/L)	29	31	31	34
<i>X_{PT}</i> (%)	86,9	87,2	86,0	85,7
Parámetros de sedimentabilidad				
<i>SST_i</i> (g/L)	1,76	1,60	1,60	1,51
<i>SST_f</i> (g/L)	0,96	1,36	1,78	1,54
% Sedimentado	20,5	19,1	15,3	19,3
<i>Rs</i>	1,09	1,05	1,07	1,08
<i>SVI</i> (mL/g)	248	145	89	133
<i>Vs</i> (cm/min)	1,5	1,7	1,8	1,7
Hierro				
<i>Fe_o</i> (mg/L)	10,8	9,6	11,8	11,8
<i>Fe_r</i> (mg/L)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Tabla 5.3.5. Resumen de experimentos de coagulación-floculación modificando la dosis de floculante AS/10.

Condiciones experimentales				
Coagulación: 1000 mg/L FeCl₃, pH 7, 300 rpm y 5 min		Floculación: floculante AS/10, pH 7, 40 rpm y 5 min		
Exptos.	CFF-12	CFF-13	CFF-14	CFF-15
Dosis de AS/10 (mg/L)	10	40	70	100
Reducción de materia orgánica				
<i>DQO_o</i> (mg/L)	1759	1812	2096	2073
<i>DQO_i</i> (mg/L)	660	788	786	839
<i>DQO_f</i> (mg/L)	650	728	864	862
<i>X_{DQO}</i> (%)	63,0	59,8	58,8	58,4
<i>A_o</i> (mg/L)	2938	3585	3716	3891
<i>A_i</i> (mg/L)	457	520	451	464
<i>A_f</i> (mg/L)	463	507	476	480
<i>X_A</i> (%)	84,2	85,9	87,2	87,6
<i>PT_o</i> (mg/L)	219	237	235	245
<i>PT_i</i> (mg/L)	30	32	30	25
<i>PT_f</i> (mg/L)	30	33	29	27
<i>X_{PT}</i> (%)	86,3	86,0	87,7	88,8
Parámetros de sedimentabilidad				
<i>SST_i</i> (g/L)	1,82	1,95	1,94	1,65
<i>SST_f</i> (g/L)	0,80	4,94	3,60	2,58
% Sedimentado	19,1	15,8	17,3	17,2
<i>Rs</i>	1,08	1,03	1,03	1,06
<i>SVI</i> (mL/g)	253	34	49	71
<i>Vs</i> (cm/min)	1,7	1,8	1,7	1,8
Hierro				
<i>Fe_o</i> (mg/L)	11,0	10,0	9,5	12,0
<i>Fe_r</i> (mg/L)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Tabla 5.3.6. Resumen de experimentos de coagulación-floculación modificando la dosis de floculante AS/23.

Condiciones experimentales			
Coagulación: 1000 mg/L FeCl₃, pH 7, 300 rpm y 5 min		Floculación: AS/23, pH 7, 40 rpm y 5 min	
Exptos.	CFF-16	CFF-17	CFF-18
Dosis de AS/23 (mg/L)	1	5	10
Reducción de materia orgánica			
<i>DQO_o (mg/L)</i>	1733	2163	2275
<i>DQO_i (mg/L)</i>	736	817	743
<i>DQO_f (mg/L)</i>	696	877	734
<i>X_{DQO} (%)</i>	59,9	59,4	67,7
<i>A_o (mg/L)</i>	3434	3881	3609
<i>A_i (mg/L)</i>	473	479	507
<i>A_f (mg/L)</i>	504	526	520
<i>X_A (%)</i>	85,3	86,4	85,6
<i>PT_o (mg/L)</i>	215	262	230
<i>PT_i (mg/L)</i>	30	29	34
<i>PT_f (mg/L)</i>	30	45	31
<i>X_{PT} (%)</i>	86,1	82,8	86,3
Parámetros de sedimentabilidad			
<i>SST_i (g/L)</i>	1,97	2,02	2,28
<i>SST_f (g/L)</i>	1,69	1,06	2,63
<i>% Sedimentado</i>	22,2	23,9	21,7
<i>Rs</i>	1,32	1,14	1,07
<i>SVI (mL/g)</i>	231	140	89
<i>Vs (cm/min)</i>	1,0	1,5	1,6
Hierro			
<i>Fe_o (mg/L)</i>	10,0	8,5	9,5
<i>Fe_r (mg/L)</i>	<0,1	<0,1	<0,1

Tabla 5.3.6. Continuación.

Exptos.	CFF-19	CFF-20	CFF-21
Dosis de AS/23 (mg/L)	40	70	100
Reducción de materia orgánica			
<i>DQO_o</i> (mg/L)	1931	2124	2032
<i>DQO_i</i> (mg/L)	776	765	847
<i>DQO_f</i> (mg/L)	718	796	766
<i>X_{DQO}</i> (%)	62,8	62,5	62,3
<i>A_o</i> (mg/L)	3857	3711	3726
<i>A_i</i> (mg/L)	442	447	411
<i>A_f</i> (mg/L)	460	473	420
<i>X_A</i> (%)	88,1	87,2	88,7
<i>PT_o</i> (mg/L)	242	227	228
<i>PT_i</i> (mg/L)	23	30	26
<i>PT_f</i> (mg/L)	28	27	29
<i>X_{PT}</i> (%)	88,4	88,0	87,1
Parámetros de sedimentabilidad			
<i>SST_i</i> (g/L)	2,19	1,66	1,66
<i>SST_f</i> (g/L)	1,96	3,86	2,70
<i>% Sedimentado</i>	18,3	16,1	15,2
<i>Rs</i>	1,05	1,03	1,06
<i>SVI</i> (mL/g)	67	44	42
<i>Vs</i> (cm/min)	1,8	1,8	1,9
Hierro			
<i>Fe_o</i> (mg/L)	9,0	8,2	10,0
<i>Fe_r</i> (mg/L)	<0,1	<0,1	<0,1

Tabla 5.3.7. Resumen de experimentos de coagulación-floculación modificando la velocidad de agitación en floculación.

Condiciones experimentales			
Coagulación: 1000 mg/L FeCl₃, pH 7, 300 rpm y 5 min		Floculación: 10 mg/L AS/23, pH 7 y 5 min	
Exptos.	CFF-22	CFF-23	CFF-24
V_{agitación} floculación (rpm)	40	60	80
Reducción de materia orgánica			
<i>DQO_o (mg/L)</i>	1659	2275	1884
<i>DQO_i (mg/L)</i>	672	743	699
<i>DQO_f (mg/L)</i>	659	734	789
<i>X_{DQO} (%)</i>	60,3	67,7	58,1
<i>A_o (mg/L)</i>	3259	3609	3234
<i>A_i (mg/L)</i>	458	507	433
<i>A_f (mg/L)</i>	446	520	451
<i>X_A (%)</i>	86,3	85,6	86,0
<i>PT_o (mg/L)</i>	283	230	279
<i>PT_i (mg/L)</i>	34	34	33
<i>PT_f (mg/L)</i>	35	31	34
<i>X_{PT} (%)</i>	87,7	86,3	87,8
Parámetros de sedimentabilidad			
<i>SST_i (g/L)</i>	1,91	2,27	1,70
<i>SST_f (g/L)</i>	0,98	2,62	1,16
<i>% Sedimentado</i>	21,2	22,0	20,5
<i>Rs</i>	-	-	-
<i>SVI (mL/g)</i>	120	88	131
<i>Vs (cm/min)</i>	1,6	1,6	1,6
Hierro			
<i>Fe_o (mg/L)</i>	7,5	7,5	7,5
<i>Fe_f (mg/L)</i>	<0,1	<0,1	<0,1

Tabla 5.3.8. Resumen de experimentos de coagulación-floculación modificando el tiempo de mezcla en floculación.

Condiciones experimentales			
Coagulación: 1000 mg/L FeCl₃, pH 7, 300 rpm y 5 min		Floculación: 10 mg/L AS/23, pH 7 y 40 rpm	
Exptos.	CFF-25	CFF-26	CFF-27
t_{mezcla} floculación (min)	5	15	30
Reducción de materia orgánica			
<i>DQO_o (mg/L)</i>	2275	1551	1556
<i>DQO_i (mg/L)</i>	743	663	493
<i>DQO_f (mg/L)</i>	734	655	547
<i>X_{DQO} (%)</i>	67,8	57,8	64,9
<i>A_o (mg/L)</i>	3609	3468	3327
<i>A_i (mg/L)</i>	507	388	449
<i>A_f (mg/L)</i>	520	412	449
<i>X_A (%)</i>	85,6	88,1	86,5
<i>PT_o (mg/L)</i>	230	271	295
<i>PT_i (mg/L)</i>	34	32	33
<i>PT_f (mg/L)</i>	31	30	34
<i>X_{PT} (%)</i>	86,3	89,0	88,5
Parámetros de sedimentabilidad			
<i>SST_i (g/L)</i>	2,27	1,87	1,92
<i>SST_f (g/L)</i>	2,62	0,85	1,06
<i>% Sedimentado</i>	22,4	20,1	20,2
<i>Rs</i>	-	-	-
<i>SVI (mL/g)</i>	89	114	111
<i>Vs (cm/min)</i>	1,6	1,6	1,6
Hierro			
<i>Fe_o (mg/L)</i>	7,5	7,5	7,5
<i>Fe_f (mg/L)</i>	<0,1	<0,1	<0,1

5.4. COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN (SULFATO DE ALUMINIO /POLÍMEROS ORGÁNICOS).

En este apartado quedan detallados los experimentos de coagulación-floculación llevados a cabo sobre el mismo agua residual procedente de la industria corchera utilizando como coagulante sulfato de aluminio. Este proceso se ha realizado con las Aguas III (~2000 mg/L de DQO) y Agua IV (~3000-4000 mg/L de DQO). Una vez fijadas las condiciones óptimas para el proceso de coagulación, se realizaron una serie de experimentos en los cuales se modificaron las siguientes variables de operación:

- Tipo de floculante: catiónico (CM/75) y aniónicos (AM/1, AS/10 y AS/23)
- Dosis de floculante: 1-70 mg/L.
- Dosis de coagulante: 33-83 mg/L de Al.
- Velocidad de agitación en coagulación: 50-300 rpm.

Y se mantuvieron constantes las siguientes condiciones de operación:

- Temperatura: 20 °C.
- Volumen de reacción: 1 litro.
- Tiempo de mezcla en coagulación: 5 minutos.
- Velocidad de agitación durante la floculación: 40 rpm.

5.4.1. EXPERIMENTOS CON AGUA III.

En los experimentos de coagulación-floculación llevados a cabo con el Agua III, se han mantenido constantes los siguientes parámetros:

- pH: 7.
- Tiempo de mezcla (coagulación): 5 min.

5. RESULTADOS

- Velocidad de agitación (floculación): 40 rpm.
- Tiempo de mezcla (floculación): 5 min.

Respecto a los parámetros que se han modificado, son los siguientes:

- Dosis de coagulante: 33, 50, 66 y 83 mg/L de Al.
- Tipo de floculante: AM/1 (aniónico líquido), CM/75 (catiónico líquido), AS/10 y AS/23 (ambos aniónicos sólidos).
- Dosis de floculante AS/23: 5, 10, 40 y 70 mg/L.
- Velocidad de agitación (coagulación): 50, 150, 200 y 300 rpm.

En la Tabla 5.4.1. se resumen todas las series experimentales llevadas a cabo para la coagulación-floculación del Agua III.

Tabla 5.4.1.
Resumen de experimentos de coagulación-floculación con sulfato de aluminio y polímeros orgánicos. (Agua III)

A) Variación de la dosis de coagulante

Expto.	Dosis de Al (mg/L)	Dosis de floculante AS/23 (mg/L)	V_{agitación} coagulación (rpm)
CAF-1	33	10	300
CAF-2	50	10	300
CAF-3	66	10	300
CAF-4	83	10	300

5. RESULTADOS

B) Variación de la dosis de floculante **AS/23**

Expto.	Dosis de Al (mg/L)	Dosis de floculante AS/23 (mg/L)	V_{agitación} coagulación (rpm)
CAF-5	83	10	300
CAF-6	83	40	300
CAF-7	83	70	300
CAF-8	83	100	300

C) Variación de la velocidad de agitación en coagulación

Expto.	Dosis de Al (mg/L)	Dosis de floculante AS/23 (mg/L)	V_{agitación} coagulación (rpm)
CAF-9	83	10	50
CAF-10	83	10	150
CAF-11	83	10	200
CAF-12	83	10	300

D) Variación del tipo de floculante

Expto.	Dosis de Al (mg/L)	Dosis de floculante (mg/L)	Tipo de floculante
CAF-13	83	10	AM/1
CAF-14	83	10	CM/75
CAF-15	83	10	AS/10
CAF-16	83	10	AS/23

En las Tablas 5.4.2. a 5.4.5. se detallan los resultados obtenidos para la coagulación-floculación utilizando sulfato de aluminio como coagulante. En las tablas se especifican los valores de DQO, aromaticidad, polifenoles, concentraciones de aluminio, parámetros de sedimentabilidad y Sólidos en Suspensión Totales.

Los valores iniciales de DQO (DQO_o), aromaticidad (A_o), polifenoles (PT_o), concentraciones de aluminio (Al_o) y parámetros de sedimentabilidad, son medidas tomadas del análisis del agua residual del corcho (Agua III).

Respecto a los valores intermedios de DQO (DQO_i), aromaticidad (A_i), polifenoles (PT_i), parámetros de sedimentabilidad y Sólidos en Suspensión Totales, se refieren al análisis del líquido claro resultante después de aplicar el proceso de coagulación.

Por último, los valores finales de DQO (DQO_f), aromaticidad (A_f), polifenoles (PT_f), concentraciones de aluminio (Al_f), parámetros de sedimentabilidad y Sólidos en Suspensión Totales, se refieren al análisis del líquido claro resultante una vez llevado a cabo el proceso de coagulación y floculación.

Tabla 5.4.2. Resumen de experimentos de coagulación-floculación modificando la dosis de coagulante (sulfato de aluminio).

Condiciones experimentales				
Coagulación: pH 7, 300 rpm y 5 min	Floculación: 10 mg/L AS/23, pH 7, 40 rpm y 5 min			
Exptos.	CAF-1	CAF-2	CAF-3	CAF-4
Dosis de Al (mg/L)	33	50	66	83
Reducción de materia orgánica				
<i>DQO_o (mg/L)</i>	1651	2163	1818	2139
<i>DQO_i (mg/L)</i>	1304	1577	1250	1202
<i>DQO_f (mg/L)</i>	1521	1624	1269	1269
<i>X_{DQO} (%)</i>	7,9	24,9	30,2	40,7
<i>A_o (mg/L)</i>	4275	3935	3847	4227
<i>A_i (mg/L)</i>	1508	912	793	799
<i>A_f (mg/L)</i>	2264	1311	891	676
<i>X_A (%)</i>	47,0	66,7	76,9	84,0
<i>PT_o (mg/L)</i>	217	147	197	330
<i>PT_i (mg/L)</i>	92	57	49	72
<i>PT_f (mg/L)</i>	125	69	68	99
<i>X_{PT} (%)</i>	42,8	53,1	65,7	69,9
Parámetros de sedimentabilidad				
<i>SST_i (g/L)</i>	0,84	0,94	1,02	0,99
<i>SST_f (g/L)</i>	0,49	0,96	1,04	1,08
<i>% Sedimentado</i>	6,0	12,1	22,0	19,4
<i>Rs</i>	-	-	-	-
<i>SVI (mL/g)</i>	83	148	283	248
<i>Vs (cm/min)</i>	1,9	1,7	1,2	1,3
Aluminio				
<i>Al_o (mg/L)</i>	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>Al_r (mg/L)</i>	6,1	11,3	8,1	3,2

Tabla 5.4.3. Resumen de experimentos de coagulación-floculación modificando la dosis de floculante AS/23.

Condiciones experimentales				
Coagulación: pH 5, 300 rpm, 83 mg/L Al y 5 min		Floculación: pH 5, 40 rpm y 5 min		
Exptos.	CAF-5	CAF-6	CAF-7	CAF-8
Dosis de AS/23 (mg/L)	5	10	40	70
Reducción de materia orgánica				
<i>DQO_o (mg/L)</i>	1943	2139	1855	2064
<i>DQO_i (mg/L)</i>	1069	1202	1138	1307
<i>DQO_f (mg/L)</i>	1179	1151	1176	1305
<i>X_{DQO} (%)</i>	39,3	46,2	37,6	36,8
<i>A_o (mg/L)</i>	4309	4227	4261	4212
<i>A_i (mg/L)</i>	1162	799	912	1038
<i>A_f (mg/L)</i>	1282	876	1136	1055
<i>X_A (%)</i>	70,2	79,0	73,3	74,9
<i>PT_o (mg/L)</i>	314	330	281	282
<i>PT_i (mg/L)</i>	71	72	64	60
<i>PT_f (mg/L)</i>	82	79	78	70
<i>X_{PT} (%)</i>	73,9	76,0	72,7	75,2
Parámetros de sedimentabilidad				
<i>SST_i (g/L)</i>	1,26	0,99	1,14	1,11
<i>SST_f (g/L)</i>	1,32	1,08	0,93	1,02
<i>% Sedimentado</i>	19,0	18,9	17,2	20,4
<i>Rs</i>	-	-	-	-
<i>SVI (mL/g)</i>	204	248	163	180
<i>Vs (cm/min)</i>	1,3	1,3	1,7	1,7
Aluminio				
<i>Al_o (mg/L)</i>	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>Al_r (mg/L)</i>	7,8	5,8	4,5	3,7

Tabla 5.4.4. Resumen de experimentos de coagulación-floculación modificando la velocidad de agitación en coagulación.

Condiciones experimentales				
Coagulación: pH 7, 83 mg/L Al y 5 min		Floculación: 10 mg/L AS/23, pH 7, 40 rpm y 5 min		
Exptos.	CAF-9	CAF-10	CAF-11	CAF-12
V_{agitación} coagulación (rpm)	50	150	200	300
Reducción de materia orgánica				
<i>DQO_o</i> (mg/L)	1975	2297	2295	2139
<i>DQO_i</i> (mg/L)	1160	1211	1227	1202
<i>DQO_f</i> (mg/L)	1015	1161	1055	951
<i>X_{DQO}</i> (%)	48,6	49,5	54,0	55,6
<i>A_o</i> (mg/L)	4106	4022	3789	4227
<i>A_i</i> (mg/L)	1926	1873	2089	799
<i>A_f</i> (mg/L)	1294	1235	1133	676
<i>X_A</i> (%)	68,5	69,3	70,1	84,0
<i>PT_o</i> (mg/L)	323	306	278	330
<i>PT_i</i> (mg/L)	85	93	139	72
<i>PT_f</i> (mg/L)	84	84	76	79
<i>X_{PT}</i> (%)	84,0	69,9	72,7	76,9
Parámetros de sedimentabilidad				
<i>SST_i</i> (g/L)	1,26	0,99	1,14	1,11
<i>SST_f</i> (g/L)	1,29	1,10	1,15	1,18
<i>% Sedimentado</i>	10,0	12,4	15,8	19,1
<i>Rs</i>	-	-	-	-
<i>SVI</i> (mL/g)	63	68	81	72
<i>Vs</i> (cm/min)	1,9	1,9	1,9	1,3
Aluminio				
<i>Al_o</i> (mg/L)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>Al_r</i> (mg/L)	2,8	3,1	4,2	6,7

Tabla 5.4.5. Resumen de experimentos de coagulación-floculación modificando el tipo de floculante.

Condiciones experimentales				
Coagulación: pH 5, 83 mg/L Al, 300 rpm y 5 min	Floculación: dosis floculante 10 mg/L, pH 5, 40 rpm y 5 min			
Exptos.	CAF-13	CAF-14	CAF-15	CAF-16
Tipo de floculante	AM/1	CM/75	AS/10	AS/23
Reducción de materia orgánica				
<i>DQO_o</i> (mg/L)	1851	2001	2051	2139
<i>DQO_i</i> (mg/L)	1053	1129	1099	1202
<i>DQO_f</i> (mg/L)	1271	1162	1114	1151
<i>X_{DQO}</i> (%)	31,3	41,9	45,6	46,2
<i>A_o</i> (mg/L)	3784	4402	3735	4227
<i>A_i</i> (mg/L)	820	812	750	799
<i>A_f</i> (mg/L)	934	920	932	676
<i>X_A</i> (%)	75,3	79,1	75,0	84,0
<i>PT_o</i> (mg/L)	320	346	320	330
<i>PT_i</i> (mg/L)	72	75	69	72
<i>PT_f</i> (mg/L)	113	77	95	99
<i>X_{PT}</i> (%)	64,7	77,6	70,2	69,9
Parámetros de sedimentabilidad				
<i>SST_i</i> (g/L)	1,11	1,06	0,96	0,99
<i>SST_f</i> (g/L)	0,89	1,09	0,94	1,08
<i>% Sedimentado</i>	12,9	21,0	18,2	19,4
<i>Rs</i>	-	-	-	-
<i>SVI</i> (mL/g)	145	261	245	248
<i>Vs</i> (cm/min)	1,7	1,3	1,4	1,3
Aluminio				
<i>Al_o</i> (mg/L)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>Al_r</i> (mg/L)	6,7	2,7	1,1	3,2

5.4.2. EXPERIMENTOS CON AGUA IV.

En los experimentos de coagulación-floculación llevados a cabo en el Agua IV, se han mantenido constantes los siguientes parámetros:

- pH: 5.
- Dosis de coagulante: 83 mg/L de Al.
- Velocidad de agitación (coagulación): 300 rpm.
- Tiempo de mezcla (coagulación): 5 min.
- Velocidad de agitación (floculación): 40 rpm.
- Tiempo de mezcla (floculación): 5 min.

Respecto a los parámetros que se han modificado son los siguientes:

- Dosis de floculante AS/23: 1, 5, 10 y 40 mg/L.

En la Tabla 5.4.6. se resumen las series experimentales llevadas a cabo para la coagulación-floculación del Agua IV.

Tabla 5.4.6.
Resumen de experimentos de coagulación-floculación con sulfato de aluminio y polímeros orgánicos (Agua IV).

A) Variación de la dosis de floculante

Expto.	Dosis de Al (mg/L)	Dosis de floculante AS/23 (mg/L)
CAF-17	83	1
CAF-18	83	5
CAF-19	83	10
CAF-20	83	40

Tabla 5.4.7. Resumen de experimentos de coagulación-floculación modificando la dosis de floculante AS/23.

Condiciones experimentales				
Coagulación: pH 5, 300 rpm, 83 mg/L Al y 5 min		Floculación: pH 5, 40 rpm y 5 min		
Exptos.	CAF-17	CAF-18	CAF-19	CAF-20
Dosis de AS/23 (mg/L)	1	5	10	40
Reducción de materia orgánica				
<i>DQO_o (mg/L)</i>	2945	3042	3060	3117
<i>DQO_i (mg/L)</i>	1383	1537	1343	1433
<i>DQO_f (mg/L)</i>	1551	1511	1363	1396
<i>X_{DQO} (%)</i>	47,3	50,3	55,5	55,2
<i>A_o (mg/L)</i>	5555	5943	6148	5934
<i>A_i (mg/L)</i>	1320	1877	1639	1576
<i>A_f (mg/L)</i>	2330	2310	2004	1875
<i>X_A (%)</i>	58,1	61,1	67,4	68,4
<i>PT_o (mg/L)</i>	326	339	325	327
<i>PT_i (mg/L)</i>	82	103	98	68
<i>PT_f (mg/L)</i>	138	126	117	106
<i>X_{PT} (%)</i>	57,8	62,7	64,0	67,6
Parámetros de sedimentabilidad				
<i>SST_i (g/L)</i>	2,11	1,45	1,40	0,34
<i>SST_f (g/L)</i>	1,47	1,30	0,64	1,20
<i>% Sedimentado</i>	20,0	16,8	16,4	9,1
<i>Rs</i>	-	-	-	-
<i>SVI (mL/g)</i>	131	129	127	274
<i>Vs (cm/min)</i>	1,2	1,6	1,7	2,0
Aluminio				
<i>Al_o (mg/L)</i>	0,2	0,2	0,2	0,2
<i>Al_r (mg/L)</i>	6,6	5,1	4,0	3,0

5.5. OXIDACIÓN MEDIANTE REACTIVO DE FENTON.

5.5.1. CARACTERIZACIÓN DEL AGUA RESIDUAL.

Antes de proceder al tratamiento de oxidación química de las aguas residuales de la industria del corcho, se procedió a la evaluación de los parámetros contaminantes más representativos de dichas aguas. La siguiente Tabla 5.5.1. muestra los valores de cada uno de los parámetros del agua residual de partida.

Tabla 5.5.1. Características fisico-químicas del agua residual de partida (Agua IV).

Parámetro	Valor (*)
pH	4,65
DBO ₅ (mg/L)	802
DQO (mg/L)	3695
Biodegradabilidad (DBO ₅ /DQO)	0,22
PT (mg/L ác.cafeico)	489
Sólidos Totales (mg/L)	3720
A (mg/L fenol)	5610

(*) Todos los parámetros están afectados por un error de $\pm 10\%$

5.5.2. OXIDACIÓN QUÍMICA MEDIANTE REACTIVO DE FENTON.

En la presente sección se realizaron dos series de experimentos en las cuales se mantuvieron siempre constantes las siguientes variables:

- Velocidad de agitación: 500 rpm
- Volumen de reacción: 500 mL.
- Tipo de agua utilizada: agua IV

Las variables de operación modificadas fueron las siguientes:

- Concentración inicial de peróxido de hidrógeno: de 0,06 a 1 mol/L.
- Concentración inicial de sal ferrosa: de 0,001 a 0,2 mol/L.
- Adición de reactivos: de una sola vez, en dos o tres fracciones y de forma continua.
- Temperatura: de 10 a 40°C.
- pH: de 5 a 7.

Además, se realizó un experimento utilizando Cu^{2+} en lugar de Fe^{2+} para ver el efecto de este metal en comparación con el hierro. En la Tabla 5.5.2. se exponen los experimentos de reactivo de Fenton llevados a cabo sobre el agua residual tipo IV.

Tabla 5.5.2.

Resumen de experimentos de oxidación química mediante reactivo de Fenton.

A) Variación de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno

Expto.	$[\text{Fe}^{2+}]_0$ (mol/L)	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ (mol/L)	pH	T (°C)
F-1	0,020	0,06	3,2	30
F-2	0,020	0,20	3,1	30
F-3	0,020	0,60	3,2	30
F-4	0,020	1,00	3,1	30

B) Variación de la concentración inicial de sal ferrosa

Expto.	$[\text{Fe}^{2+}]_0$ (mol/L)	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ (mol/L)	pH	T (°C)
F-5	0,001	0,20	3,2	30
F-6	0,002	0,20	3,2	30
F-7	0,020	0,20	3,1	30
F-8	0,200	0,20	3,1	30

5. RESULTADOS

C) Variación de la temperatura

Expto.	[Fe ²⁺] _o (mol/L)	[H ₂ O ₂] _o (mol/L)	pH	T (°C)
F-9	0,02	0,20	3,5	10
F-10	0,02	0,20	3,2	20
F-11	0,02	0,20	3,6	40

D) Variación del pH

Expto.	[Fe ²⁺] _o (mol/L)	[H ₂ O ₂] _o (mol/L)	pH	T (°C)
F-12	0,02	0,20	5,0	25
F-13	0,02	0,20	7,0	25

E) Variación de modo de adicionar reactivos

Expto.	[Fe ²⁺] _o (mol/L)	[H ₂ O ₂] _o (mol/L)	pH	T(°C)	Modo de adición
F-14	0,02	0,20	3,1	30	En dos fracciones
F-15	0,02	0,20	3,2	30	En tres fracciones
F-16	0,02	0,20	3,5	30	Continua

F) Usando Cu²⁺ en lugar de Fe²⁺

Expto.	[Cu] _o (mol/L)	[H ₂ O ₂] _o (mol/L)	pH	T (°C)
F-17	0,02	0,20	3,5	30

En las siguientes Tablas (desde 5.5.3. hasta 5.5.19.) se detallan los resultados obtenidos en cada experiencia, indicando en cada caso la DQO resultante, los valores obtenidos para la aromaticidad y los polifenoles totales, así como para la concentración remanente de peróxido de hidrógeno.

Tabla 5.5.3. Resumen de experimentos de oxidación mediante reactivo de Fenton modificando la concentración inicial de peróxido de hidrógeno.

<i>Expto. F-1</i>				
$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,06 \text{ mol/L}$		$[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,020 \text{ mol/L}$		$\text{pH} = 3,6$
t	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	DQO	A	PT
0	2040	3748	5603	412
60	204	3277	5554	409
240	102	3162	5700	409
480	68	3148	5603	412
960	34	3220	5603	405
1500	25	3137	5506	393
2400	17	3137	5700	403
4200	17	3150	5457	389
6060	8,5	3217	5700	403
9000	8,5	3142	5457	393
10800	5,7	3137	5165	384
s	mg/L	mg/L	mg/L fenol	mg/L ác.cafeico

Tabla 5.5.4.

<i>Expto. F-2</i>				
$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,2 \text{ mol/L}$		$[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,020 \text{ mol/L}$		$\text{pH} = 3,1$
t	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	DQO	A	PT
0	6800	3702	5156	426
60	1598	2260	2267	131
161	238	2037	1712	123
282	102	2020	1342	121
750	68	2128	1128	124
1800	68	2082	1012	115
3600	34	2027	1051	114
9000	17	1985	934	115
86400	11,9	1643	778	112
s	mg/L	mg/L	mg/L fenol	mg/L ác.cafeico

5. RESULTADOS

Tabla 5.5.5.

<i>Expto. F-3</i>				
$[H_2O_2]_o = 0,60 \text{ mol/L}$		$[Fe^{2+}]_o = 0,02 \text{ mol/L}$		$pH = 3,2$
t	$[H_2O_2]$	DQO	A	PT
0	20400	3792	5117	486
60	1598	2615	2267	131
300	238	1917	1712	123
540	102	1472	1342	121
900	68	1333	1128	124
1800	68	1343	1012	115
3600	34	1382	1051	114
9000	17	1375	934	115
86400	12	1407	778	112
s	mg/L	mg/L	mg/L fenol	mg/L ác.cafeico

Tabla 5.5.6.

<i>Expto. F-4</i>				
$[H_2O_2]_o = 1,00 \text{ mol/L}$		$[Fe^{2+}]_o = 0,02 \text{ mol/L}$		$pH = 3,1$
t	$[H_2O_2]$	DQO	A	PT
0	34000	3503	5049	586
60	20740	1838	1693	60,9
300	11220	1523	1060	60,5
720	7480	1183	598	27,1
1260	4862	963	360	19,3
1740	3808	888	292	20,4
2400	1972	792	209	16,3
2940	1156	782	112	15,0
3600	578	792	131	14,7
4560	170	802	122	15,0
6000	51	775	92	14,9
9000	34	745	63	14,5
10800	17	749	58	14,0
s	mg/L	mg/L	mg/L fenol	mg/L ác.cafeico

Tabla 5.5.7. Resumen de experimentos de oxidación mediante reactivo de Fenton modificando la concentración inicial de sal ferrosa.

<i>Expto. F-5</i>				
$[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,001 \text{ mol/L}$		$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,20 \text{ mol/L}$		$\text{pH} = 3,2$
t	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	DQO	A	PT
0	6800	3570	5282	587
60	5848	2617	3084	125
240	5610	2617	2918	115
540	5270	2533	2763	108
1020	4964	2543	2665	112
1500	4998	2403	2636	106
2280	4964	2307	2597	102
3360	4760	2377	2422	88
4860	4522	2345	2305	88
6360	4148	2307	2305	83
8220	4012	2027	1946	65
9000	3842	2157	1936	68
13080	3604	2130	1732	59
86400	2482	2129	1294	49
s	mg/L	mg/L	mg/L fenol	mg/L ác.cafeico

5. RESULTADOS

Tabla 5.5.8.

<i>Expto. F-6</i>				
$[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,002 \text{ mol/L}$		$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,20 \text{ mol/L}$		$\text{pH} = 3,2$
t	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	DQO	A	PT
0	6800	3027	4591	480
60	6120	2300	2675	124
210	5440	2303	2626	121
480	5100	2273	2675	115
900	4794	2067	2354	98
1800	4284	1895	2169	96
3720	3536	1738	1800	65
9000	2278	1480	2422	47
86400	952	1270	1167	22
s	mg/L	mg/L	mg/L fenol	mg/L ác.cafeico

Tabla 5.5.9.

<i>Expto. F-7</i>				
$[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,02 \text{ mol/L}$		$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,20 \text{ mol/L}$		$\text{pH} = 3,1$
t	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	DQO	A	PT
0	6800	3702	5156	426
60	1598	2137	2267	131
161	238	1563	1712	123
282	102	1433	1342	121
750	68	1423	1128	124
1800	68	1385	1012	115
3600	34	1382	1051	114
9000	17	1337	934	115
86400	12	1482	778	112
s	mg/L	mg/L	mg/L fenol	mg/L ác.cafeico

Tabla 5.5.10.

<i>Expto. F-8</i>				
$[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,20 \text{ mol/L}$		$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,20 \text{ mol/L}$		$\text{pH} = 3,0$
t	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	DQO	A	PT
0	6800	3535	5350	498
60	918	1443	1304	115
270	476	1437	1245	111
540	476	1402	1284	114
990	578	1398	1216	108
1800	408	1437	1235	109
3600	544	1400	1255	111
9000	374	1405	1187	115
86400	306	1395	1255	115
s	mg/L	mg/L	mg/L fenol	mg/L ác.cafeico

En las siguientes Tablas (desde 5.5.11. hasta 5.5.13.) se detallan los resultados obtenidos en la experiencia en la que se modifica la temperatura, indicando en cada caso la DQO resultante, los valores obtenidos para la aromaticidad y los polifenoles totales, así como para la concentración remanente de peróxido de hidrógeno.

Los resultados pertenecientes a las experiencias en las que se modifica el pH y el modo de adicionar los reactivos se muestran en las Tablas 5.5.14. a 5.5.18., mientras que los resultados de la experiencia donde se emplea cobre en lugar de hierro vienen detallado en la Tabla 5.5.19.

Tabla 5.5.11. Resumen de experimentos de oxidación mediante reactivo de Fenton modificando la temperatura.

<i>Expto. F-9</i>				
$[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,02 \text{ mol/L}$		$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,20 \text{ mol/L}$	$\text{pH} = 3,5$	$T=10^\circ\text{C}$
t	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	DQO	A	PT
0	6800	3415	5295	415
30	5678	2265	5068	120
60	5440	2237	4874	115
300	5304	2051	4747	91
600	5202	1889	4708	87
900	2550	1880	4436	98
1200	2516	1861	4309	93
1800	4930	1796	4261	92
2400	4692	1772	4193	91
3000	4522	1716	4163	89
3600	4454	1675	4105	88
4500	4386	1664	4008	87
5400	4284	1657	3911	87
7200	4114	1588	3551	85
9000	4080	1583	3453	80
s	mg/L	mg/L	mg/L fenol	mg/L ác.cafeico

Tabla 5.5.12.

<i>Expto. F-10</i>				
$[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,02 \text{ mol/L}$		$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,20 \text{ mol/L}$	pH = 3,5	T=20°C
t	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	DQO	A	PT
0	6800	3569	4358	553
30	5202	1624	2617	218
60	4522	1592	2053	162
300	4216	1553	2004	153
600	4216	1572	1839	138
900	1326	1567	1809	137
1200	1666	1547	1741	125
1800	2924	1539	1732	123
2400	2074	1536	1644	118
3000	1462	1528	1576	114
3600	1088	1436	1518	111
4500	612	1325	1498	104
5400	476	1308	1226	88
7200	306	1228	1196	65
9000	136	1199	1187	57
s	mg/L	mg/L	mg/L fenol	mg/L ác.cafeico

Tabla 5.5.13

<i>Expto. F-11</i>				
$[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,02 \text{ mol/L}$		$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,20 \text{ mol/L}$	pH = 3,6	T=40°C
t	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	DQO	A	PT
0	6800	3317	4640	422
30	4080	2036	4328	93
60	3740	1784	3657	63
300	952	1424	3072	73
600	340	1323	2494	70
900	102	1283	2493	75
1200	51	1272	2426	115
1800	136	1225	2403	133
2400	136	1284	2396	137
3000	136	1217	2382	131
3600	170	1631	2298	148
4500	68	1305	2293	85
5400	136	1745	2244	129
7200	136	1341	2296	124
9000	102	1288	2264	117
s	mg/L	mg/L	mg/L fenol	mg/L ác.cafeico

Tabla 5.5.14 Resumen de experimentos de oxidación mediante reactivo de Fenton modificando el pH.

<i>Expto. F-12</i>				
$[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,02 \text{ mol/L}$		$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,20 \text{ mol/L}$	pH = 5,1	T=25°C
t	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	DQO	A	PT
0	6800	3475	5996	433
30	3434	1917	4854	110
60	3332	1843	4533	112
300	1700	1816	4426	108
600	1428	1715	4040	104
900	510	1645	4037	101
1200	544	1573	3998	99
1800	680	1640	3990	102
2400	204	1399	3918	83
3000	68	1779	3944	82
3600	68	1847	3912	80
4500	102	1649	3966	79
5400	102	2224	3972	78
7200	68	1787	3872	76
9000	68	1596	3852	75
s	mg/L	mg/L	mg/L fenol	mg/L ác.cafeico

Tabla 5.5.15.

<i>Expto. F-13</i>				
$[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,02 \text{ mol/L}$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,20 \text{ mol/L}$	$\text{pH} = 7,4$	$T=25^\circ\text{C}$	
t	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	DQO	A	PT
0	6800	3493	5768	454
30	3604	2356	5689	117
60	3332	2223	5211	111
300	3434	2139	4426	112
600	3162	2139	4340	97
900	1360	2125	4288	98
1200	1071	2103	4237	93
1800	2108	2085	4290	107
2400	2006	2208	4218	99
3000	1870	2159	4144	96
3600	1700	2120	4212	94
4500	1462	2084	4072	91
5400	1156	2068	4070	92
7200	850	2049	4042	92
9000	714	2040	4052	92
s	mg/L	mg/L	mg/L fenol	mg/L ác.cafeico

Tabla 5.5.16. Resumen de experimentos de oxidación mediante reactivo de Fenton modificando el modo de adicionar los reactivos.

<i>Expto. F-14</i>				
$[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,02 \text{ mol/L}$		$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,20$ mol/L	pH = 3,1	Adición= 2 fracciones (0 y 60 min)
t	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	DQO	A	PT
0	3400	3872	5935	572
60	1122	2442	5929	509
180	204	1833	5925	442
360	68	1800	5035	412
900	34	1742	4940	426
1500	17	1823	4850	404
3000	17	1752	4585	432
3600	3417	1720	4550	354
3660	1496	1697	1895	103
3900	408	1480	1755	102
4140	68	1353	1525	102
4800	51	1220	1206	99
6000	34	1238	1150	104
7200	17	1190	1175	97
9000	9	1125	1035	99
s	mg/L	mg/L	mg/L fenol	mg/L ác.cafeico

5. RESULTADOS

Tabla 5.5.17.

<i>Expto. F-15</i>					
$[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,02$		$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,20$	pH = 3,14	Adición= 3 fracciones	
mol/L		mol/L		(0, 60 y 120 min)	
t	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	DQO	A	PT	
0	2267	3428	4981	404	
60	782	3072	4990	396	
240	170	2727	4981	390	
480	68	2773	4990	389	
1080	34	2670	4961	400	
1800	17	2743	4981	398	
3000	9	2692	4971	397	
3600	2275	2300	4132	287	
3660	986	1952	2335	130	
3840	306	1602	1965	139	
4080	102	1645	1809	141	
4680	34	1662	1780	128	
5460	34	1527	1819	134	
6600	17	1492	1770	132	
7200	2284	1350	1667	103	
7260	1768	1290	1323	56	
7440	544	1297	1070	58	
7680	102	1037	856	61	
8340	68	932	632	63	
9300	34	942	613	57	
10800	17	1080	598	60	
s	mg/L	mg/L	mg/L fenol	mg/L ác.cafeico	

Tabla 5.5.18.

<i>Expto. F-16</i>				
$[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,02$ mol/L		$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,20$ mol/L	pH = 3,5	Adición= continua mediante bomba
t	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	DQO	A	PT
0	0	3703	5785	522
300	884	3383	5783	509
600	1088	3292	5664	465
900	765	3143	5599	377
1200	969	2887	5415	371
1500	1071	2729	5043	362
1800	2244	2703	4961	323
2700	2788	2607	4816	297
3600	2958	2593	4718	287
4500	2482	2152	4378	271
5400	3094	1847	3421	242
7200	1734	1652	3373	176
8100	1564	1584	3178	142
9000	1122	1493	2837	122
10800	986	1391	2708	115
s	mg/L	mg/L	mg/L fenol	mg/L ác.cafeico

Tabla 5.5.19. Resumen del experimento de oxidación mediante reactivo de Fenton usando Cu^{2+} en lugar de Fe^{2+} .

<i>Expto. F-17</i>				
$[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,02 \text{ mol/L}$		$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,20 \text{ mol/L}$	pH = 3,5	Usando Cu^{2+}
t	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	DQO	A	PT
0	6800	3024	4426	507
30	6222	2200	1381	64
60	6188	1996	1187	56
300	6086	1548	1196	57
600	6018	1136	1274	33
900	6015	1116	1313	15
1200	6005	1135	1187	51
1800	5950	980	1196	33
2400	5916	952	1226	40
3000	5984	872	1177	30
3600	5814	847	1031	55
4500	5746	800	1012	29
5400	5712	800	885	55
7200	5406	820	934	42
9000	5304	792	885	28
s	mg/L	mg/L fenol	mg/L	mg/L ác.cafeico

5.6. OXIDACIÓN MEDIANTE REACTIVO DE FENTON Y ULTRASONIDO.

Con objeto de analizar el efecto de la introducción de una sonda de ultrasonido sobre el proceso Fenton, se realizaron unas series experimentales manteniendo constante las siguientes variables:

- Volumen de reacción: 500 mL.
- Temperatura: 30°C.
- pH: 3,5
- Tipo de agua utilizada: agua IV.
- Tipo de pulso: sin pulso.
- Frecuencia del ultrasonido: 24 KHz.

Las variables de operación que se modificaron en estas series fueron las siguientes:

- Concentración inicial de peróxido de hidrógeno: de 0,2 a 0,6 mol/L.
- Concentración inicial de sal ferrosa: de 0,02 a 0,06 mol/L.
- Potencia del ultrasonido: de 45 a 450 W.

En la Tabla 5.6.1. se exponen los experimentos llevados a cabo con ultrasonido sobre el Agua IV.

Tabla 5.6.1.
Resumen de experimentos de oxidación química mediante reactivo de Fenton y ultrasonido.

5. RESULTADOS

A) Variación de la concentración inicial de reactivos

Expto.	[Fe ²⁺] ₀ (mol/L)	[H ₂ O ₂] ₀ (mol/L)	Potencia ultrasonido (W)
FU-1	0,02	0,2	225
FU-2	0,04	0,4	315
FU-3	0,06	0,6	315

B) Variación de la potencia del ultrasonido

Expto.	[Fe ²⁺] ₀ (mol/L)	[H ₂ O ₂] ₀ (mol/L)	Potencia ultrasonido (W)
FU-3	0,06	0,6	315
FU-4	0,06	0,6	45
FU-5	0,06	0,6	450

En los experimentos llevados a cabo con Fenton-ultrasonido, de manera simultanea, se realizaron en paralelo experimentos de Fenton sin ultrasonido en las mismas condiciones.

En las siguientes Tablas (desde 5.6.2. hasta 5.6.7.) se detallan los resultados obtenidos en cada experiencia, indicando los valores obtenidos para la DQO, la aromaticidad (A, mg/L fenol) y los polifenoles totales (PT, mg/L ácido cafeico), así como para la concentración remanente de peróxido de hidrógeno.

5. RESULTADOS

Tabla 5.6.2. Resumen de experimentos variando la concentración de reactivos.

Experimento FU-1				
[Fe²⁺]₀ = 0,02 mol/L	[H₂O₂]₀ = 0,20 mol/L		pH = 3,5	Sin ultrasonido
t (s)	[H₂O₂] (mg/L)	DQO (mg/L)	A (mg/L)	PT (mg/L)
0	6800	3517	9086	408
30	2584	2052	5049	113
60	2550	1904	4698	119
900	272	1248	4630	137
1800	238	1175	3035	115
2400	204	1229	7198	140
3000	170	1165	3278	108
3600	102	1328	7889	142
4500	102	1463	7870	154
5400	68	1383	8726	167
7200	65	1339	4232	161
[Fe²⁺]₀ = 0,02 mol/L	[H₂O₂]₀ = 0,20 mol/L		pH = 3,5	Potencia= 225 W
t (s)	[H₂O₂] (mg/L)	DQO (mg/L)	A (mg/L)	PT(mg/L)
0	6800	3579	9348	629
30	2380	2493	6586	335
60	2142	2572	6012	328
900	170	2363	7461	323
1800	153	2247	7125	318
2400	136	2208	6875	315
3000	102	1876	6890	313
3600	68	1788	6809	310
4500	68	1772	6802	312
5400	34	1764	6790	309
7200	32	1697	6794	305

5. RESULTADOS

Tabla 5.6.3.

Experimento FU-2				
$[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,04$ mol/L	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,40$ mol/L		pH = 3,5	Sin ultrasonido
t (s)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mg/L)	DQO (mg/L)	A (mg/L)	PT (mg/L)
0	13100	3517	9086	408
30	4584	2052	5049	113
60	4550	1904	4698	119
300	472	1248	4630	137
600	438	1175	3035	115
1200	404	1229	7198	140
1800	370	1165	3278	108
2400	302	1328	7889	142
3000	302	1463	7870	154
3600	168	1383	8726	167
4500	138	1339	9825	161
5400	134	1324	8881	409
7200	133	1413	9134	226
$[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,04$ mol/L	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,40$ mol/L		pH = 3,5	Potencia=315 W
t (s)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mg/L)	DQO (mg/L)	A (mg/L)	PT (mg/L)
0	13600	3579	9348	629
30	4380	2493	6586	335
60	4142	2572	6012	328
300	370	2363	7461	323
600	353	2247	9562	318
1200	336	2208	7938	315
1800	302	1876	8191	313
2400	168	1788	8512	310
3000	168	1772	8901	312
3600	134	1764	7743	309
4500	134	1697	8482	305

5. RESULTADOS

5400	84	1605	5068	307
7200	84	1568	8375	272

Tabla 5.6.4.

Experimento FU-3				
[Fe ²⁺] ₀ = 0,06 mol/L	[H ₂ O ₂] ₀ = 0,60 mol/L		pH = 3,5	Sin ultrasonido
t (s)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	DQO (mg/L)	A (mg/L)	PT (mg/L)
0	19800	3264	8444	605
30	4080	1799	4290	318
60	3672	1549	3395	91
300	782	1500	3288	90
600	408	1100	2578	86
1200	340	971	1751	76
1800	272	884	1916	75
2400	238	989	1440	74
3000	238	931	1391	73
3600	204	815	1469	72
4500	204	837	1479	68
5400	238	613	1420	52
7200	204	884	1372	48
[Fe ²⁺] ₀ = 0,06 mol/L	[H ₂ O ₂] ₀ = 0,60 mol/L		pH = 3,5	Potencia=315 W
t (s)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	DQO(mg/L)	A (mg/L)	PT (mg/L)
0	20400	3227	9027	397
30	4352	1349	2656	88
60	3536	1259	2335	78
300	442	735	934	72
600	408	765	944	69
1200	340	669	827	56
1800	306	733	866	57

5. RESULTADOS

2400	306	727	817	56
3000	272	657	856	51
3600	238	687	944	57
4500	204	791	982	56
5400	170	675	788	42
7200	170	829	963	48

Tabla 5.6.5. Experimentos variando la potencia de ultrasonido.

Experimento FU-4				
$[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,06$ mol/L	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,60$ mol/L		pH = 3,5	Sin ultrasonido
t (s)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mg/L)	DQO (mg/L)	A (mg/L)	PT (mg/L)
0	6800	3264	8444	605
30	4080	1799	4290	318
60	3672	1549	3395	91
300	782	1500	3288	90
600	408	1100	2578	86
1200	340	971	1751	76
1800	272	884	1916	75
2400	238	989	1440	74
3000	238	931	1391	73
3600	204	815	1469	72
4500	204	837	1479	68
5400	238	613	1420	52
7200	204	884	1372	48
Experimento FU-4				
$[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,06$ mol/L	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,60$ mol/L		pH = 3,5	Potencia=45 W
t (s)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mg/L)	DQO (mg/L)	A (mg/L)	PT (mg/L)
0	20400	3453	8171	672

5. RESULTADOS

30	9928	1703	2588	104
60	9418	1647	2344	97
300	3332	1007	1099	81
600	2652	839	428	64
1200	816	963	292	61
1800	612	744	360	60
2400	544	828	272	57
3000	442	791	253	55
3600	408	780	798	51
4500	340	837	438	44
5400	306	801	661	41
7200	306	853	866	42

Tabla 5.6.6.

Experimento FU-5				
$[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,06 \text{ mol/L}$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,60 \text{ mol/L}$		pH = 3,5	Sin ultrasonido
t (s)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mg/L)	DQO (mg/L)	A (mg/L)	PT (mg/L)
0	6800	3264	8444	605
30	4080	1799	4290	318
60	3672	1549	3395	91
300	782	1500	3288	90
600	408	1100	2578	86
1200	340	971	1751	76
1800	272	884	1916	75
2400	238	989	1440	74
3000	238	931	1391	73
3600	204	815	1469	72
4500	204	837	1479	68
5400	238	613	1420	52
7200	204	884	1372	48

5. RESULTADOS

$[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,06 \text{ mol/L}$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,60 \text{ mol/L}$		$\text{pH} = 3,5$	Potencia=450 W
t (s)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mg/L)	DQO (mg/L)	A (mg/L)	PT (mg/L)
0	20400	3509	9086	656
30	6970	1443	3424	92
60	6290	1411	3171	89
300	510	1071	1946	77
600	340	796	1342	63
1200	340	707	1362	60
1800	306	847	1304	56
2400	374	791	1323	66
3000	272	583	1372	42
3600	204	623	1323	38
4500	170	669	1323	41
5400	170	620	1342	38
7200	136	632	1274	39

5.7. COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN/ REACTIVO DE FENTON.

En este apartado se detalla la caracterización del agua residual tipo IV una vez sometida al proceso de coagulación-floculación, así como los resultados obtenidos en los experimentos de oxidación química mediante el reactivo de Fenton (aplicados a dicha agua residual después del primer tratamiento).

5.7.1. PRETRATAMIENTO DE COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN.

Se llevó a cabo la coagulación-floculación del Agua tipo IV en las condiciones óptimas de operación. En la siguiente Tabla 5.7.1. se muestran las condiciones de operación en las que se realizó dicho experimento.

Tabla 5.7.1. Condiciones de operación de la pre-etapa de coagulación – floculación.

COAGULACIÓN	FLOCULACIÓN
FeCl ₃ (43%) = 1000 mg/L	Floculante AS/23 = 10 mg/L
Velocidad agitación = 300 rpm	Velocidad de agitación = 40 rpm
Tiempo de agitación = 5 min	Tiempo de agitación = 5 min
pH=8,2	pH=8,2

Al finalizar el proceso de coagulación-floculación se caracterizó el agua resultante. En la siguiente Tabla 5.7.2. se observan los valores obtenidos para los parámetros más característicos del agua.

Tabla 5.7.2. Características del agua residual tipo IV después del tratamiento de coagulación-floculación.

Parámetro	Valor (*)
DQO, mg/L	1154
A, mg/L fenol	1634
PT, mg/L ác.cafeico	72,3
DBO ₅ , mg/L	492

(*) Todos los parámetros están afectados por un error de $\pm 10\%$

Además, se calcularon los Sólidos Totales en Suspensión, según el procedimiento descrito en el apartado 4.2.7. También se realizó el ensayo de sedimentabilidad del agua una vez coagulada-floculada. En la Tabla 5.7.3. se exponen los valores de volumen (V) y altura (h), que ocupan los sólidos en función del tiempo.

Tabla 5.7.3. Ensayo de sedimentabilidad. Valores de volumen y altura.

t (s)	V (mL)	h (cm)
0	970	32,50
15	950	31,83
30	920	30,82
45	870	29,15
60	860	28,81
75	800	26,80
90	770	25,80
105	740	24,79
120	720	24,12
135	690	23,12
150	670	22,45
165	650	21,78
180	640	21,44
195	630	21,11
210	600	20,10

5. RESULTADOS

240	570	19,10
270	540	18,09
285	520	17,42
300	510	17,09
330	500	16,75
360	480	16,08
390	460	15,41
420	450	15,08
450	440	14,74
480	420	14,07
510	415	13,90
540	400	13,40
570	390	13,07
600	380	12,73
660	370	12,40
720	360	12,06
780	350	11,73
840	340	11,39
900	330	11,06
1200	300	10,05
1500	280	9,38
1800	260	8,71
2700	230	7,71
3600	220	7,37
6960	190	6,37
Infinito	150	5,03

5.7.2. OXIDACIÓN QUÍMICA MEDIANTE REACTIVO DE FENTON DEL AGUA COAGULADA-FLOCULADA.

Después de someter las aguas al proceso de coagulación-floculación, estas se filtraron y con ellas se realizaron una serie de experimentos de oxidación química mediante reactivo de Fenton. En estas series se mantuvieron siempre constantes las siguientes variables operativas:

- Velocidad de agitación: 500 rpm
- Volumen de reacción: 500 mL.
- Tipo de agua utilizada: agua IV (con pretratamiento de coagulación-floculación).
- Temperatura: 25°C.
- pH: 3,5

Las variables de operación que se modificaron fueron las siguientes:

- Concentración inicial de peróxido de hidrógeno: de 0,11 a 0,25 mol/L,
- Concentración inicial de sal ferrosa: de 0,011 a 0,025 mol/L.

Una vez determinadas las condiciones óptimas de concentración inicial de sal ferrosa y peróxido de hidrógeno se llevaron a cabo experimentos variando la temperatura y el pH. Además, se repitieron los experimentos en los que se modificaba el pH, pero esta vez controlando su valor durante el experimento. También se realizaron una serie de experimentos para estudiar el efecto de adicionar los reactivos en dos, tres fracciones o de manera continua.

En la Tabla 5.7.4. se exponen los experimentos de reactivo de Fenton llevados a cabo sobre el agua tipo IV coagulada-floculada.

Tabla 5.7.4.

Resumen de experimentos de oxidación química mediante reactivo de Fenton.

A) Variación de la concentración inicial de reactivos manteniendo constante la relación $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 = 10$ mol/mol

Expto.	$[Fe^{2+}]_0$ (mol/L)	$[H_2O_2]_0$ (mol/L)	pH	T(°C)
CFF-F-1	0,0250	0,250	3,6	25
CFF-F-2	0,0140	0,140	3,6	25
CFF-F-3	0,0110	0,110	3,6	25
CFF-F-4	0,0035	0,035	3,6	25

B) Variación de la concentración inicial de sal ferrosa

Expto.	$[Fe^{2+}]_0$ (mol/L)	$[H_2O_2]_0$ (mol/L)	pH	T(°C)
CFF-F-5	0,0125	0,25	3,6	25
CFF-F-6	0,0050	0,25	3,6	25

C) Variación de la temperatura

Expto.	$[Fe^{2+}]_0$ (mol/L)	$[H_2O_2]_0$ (mol/L)	pH	T(°C)
CFF-F-7	0,005	0,25	3,6	35
CFF-F-8	0,005	0,25	3,6	45

5. RESULTADOS

D) Variación del pH

Expto.	[Fe ²⁺] ₀ (mol/L)	[H ₂ O ₂] ₀ (mol/L)	pH	T(°C)
CFF-F-9	0,005	0,25	5,1	25
CFF-F-10	0,005	0,25	7,0	25

E) Variación del pH controlando su valor a lo largo del experimento

Expto.	[Fe ²⁺] ₀ (mol/L)	[H ₂ O ₂] ₀ (mol/L)	pH	T(°C)
CFF-F-11	0,005	0,25	5,1	25
CFF-F-12	0,005	0,25	7,0	25

F) Variación del modo de adicionar reactivos

Expto.	[Fe ²⁺] ₀ (mol/L)	[H ₂ O ₂] ₀ (mol/L)	pH	T(°C)	Adición
CFF-F-13	0,005	0,25	3,5	25	2 fracciones
CFF-F-14	0,005	0,25	3,5	25	3 fracciones
CFF-F-15	0,005	0,25	3,5	25	Continua

En las siguientes Tablas (desde 5.7.5. hasta 5.7.19.) se detallan los resultados obtenidos en cada experiencia, indicando en cada caso la DQO resultante, los valores obtenidos para la aromaticidad (A) y los polifenoles totales (PT), así como para la concentración remanente de peróxido de hidrógeno.

Tabla 5.7.5. Resumen de experimentos de oxidación mediante reactivo de Fenton variando la concentración de reactivos.

Experimento CFF-F-1				
[Fe²⁺]₀= 0,0250 mol/L [H₂O₂]₀= 0,250 mol/L pH= 3,6 T= 25°C				
t (s)	[H₂O₂] (mol/L)	DQO (mg/L)	A (mg/L fenol)	PT (mg/L ác.cafeico)
0	0,250	1344	1644	74,0
30	0,181	1110	738	10,5
60	0,170	1001	697	10,5
120	0,157	793	573	8,0
300	0,104	620	400	6,2
600	0,049	584	270	6,1
900	0,025	535	239	6,0
1200	0,015	537	218	5,3
1800	0,009	540	175	5,0
2700	0,008	540	165	4,6
3600	0,005	542	154	4,8
4500	0,003	546	135	4,6
5400	0,002	546	121	3,4
9000	0,002	551	111	3,4

5. RESULTADOS

Tabla 5.7.6.

Experimento CFF-F-2					
[Fe²⁺]_o = 0,0140 mol/L		[H₂O₂]_o = 0,140 mol/L		pH = 3,6	T = 25°C
t (s)	[H₂O₂] (mol/L)	DQO (mg/L)	A (mg/L fenol)	PT (mg/L ác.cafeico)	
0	0,140	1127	1577	68,0	
30	0,115	1097	743	13,0	
60	0,109	1087	725	10,2	
120	0,104	928	631	9,5	
300	0,085	780	483	10,4	
600	0,067	652	330	9,1	
900	0,043	627	308	8,7	
1200	0,032	601	290	8,7	
1800	0,017	553	265	7,9	
2700	0,009	550	264	8,3	
3600	0,008	529	272	8,1	
4500	0,007	536	271	7,9	
5400	0,007	535	269	7,3	
9000	0,007	537	269	7,3	

5. RESULTADOS

Tabla 5.7.7.

Experimento CFF-F-3					
$[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,0110 \text{ mol/L}$		$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,110 \text{ mol/L}$		$\text{pH} = 3,6$	$T = 25^\circ\text{C}$
t (s)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mol/L)	DQO (mg/L)	A (mg/L fenol)	PT (mg/L ác.cafeico)	
0	0,110	1176	1576	71,6	
30	0,095	1110	921	8,6	
60	0,087	1018	894	7,0	
120	0,074	972	881	6,1	
300	0,068	909	734	5,0	
600	0,044	844	626	4,5	
900	0,031	767	600	4,1	
1200	0,023	731	498	4,1	
1800	0,014	659	502	4,0	
2700	0,010	636	503	4,0	
3600	0,008	632	470	4,0	
4500	0,008	639	476	3,9	
5400	0,008	624	426	3,9	
9000	0,008	615	397	3,9	

5. RESULTADOS

Tabla 5.7.8.

Experimento CFF-F-4					
[Fe²⁺]₀= 0,0035 mol/L		[H₂O₂]₀= 0,035 mol/L		pH= 3,6	T= 25°C
t (s)	[H₂O₂] (mol/L)	DQO (mg/L)	A (mg/L fenol)	PT (mg/L ác.cafeico)	
0	0,035	1097	1592	69,0	
30	0,028	995	1417	28,4	
60	0,027	1035	1261	22,6	
120	0,026	1014	1260	19,4	
300	0,023	991	1149	19,6	
600	0,018	952	1016	17,7	
900	0,014	873	978	17,3	
1200	0,012	814	920	17,3	
1800	0,009	790	801	17,3	
2700	0,006	776	805	17,1	
3600	0,003	752	809	15,6	
4500	0,003	744	788	14,6	
5400	0,003	747	715	14,5	
9000	0,003	747	686	14,1	

Tabla 5.7.9. Resumen de experimentos de oxidación mediante reactivo de Fenton variando la concentración de sal ferrosa.

Experimento CFF-F-5					
[Fe²⁺]_o= 0,0125 mol/L		[H₂O₂]_o= 0,25 mol/L		pH= 3,6	T= 25°C
t (s)	[H₂O₂] (mol/L)	DQO (mg/L)	A (mg/L fenol)	PT (mg/L ác.cafeico)	
0	0,250	1279	1577	67,4	
30	0,193	645	252	9,5	
60	0,184	540	241	9,5	
120	0,163	533	194	7,3	
300	0,109	418	149	5,7	
600	0,055	289	133	5,6	
900	0,035	259	119	5,4	
1200	0,019	227	111	4,2	
1800	0,011	174	89	4,2	
2700	0,009	171	72	4,8	
3600	0,006	147	72	4,6	
4500	0,005	124	80	4,3	
5400	0,004	121	75	3,1	
9000	0,004	96	75	5,4	

5. RESULTADOS

Tabla 5.7.10.

Experimento CFF-F-6				
[Fe²⁺]_o= 0,005 mol/L		[H₂O₂]_o= 0,25 mol/L		T= 25°C
t (s)	[H₂O₂] (mol/L)	DQO (mg/L)	A (mg/L fenol)	PT (mg/L ác.cafeico)
0	0,250	1117	1611	70,1
30	0,227	707	884	10,8
60	0,227	679	878	10,3
120	0,224	666	794	6,5
300	0,202	585	575	6,5
600	0,184	539	450	5,1
900	0,153	519	366	4,5
1200	0,138	446	320	4,5
1500	0,125	449	249	4,6
1800	0,105	381	251	4,5
2400	0,082	327	221	3,9
3000	0,069	302	221	3,7
3600	0,05	295	156	3,5
4500	0,034	281	140	3,2
5400	0,022	270	147	2,6
6300	0,015	262	112	2,4
7200	0,009	237	141	2,4
9000	0,004	243	106	2,4

Tabla 5.7.11. Resumen de experimentos de oxidación mediante reactivo de Fenton variando la temperatura.

Experimento CFF-F-7				
[Fe ²⁺] ₀ = 0,005 mol/L		[H ₂ O ₂] ₀ = 0,25 mol/L	pH= 3,6	T= 35°C
t (s)	[H ₂ O ₂] (mol/L)	DQO (mg/L)	A (mg/L fenol)	PT (mg/L ác.cafeico)
0	0,250	1204	1498	77,0
30	0,183	1036	1033	24,0
60	0,177	967	1005	23,8
120	0,170	960	1032	19,8
300	0,168	949	1025	17,9
600	0,160	953	852	13,0
900	0,143	864	544	9,0
1200	0,124	744	517	9,0
1500	0,121	721	504	8,4
1800	0,110	714	478	7,5
2400	0,096	660	379	7,5
3000	0,085	655	386	7,1
3600	0,071	640	310	6,7
4500	0,060	617	296	6,5
5400	0,050	620	274	6,7
6300	0,050	613	274	6,9
7200	0,048	530	235	7,1
9000	0,045	452	202	7,3

5. RESULTADOS

Tabla 5.7.12.

Experimento CFF-F-8					
[Fe²⁺]₀= 0,005 mol/L		[H₂O₂]₀= 0,25 mol/L		pH= 3,6	T= 45°C
t (s)	[H₂O₂] (mol/L)	DQO (mg/L)	A (mg/L fenol)	PT (mg/L ác.cafeico)	
0	0,250	1084	1622	65,5	
30	0,185	781	489	13,9	
60	0,185	662	521	14,7	
120	0,170	624	348	11,9	
300	0,125	508	233	10,2	
600	0,075	407	148	8,0	
900	0,050	367	140	7,6	
1200	0,045	351	142	7,6	
1500	0,035	323	94	7,8	
1800	0,025	321	50	6,6	
2400	0,014	292	43	6,0	
3000	0,009	291	34	6,2	
3600	0,003	293	33	6,6	
4200	0,001	294	28	6,6	

Tabla 5.7.13. Resumen de experimentos de oxidación mediante reactivo de Fenton variando el pH.

Experimento CFF-F-9					
[Fe²⁺]_o = 0,005 mol/L		[H₂O₂]_o = 0,25 mol/L		pH = 5,1	T = 25°C
t (s)	[H₂O₂] (mol/L)	DQO (mg/L)	A (mg/L fenol)	PT (mg/L ác.cafeico)	
0	0,250	1200	1555	65,6	
30	0,194	988	1060	15,8	
60	0,183	860	994	15,5	
120	0,178	866	978	16,7	
300	0,177	858	982	13,8	
600	0,175	857	896	13,5	
900	0,173	832	885	12,7	
1200	0,174	814	770	12,5	
1500	0,169	768	763	11,3	
1800	0,169	777	788	11,0	
2400	0,167	779	709	10,7	
3000	0,163	794	609	9,5	
3600	0,160	800	598	9,3	
4500	0,155	803	584	9,1	
5400	0,143	805	547	8,1	
6300	0,142	805	543	7,6	
7200	0,141	800	528	5,9	
9000	0,135	806	518	5,8	

5. RESULTADOS

Tabla 5.7.14.

Experimento CFF-F-10					
[Fe²⁺]_o= 0,005 mol/L		[H₂O₂]_o= 0,25 mol/L		pH= 7,0	T= 25°C
t (s)	[H₂O₂] (mol/L)	DQO (mg/L)	A (mg/L fenol)	PT (mg/L ác.cafeico)	
0	0,250	1155	1537	63,7	
30	0,164	1053	1242	15,6	
60	0,156	1044	1388	16,1	
120	0,150	1028	1374	15,6	
300	0,143	1010	1374	14,6	
600	0,129	1006	1328	14,5	
900	0,128	1053	1291	14,8	
1200	0,126	1019	1311	14,6	
1500	0,125	1019	1199	13,8	
1800	0,123	1021	1196	14,0	
2400	0,115	1028	1179	13,2	
3000	0,106	961	1122	13,2	
3600	0,100	959	1059	12,7	
4500	0,094	959	939	12,5	
5400	0,085	957	924	12,3	
6300	0,078	959	904	9,5	
7200	0,070	961	890	9,9	
9000	0,062	959	848	10,4	

Tabla 5.7.15. Resumen de experimentos de oxidación mediante reactivo de Fenton variando el pH y controlando su valor a lo largo del experimento.

Experimento CFF-F-11				
[Fe²⁺]₀= 0,005 mol/L [H₂O₂]₀= 0,25 mol/L pH control= 5,1 T= 25°C				
t (s)	[H₂O₂] (mol/L)	DQO (mg/L)	A (mg/L fenol)	PT (mg/L ác.cafeico)
0	0,250	1095	1623	71,3
30	0,235	1056	993	17,0
60	0,215	1020	892	15,6
300	0,211	1009	620	12,7
600	0,176	994	606	12,5
900	0,087	989	589	12,1
1200	0,085	982	547	10,6
1800	0,169	966	475	9,9
2400	0,162	957	456	9,5
3000	0,156	953	436	9,2
3600	0,144	949	428	9,2
4500	0,136	890	421	8,9
5400	0,131	879	395	8,8

5. RESULTADOS

Tabla 5.7.16.

Experimento CFF-F-12				
[Fe²⁺]₀= 0,005 mol/L [H₂O₂]₀= 0,25 mol/L pH control= 7,0 T= 25°C				
t (s)	[H₂O₂] (mol/L)	DQO (mg/L)	A (mg/L fenol)	PT (mg/L ác.cafeico)
0	0,250	1210	1567	64,1
30	0,210	1145	850	21,4
60	0,198	1121	847	20,0
300	0,194	1111	811	16,5
600	0,191	1075	759	13,8
900	0,094	1071	741	13,7
1200	0,091	1058	696	13,6
1800	0,179	1052	663	13,5
2400	0,176	1050	649	13,5
3000	0,174	1051	605	13,5
3600	0,172	1047	603	13,4
4500	0,169	1043	570	13,3
5400	0,167	1022	561	13,3

Tabla 5.7.17. Resumen de experimentos de oxidación mediante reactivo de Fenton variando el modo de adicionar los reactivos.

Experimento CFF-F-13				
[Fe²⁺]₀= 0,005 mol/L [H₂O₂]₀= 0,25 mol/L pH= 3,5 T= 25°C Adición=2 fracc.				
t (s)	[H₂O₂] (mol/L)	DQO (mg/L)	A (mg/L fenol)	PT (mg/L ác.cafeico)
0	0,135	1150	1539	68,4
30	0,132	647	540	9,3
60	0,127	612	452	9,1
300	0,111	531	308	6,2
600	0,099	484	242	5,3
900	0,039	389	215	4,3
1200	0,035	362	190	4,9
1800	0,051	355	175	4,6
2700	0,128	345	170	4,7
2820	0,112	330	166	4,0
3000	0,096	329	148	3,7
3300	0,082	329	141	3,6
3600	0,067	353	135	3,6
4200	0,052	326	130	3,2
4800	0,043	314	121	2,9
5400	0,032	308	119	2,7

5. RESULTADOS

Tabla 5.7.18.

Experimento CFF-F-14				
[Fe²⁺]₀= 0,005 mol/L [H₂O₂]₀= 0,25 mol/L pH= 3,5 T= 25°C Adición=3 fracc.				
t (s)	[H₂O₂] (mol/L)	DQO (mg/L)	A (mg/L fenol)	PT (mg/L ác.cafeico)
0	0,085	1177	1539	68,4
30	0,088	870	661	11,5
60	0,075	795	520	10,6
300	0,059	780	418	9,1
600	0,047	719	323	5,9
900	0,020	721	304	5,3
1200	0,018	607	252	4,8
1800	0,083	554	203	4,5
2700	0,075	532	197	3,8
2820	0,070	530	189	3,5
3000	0,062	529	186	3,3
3300	0,055	475	182	3,2
3600	0,086	436	185	2,9
3720	0,071	422	175	3,0
3900	0,067	421	167	3,3
4200	0,057	418	163	3,1
4800	0,053	417	160	3,1
5400	0,045	383	160	3,1

Tabla 5.7.19.

Experimento CFF-F-15				
[Fe ²⁺] _o = 0,005 mol/L [H ₂ O ₂] _o = 0,25 mol/L pH= 3,5 T= 25°C Adición=continua				
t (s)	[H ₂ O ₂] (mol/L)	DQO (mg/L)	A (mg/L fenol)	PT (mg/L ác.cafeico)
0	0,270	1033	1653	63,8
300	0,026	911	1540	63,3
600	0,028	826	1173	46,2
900	0,018	756	961	34,1
1200	0,019	684	816	18,0
1500	0,023	616	613	14,1
1800	0,059	603	558	10,9
2700	0,079	487	438	7,3
3600	0,090	395	322	5,9
4500	0,095	399	293	5,3
5400	0,108	289	243	5,0
7200	0,115	273	243	4,4

5.8. OXIDACIÓN MEDIANTE OZONO.

En este apartado se exponen con detalle los resultados obtenidos en la experimentación correspondiente a la ozonización de las aguas residuales procedentes de la industria del corcho, llevando a cabo el análisis de las muestras tomadas del reactor a intervalos regulares de tiempo. Este análisis incluye la medida de DQO, aromaticidad y polifenoles totales. Se han realizado experimentos para el estudio de la ozonización de las aguas de cocido procedentes de la industria del corcho, modificando las variables de operación de acuerdo con los siguientes valores:

- Presión parcial de ozono a la entrada del reactor: 0,45, 3,47 y 4,97 kPa.
- pH: 5 y 7.
- $[DQO]_0$: 800, 1000, 2000 y 3200 mg/L.

En todos los experimentos se mantuvieron constantes las siguientes condiciones:

- Temperatura: 20°C.
- Caudal de gas alimentado: 100 L/h.
- Volumen de reacción: 750 mL.

En la Tabla 5.8.1. se resumen todas la series experimentales llevadas a cabo, con sus correspondientes variables de operación.

Tabla 5.8.1. Resumen de los experimentos de oxidación química mediante ozono.

- A) Variación de la concentración de la materia orgánica presente en el agua residual.

5. RESULTADOS

Expto.	[DQO] _o (mg/L)	pH	P O _{3e} (kPa)
O-1	800	5	4,97
O-2	1000	5	4,97
O-3	2000	5	4,97
O-4	3200	5	4,97

B) Variación de la presión parcial de ozono a la entrada del reactor.

Expto.	[DQO] _o (mg/L)	pH	P O _{3e} (kPa)
O-4	3200	5	4,97
O-5	3200	5	3,47
O-6	3200	5	0,45

C) Variación del pH.

Expto.	[DQO] _o (mg/L)	pH	P O _{3e} (kPa)
O-4	3200	5	4,97
O-7	3200	7	4,97

En las Tablas 5.8.2. a 5.8.8. se detallan los resultados obtenidos en cada experiencia, indicando en cada caso la DQO resultante, los valores obtenidos para la aromaticidad y los polifenoles totales, así como las conversiones alcanzadas en cada parámetro analizado.

Tabla 5.8.2. Resumen de experimentos de ozono modificando la cantidad de materia orgánica presente en el agua residual.

Experimento O-1								
[DQO] _o = 800 mg/L			pH= 5		PO _{3e} = 4,97 kPa			
t (min)	O _{3e} (%)	O _{3s} (%)	DQO (mg/L)	X _{DQO} (%)	A (mg/L)	X _A (%)	PT (mg/L)	X _{PT} (%)
0	4,1		773	0	1877	0	118,9	0
15		3,2	632	18,2	328	82,5	44,6	62,5
30			525	32,1	255	86,4	37,5	68,4
45	4,3	3,3	501	35,2	219	88,3	33,9	71,4
60	5,1	3,4	312	59,6	216	88,5	30,3	74,6
90		3,6	259	66,4	175	90,7	24,5	79,4
120	4,7	3,7	226	70,8	170	90,9	17,5	85,2

Tabla 5.8.3.

Experimento O-2								
[DQO] _o = 1000 mg/L			pH= 5		PO _{3e} = 4,97 kPa			
t (min)	O _{3e} (%)	O _{3s} (%)	DQO (mg/L)	X _{DQO} (%)	A (mg/L)	X _A (%)	PT (mg/L)	X _{PT} (%)
0	4,0		1062	0	2612	0	171,1	0
15		2,5	686	11,3	455	75,8	58,3	66,0
30	5,1	2,6	567	26,7	323	82,8	53,4	68,9
45		2,5	558	27,8	287	84,7	43,0	74,9
60	4,8	2,7	446	42,3	282	85,0	38,3	77,7
90		3,2	418	45,9	231	87,7	25,6	85,1
120	4,9	3,5	298	61,4	207	89,0	17,4	89,9
150		3,4	290	62,5	160	91,5	16,0	90,1
180	4,8	3,6	266	65,6	151	92,0	15,2	91,1

5. RESULTADOS

Tabla 5.8.4.

Experimento O-3								
[DQO]_o= 2000 mg/L			pH= 5			PO_{3e}= 4,97 kPa		
t (min)	O_{3e} (%)	O_{3s} (%)	DQO (mg/L)	X_{DQO} (%)	A (mg/L)	X_A (%)	PT (mg/L)	X_{PT} (%)
0	5,1		1793	0	5195	0	265,3	0
15		2,6	1505	16,1	1427	72,5	86,1	67,5
30	5,6	3,2	1186	33,8	1007	80,6	77,6	70,8
45		3,4	1091	39,2	800	84,6	67,3	74,6
60	5,7	3,4	1040	42,0	747	85,6	51,7	80,5
90		3,6	921	48,6	562	89,2	49,4	81,4
120	5,3	3,7	615	65,7	540	89,6	29,8	88,8
150		3,9	609	66,0	311	94,0	19,2	92,8
180	5,1	3,9	500	72,1	255	95,1	13,7	94,8

Tabla 5.8.5.

Experimento O-4								
[DQO]_o= 3200 mg/L			pH= 5			PO_{3e}= 4,97 kPa		
t (min)	O_{3e} (%)	O_{3s} (%)	DQO (mg/L)	X_{DQO} (%)	A (mg/L)	X_A (%)	PT (mg/L)	X_{PT} (%)
0	4,7		3453	0	7014	0	415,5	0
15		0,9	3079	21,0	4567	34,9	141,2	66,0
30	5,8	1,1	2394	33,0	2014	61,3	107,1	72,2
45		1,1	1996	46,1	1775	68,7	153,9	73,0
60	6,3	1,3	1547	55,2	1776	75,0	115,4	74,2
90		1,4	1310	62,8	1087	84,5	152,7	79,2
120	6,3	1,5	1238	67,2	844	88,0	66,9	83,9
150		1,6	949	72,5	562	92,0	64,7	84,4
180	6,2	1,8	852	75,3	503	92,8	58,7	85,9

Tabla 5.8.6. Resumen de experimentos de ozono modificando la presión parcial de ozono a la entrada del reactor.

Experimento O-5								
[DQO] ₀ = 3200 mg/L			pH= 5			PO _{3e} = 3,47 kPa		
t (min)	O _{3e} (%)	O _{3s} (%)	DQO (mg/L)	X _{DQO} (%)	A (mg/L)	X _A (%)	PT (mg/L)	X _{PT} (%)
0	3,2		3297	0	5875	0	289,4	0
15		1,7	2472	18,0	3631	31,9	166,9	42,3
30	3,6	2,1	2420	26,6	3178	45,9	139,3	51,9
45		2,4	2238	32,1	2810	52,2	133,3	53,9
60	3,0	2,2	2037	38,2	2447	58,4	122,4	57,7
90		2,6	1912	42,0	1725	70,6	112,2	61,2
120	3,4	2,7	1765	46,5	1557	75,8	107,3	65,9
150		2,7	1704	48,3	1307	78,4	101,8	67,8
180	3,8	2,7	1631	50,5	1266	78,5	91,8	68,3

Tabla 5.8.7.

Experimento O-6								
[DQO] ₀ = 3200 mg/L			pH= 5			PO _{3e} = 0,45 kPa		
t (min)	O _{3e} (%)	O _{3s} (%)	DQO (mg/L)	X _{DQO} (%)	A (mg/L)	X _A (%)	PT (mg/L)	X _{PT} (%)
0	0,4		3588	0	7373	0	324,1	0
15		0,1	3483	2,9	5875	20,3	305,1	10,8
30	0,4	0,1	3385	5,7	4961	32,7	270,8	23,4
45		0,2	3295	8,2	4796	43,0	199,2	38,5
60	0,4	0,3	3134	12,6	4008	51,6	165,7	48,9
90		0,3	2817	21,5	2549	65,4	124,3	54,7
120	0,5	0,3	2732	23,8	1970	73,3	103,5	61,2
150		0,3	2644	26,3	1727	76,6	97,8	62,9
180	0,5	0,4	2594	27,7	1663	77,4	92,4	64,6

5. RESULTADOS

Tabla 5.8.8. Resumen de experimentos de oxidación química con ozono modificando el pH.

Experimento O-7								
[DQO]₀ = 3200 mg/L			pH = 7			PO_{3e} = 4,97 kPa		
t (min)	O_{3e} (%)	O_{3s} (%)	DQO (mg/L)	X_{DQO} (%)	A (mg/L)	X_A (%)	PT (mg/L)	X_{PT} (%)
0	5,1		3435	0	5875	0	359,2	0
15		1,9	3227	6,1	3633	38,2	113,5	68,4
30	5,0	2,0	2066	39,8	2517	57,2	102,9	71,4
45		2,8	2013	41,4	1802	69,3	96,3	73,2
60	4,8	2,9	1831	46,7	1503	74,4	85,0	76,3
90		3,0	1759	48,8	883	85,0	78,5	78,1
120	5,2	2,9	1586	53,8	725	87,7	72,5	79,8
150		2,9	1228	64,2	567	90,4	65,1	81,9
180	5,5	2,8	1132	67,0	501	91,5	62,3	82,7

5.9. OZONO/COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN.

Se han realizado experimentos combinados de ozonización y coagulación-floculación sobre las aguas residuales de la industria corchera, modificando las siguientes variables de operación:

- Presión de ozono en la corriente de entrada al reactor: 0,96, 3,34 y 4,97 KPa.
- Coagulante: FeCl_3 y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

En todos los ensayos se mantuvieron constantes las siguientes condiciones de operación:

➤ **Condiciones de ozonización:**

- Caudal total de gas alimentado al reactor: 100 L/h
- Volumen de reacción: 500 mL
- Tiempo de ozonización: 1 hora
- Temperatura: 40°C
- pH: 6

➤ **Condiciones de coagulación:**

- Volumen de reacción: 1 L
- Dosis de coagulante: 1000 mg/L
- Velocidad de agitación: 300 rpm
- Tiempo de mezcla: 5 minutos
- pH: 8
- Temperatura: 20°C

➤ **Condiciones de floculación:**

- Volumen de reacción: 1 L
- Floculante: Flocudex AS/23
- Dosis de floculante: 10 mg/L

- Velocidad de agitación: 40 rpm
- Tiempo de mezcla: 5 minuto
- Temperatura: 20°C

En la Tabla 5.9.1 se muestran las condiciones de operación de los ensayos combinados de ozonización y coagulación-floculación.

Tabla 5.9.1. Condiciones de operación en los ensayos combinados de ozonización y coagulación-floculación.

Expto.	PO _{3e} kPa	Coagulante
O-CFF-1	0,96	FeCl ₃
O-CAF-2	0,96	Al ₂ (SO ₄) ₃
O-CFF-3	3,34	FeCl ₃
O-CAF-4	3,34	Al ₂ (SO ₄) ₃
O-CFF-5	4,97	FeCl ₃
O-CAF-6	4,97	Al ₂ (SO ₄) ₃

A continuación en las Tablas 5.9.2. a 5.9.4. se detallan los resultados obtenidos en cada uno de los ensayos realizados, especificándose los valores de DQO inicial (antes de la ozonización), DQO final (después de ozonización) y DQO después de la ozonización-coagulación/floculación (DQO_c); aromaticidad inicial (antes de la ozonización), aromaticidad final (después de ozonización) y después de ozonización-coagulación/floculación (A_c); polifenoles totales iniciales (antes de la ozonización), polifenoles totales finales (después de ozonización) y polifenoles totales después de ozonización-coagulación/floculación (PT_c); Sólidos en Suspensión Totales (SST), Índice Volumétrico de Sólidos (SVI), razón de sedimentabilidad (Rs, V₁₅/V₃₀), Velocidad de sedimentación (Vs) y porcentaje sedimentado.

Tabla 5.9.2.

Exptos. O-CFF-1 y O-CAF-2			
Ozonización	PO _{3e} = 0,96 kPa	pH = 6	T = 40°C
Parámetro	Inicial	Final	
DQO (mg/L)	3435	2680	
A (mg/L)	8327	2943	
PT (mg/L)	534,7	129,8	
Experimento Ozono-CF			
Experimento Ozono-CF	O-CFF-1	O-CAF-2	
Dosis de coagulante (1000 mg/L)	FeCl ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃	
DQO _c (mg/L)	1443	1819	
A _c (mg/L)	793	1386	
PT _c (mg/L)	41,6	60	
SST (g/L)	2,68	1,75	
SVI (mL/g)	90,5	85,1	
Rs	1,09	1,14	
Vs (cm/min)	15,7	8,97	
% Sedimentado	77,9	88,3	

Tabla 5.9.3.

Exptos. O-CFF-3 y O-CAF-4			
Ozonización	PO _{3e} = 3,34 kPa	pH = 6	T = 40°C
Parámetro	Inicial	Final	
DQO (mg/L)	3191	1915	
A (mg/L)	7889	961	
PT (mg/L)	590,2	139,2	
Experimento Ozono-CF			
Experimento Ozono-CF	O-CFF-3	O-CAF-4	
Dosis de coagulante (1000 mg/L)	FeCl ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃	
DQO _c (mg/L)	877	1239	
A _c (mg/L)	345	428	
PT _c (mg/L)	39,4	53,7	
SST (g/L)	2,96	2,10	
SVI (mL/g)	51,8	54,7	
Rs	1,07	1,05	
Vs (cm/min)	40,9	40,2	
% Sedimentado	88,8	91	

Tabla 5.9.4.

Exptos. O-CFF-5 y O-CAF-6			
Ozonización	PO _{3e} = 4,97 kPa	pH = 6	T = 40°C
Parámetro	Inicial	Final	
DQO (mg/L)	2943	1847	
A (mg/L)	7247	849	
PT (mg/L)	549,4	140,6	
Experimento Ozono-CF			
Dosis de coagulante (1000 mg/L)	O-CFF-5	O-CAF-6	
	FeCl ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃	
DQO _c (mg/L)	894	1171	
A _c (mg/L)	382	433	
PT _c (mg/L)	32,7	53,9	
SST (g/L)	3,07	2,50	
SVI (mL/g)	44,1	29,5	
Rs	1,08	1,14	
Vs (cm/min)	71,1	46,4	
% Sedimentado	89,6	93,3	

5.10. COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN/OZONO.

Los experimentos de coagulación-floculación se han llevado a cabo en las condiciones óptimas de operación mostradas en la Tabla 5.10.1. y sobre el agua residual procedente de la industria corchera.

Tabla 5.10.1. Condiciones de operación de los ensayos de coagulación-floculación.

	Coagulación	Floculación
Reactivo	FeCl ₃	Flocudex AS/23
Dosis de reactivo (mg/L)	1000	10
Velocidad de agitación (rpm)	250	40
Tiempo de mezcla (min)	5	5
pH	8	8

Al finalizar los experimentos de coagulación-floculación, se caracterizó el agua resultante, para determinar su depuración frente a la de partida. En la Tabla 5.10.2 se recogen los valores obtenidos para los parámetros más característicos del agua antes y después de aplicarles los tratamientos de coagulación-floculación.

Tabla 5.10.2. Caracterización del agua antes y después del tratamiento de coagulación-floculación.

Parámetro	Valor inicial	Valor final	% Reducción
DQO (mg/L)	3255	1368	58
A (mg/L)	5885	961	84
PT (mg/L)	417	67	84
SST (g/L)*	-	2,7	-

* Antes del ensayo de sedimentabilidad

Después de los ensayos de coagulación-floculación se realizó el ensayo de sedimentabilidad del agua resultante. Con los valores de la altura de la interfase del líquido claro-suspensión en función del tiempo y el volumen que ocupan los sólidos en función del tiempo, se determinan los parámetros de sedimentabilidad más característicos, como son el Índice Volumétrico de Lodos (SVI) expresado en mL/g, la razón de sedimentabilidad (Rs) 15/30, la Velocidad de sedimentación (Vs) en cm/min y el porcentaje sedimentado. En la Tabla 5.10.3 se detallan los valores obtenidos de los parámetros de sedimentabilidad anteriormente mencionados del agua después del tratamiento de coagulación-floculación.

Tabla 5.10.3. Parámetros de sedimentabilidad del agua después del tratamiento de coagulación-floculación.

Parámetro	Valor
SVI (mL/g)	82,3
Rs	1,10
Vs (cm/min)	4,68
% Sedimentado	79,4

A continuación se expone con detalle los resultados obtenidos en la experimentación correspondiente a la ozonización de las aguas residuales procedentes de la industria corchera tras el tratamiento previo de coagulación-floculación, llevando a cabo el análisis de las muestras tomadas del reactor a intervalos regulares de tiempo. Este análisis incluye la medida de DQO, aromaticidad y polifenoles totales, siguiendo los métodos de análisis descritos en el Capítulo 4.

Se han realizado ensayos modificando las variables de operación de acuerdo con los siguientes valores:

- Presión parcial de ozono en fase gas (kPa): 0,01, 0,08, 0,23 y 0,96.
- pH: 4, 6, 8 y 10.

- Temperatura (°C): 20, 30 y 40.
- Adición de peróxido de hidrógeno (mol/L): 0,01 y 0,1.

En todos los ensayos se mantuvieron constantes las siguientes condiciones:

- Caudal total de gas alimentado: 100 L/h
- Volumen de reacción: 500 mL
- Tiempo de ozonización: 3 horas

En la Tabla 5.10.4 se resumen todas las series experimentales llevadas a cabo, con sus correspondientes variables de operación.

Tabla 5.10.4. Condiciones experimentales de ozonización en los ensayos combinados de coagulación-floculación/ozono.

A) Variación de la presión parcial de ozono a la entrada del reactor

Expto.	PO _{3e} (kPa)	pH	T (°C)	[H ₂ O ₂] (mol/L)
CFF-O-1	0,01	6	20	0
CFF-O-2	0,08	6	20	0
CFF-O-3	0,23	6	20	0
CFF-O-4	0,96	6	20	0

B) Variación del pH

Expto.	PO _{3e} (kPa)	pH	T (°C)	[H ₂ O ₂] (mol/L)
CFF-O-5	0,96	4	20	0
CFF-O-6	0,96	8	20	0
CFF-O-7	0,96	10	20	0

5. RESULTADOS

C) Variación de la temperatura de reacción

Expto.	PO _{3e} (kPa)	pH	T (°C)	[H ₂ O ₂] (mol/L)
CFF-O-8	0,96	6	30	0
CFF-O-9	0,96	6	40	0

D) Adición de peróxido de hidrógeno

Expto.	PO _{3e} (kPa)	pH	T (°C)	[H ₂ O ₂] (mol/L)
CFF-O-10	0,96	6	40	0,01
CFF-O-11	0,96	6	40	0,10

A continuación en las siguientes tablas se detallan los resultados obtenidos en cada una de las experiencias, especificándose los porcentajes de ozono a la entrada (O_{3e}) y salida (O_{3s}) del reactor, DQO, polifenoles totales (PT) y aromaticidad (A), en función del tiempo de reacción.

Tabla 5.10.5. Resumen de experimentos de coagulación-floculación/ozono variando la presión de ozono a la entrada del reactor.

<i>Experimento CFF-O-1</i>					
PO _{3e} = 0,01 kPa		pH = 6		T = 20°C	
				[H ₂ O ₂] _o = 0 mol/L	
t (min)	O _{3e} (%)	O _{3s} (%)	DQO (mg/L)	PT (mg/L)	A (mg/L)
0	1,17·10 ⁻²	0	1178	69,8	1094
15		5,10·10 ⁻⁴	1129	67,3	1089
30		8,01·10 ⁻⁴	1099	59,8	1080
45		2,40·10 ⁻³	1092	56,5	1072
60		3,60·10 ⁻³	1080	50,4	1070
90		5,77·10 ⁻³	1057	47,1	1058
120		6,93·10 ⁻³	1035	40,8	1041
150		8,65·10 ⁻³	1026	38,6	1031
180	1,08·10 ⁻²	9,37·10 ⁻³	1026	37,5	1024

5. RESULTADOS

Tabla 5.10.6.

<i>Experimento CFF-O-2</i>					
$PO_{3e} = 0,08 \text{ kPa}$		$pH = 6$	$T = 20^{\circ}\text{C}$		$[H_2O_2]_0 = 0 \text{ mol/L}$
t (min)	$O_{3e} (\%)$	$O_{3s} (\%)$	DQO (mg/L)	PT(mg/L)	A(mg/L)
0	$7,45 \cdot 10^{-2}$	0	1044	64,9	919
15		$3,60 \cdot 10^{-2}$	1015	40,8	775
30		$5,59 \cdot 10^{-2}$	971	36,6	704
45		$5,77 \cdot 10^{-2}$	947	34,8	673
60		$6,01 \cdot 10^{-2}$	938	34,3	653
90		$6,01 \cdot 10^{-2}$	903	33,7	608
120		$6,25 \cdot 10^{-2}$	852	32,9	556
150		$6,49 \cdot 10^{-2}$	803	31,7	532
180	$7,93 \cdot 10^{-2}$	$6,73 \cdot 10^{-2}$	793	30,6	505

Tabla 5.10.7.

<i>Experimento CFF-O-3</i>					
$PO_{3e} = 0,23 \text{ kPa}$		$pH = 6$	$T = 20^{\circ}\text{C}$		$[H_2O_2]_0 = 0 \text{ mol/L}$
t (min)	$O_{3e} (\%)$	$O_{3s} (\%)$	DQO (mg/L)	PT(mg/L)	A(mg/L)
0	$2,13 \cdot 10^{-1}$	0	1540	64,9	1102
15		$1,30 \cdot 10^{-1}$	1429	37,8	874
30		$1,44 \cdot 10^{-1}$	1355	36,6	700
45		$1,55 \cdot 10^{-1}$	1304	34,8	619
60		$1,66 \cdot 10^{-1}$	1269	34,3	509
90		$1,69 \cdot 10^{-1}$	1213	33,7	404
120		$1,80 \cdot 10^{-1}$	1162	32,9	319
150		$1,84 \cdot 10^{-1}$	1106	31,7	277
180	$2,49 \cdot 10^{-1}$	$1,87 \cdot 10^{-1}$	1082	30,6	250

Tabla 5.10.8.

<i>Experimento CFF-O-4</i>							
$PO_{3e} = 0,96 \text{ kPa}$		$pH = 6$		$T = 20^{\circ}\text{C}$		$[H_2O_2]_0 = 0 \text{ mol/L}$	
t (min)	O_{3e} (%)	O_{3s} (%)	DQO (mg/L)	PT(mg/L)	A(mg/L)		
0	$9,30 \cdot 10^{-1}$	0	978	64,9	1127		
15		$4,97 \cdot 10^{-1}$	875	37,8	605		
30		$5,91 \cdot 10^{-1}$	773	27,6	422		
45		$7,14 \cdot 10^{-1}$	703	26,5	339		
60		$7,57 \cdot 10^{-1}$	660	26,0	318		
90		$8,36 \cdot 10^{-1}$	620	25,2	294		
120		$8,94 \cdot 10^{-1}$	601	24,8	272		
150	$9,73 \cdot 10^{-1}$	$9,01 \cdot 10^{-1}$	596	24,4	253		

Tabla 5.10.9. Resumen de experimentos de coagulación-floculación/ozono variando el pH.

<i>Experimento CFF-O-5</i>							
$PO_{3e} = 0,96 \text{ kPa}$		$pH = 4$		$T = 20^{\circ}\text{C}$		$[H_2O_2]_0 = 0 \text{ mol/L}$	
t (min)	O_{3e} (%)	O_{3s} (%)	DQO (mg/L)	PT(mg/L)	A(mg/L)		
0	$8,22 \cdot 10^{-1}$	0	1053	49,7	850		
15		$6,78 \cdot 10^{-1}$	976	38,2	459		
30		$6,92 \cdot 10^{-1}$	887	36,7	340		
45		$6,99 \cdot 10^{-1}$	846	36,5	266		
60		$7,06 \cdot 10^{-1}$	779	36,9	227		
90		$7,93 \cdot 10^{-1}$	694	36,2	177		
120		$8,00 \cdot 10^{-1}$	683	36,6	167		
150		$8,07 \cdot 10^{-1}$	673	36,6	159		
180	1,00	$8,22 \cdot 10^{-1}$	660	36,2	157		

5. RESULTADOS

Tabla 5.10.10.

<i>Experimento CFF-O-6</i>					
$PO_{3e} = 0,96 \text{ kPa}$		$pH = 8$		$T = 20^{\circ}\text{C}$	
$[H_2O_2]_0 = 0 \text{ mol/L}$					
t (min)	$O_{3e} (\%)$	$O_{3s} (\%)$	DQO (mg/L)	PT(mg/L)	A(mg/L)
0	$7,71 \cdot 10^{-1}$	0	1169	67,1	1065
15		$6,27 \cdot 10^{-1}$	1007	43,4	503
30		$6,63 \cdot 10^{-1}$	938	38,0	316
45		$6,85 \cdot 10^{-1}$	875	37,7	214
60		$7,14 \cdot 10^{-1}$	803	37,4	182
90		$7,93 \cdot 10^{-1}$	715	37,1	151
120		$8,14 \cdot 10^{-1}$	687	37,0	141
150		$8,43 \cdot 10^{-1}$	657	36,0	136
180	$8,94 \cdot 10^{-1}$	$8,51 \cdot 10^{-1}$	638	35,6	131

Tabla 5.10.11.

<i>Experimento CFF-O-7</i>					
$PO_{3e} = 0,96 \text{ kPa}$		$pH = 10$		$T = 20^{\circ}\text{C}$	
$[H_2O_2]_0 = 0 \text{ mol/L}$					
t (min)	$O_{3e} (\%)$	$O_{3s} (\%)$	DQO (mg/L)	PT(mg/L)	A(mg/L)
0	$9,01 \cdot 10^{-1}$	0	1070	54,3	1049
15		$6,63 \cdot 10^{-1}$	893	37,7	451
30		$7,28 \cdot 10^{-1}$	793	32,0	289
45		$7,64 \cdot 10^{-1}$	742	31,6	212
60		$7,86 \cdot 10^{-1}$	689	31,3	175
90		$8,14 \cdot 10^{-1}$	610	30,9	135
120		$8,43 \cdot 10^{-1}$	566	30,7	127
150		$8,51 \cdot 10^{-1}$	551	30,6	125
180	$8,94 \cdot 10^{-1}$	$8,58 \cdot 10^{-1}$	502	30,5	120

Tabla 5.10.12. Resumen de experimentos de coagulación-floculación/ozono variando la temperatura.

<i>Experimento CFF-O-8</i>					
$PO_{3e} = 0,96 \text{ kPa}$		$pH = 6$	$T = 30^{\circ}\text{C}$		$[H_2O_2]_0 = 0 \text{ mol/L}$
t (min)	$O_{3e} (\%)$	$O_{3s} (\%)$	DQO (mg/L)	PT(mg/L)	A(mg/L)
0	$7,99 \cdot 10^{-1}$	0	1053	69,8	1054
15		$6,34 \cdot 10^{-1}$	917	28,9	499
30		$7,16 \cdot 10^{-1}$	814	27,2	310
45		$7,23 \cdot 10^{-1}$	729	26,0	225
60		$7,30 \cdot 10^{-1}$	677	25,0	183
90		$7,83 \cdot 10^{-1}$	607	23,6	157
120		$8,50 \cdot 10^{-1}$	536	22,7	138
150		$9,17 \cdot 10^{-1}$	484	21,0	133
180	$9,69 \cdot 10^{-1}$	$9,24 \cdot 10^{-1}$	467	20,4	130

Tabla 5.10.13.

<i>Experimento CFF-O-9</i>					
$PO_{3e} = 0,96 \text{ kPa}$		$pH = 6$	$T = 40^{\circ}\text{C}$		$[H_2O_2]_0 = 0 \text{ mol/L}$
t (min)	$O_{3e} (\%)$	$O_{3s} (\%)$	DQO (mg/L)	PT(mg/L)	A(mg/L)
0	$9,93 \cdot 10^{-1}$	0	1075	60,7	1021
15		$6,54 \cdot 10^{-1}$	871	23,0	456
30		$7,47 \cdot 10^{-1}$	770	20,6	263
45		$7,55 \cdot 10^{-1}$	675	20,2	198
60		$8,39 \cdot 10^{-1}$	587	19,1	165
90		$8,70 \cdot 10^{-1}$	484	17,5	146
120		$9,01 \cdot 10^{-1}$	413	16,0	144
150		$9,09 \cdot 10^{-1}$	362	14,9	142
180	1,00	$9,16 \cdot 10^{-1}$	333	14,7	136

Tabla 5.10.14. Resumen de experimentos de coagulación-floculación/ozono adicionando peróxido de hidrógeno.

<i>Experimento CFF-O-10</i>					
$PO_{3e} = 0,96 \text{ kPa}$		$pH = 6$	$T = 40^{\circ}\text{C}$		$[H_2O_2]_o = 0,01 \text{ mol/L}$
t (min)	$O_{3e} (\%)$	$O_{3s} (\%)$	DQO (mg/L)	PT(mg/L)	A(mg/L)
0	$8,70 \cdot 10^{-1}$	0	1056	64,1	1284
15		$3,23 \cdot 10^{-1}$	580	13,6	263
30		$5,85 \cdot 10^{-1}$	521	8,3	219
45		$6,21 \cdot 10^{-1}$	471	8,0	181
60		$6,53 \cdot 10^{-1}$	451	6,1	168
90		$6,89 \cdot 10^{-1}$	383	7,7	134
120		$7,24 \cdot 10^{-1}$	359	6,9	125
150		$7,53 \cdot 10^{-1}$	295	5,4	85
180	$9,02 \cdot 10^{-1}$	$8,47 \cdot 10^{-1}$	255	4,4	82

Tabla 5.10.15.

<i>Experimento CFF-O-11</i>					
$PO_{3e} = 0,96 \text{ kPa}$		$pH = 6$	$T = 40^{\circ}\text{C}$		$[H_2O_2]_o = 0,1 \text{ mol/L}$
t (min)	$O_{3e} (\%)$	$O_{3s} (\%)$	DQO (mg/L)	PT(mg/L)	A(mg/L)
0	$8,66 \cdot 10^{-1}$	0	1088	66,7	967
15		$6,31 \cdot 10^{-1}$	710	10,0	215
30		$6,54 \cdot 10^{-1}$	642	5,6	165
45		$6,70 \cdot 10^{-1}$	555	3,6	145
60		$6,96 \cdot 10^{-1}$	518	3,5	128
90		$7,06 \cdot 10^{-1}$	467	4,3	121
120		$7,60 \cdot 10^{-1}$	393	3,3	79
150		$7,85 \cdot 10^{-1}$	330	3,4	80
180	1,19	$8,15 \cdot 10^{-1}$	280	3,3	62

5.11. COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN/CARBÓN ACTIVO.

En este apartado, se muestra en primer lugar la caracterización del agua inicial procedente de la industria corchera. En un segundo bloque se muestran los resultados obtenidos en los experimentos de coagulación-floculación aplicados al agua inicial. Y para terminar, en un tercer bloque quedan reflejados los resultados obtenidos en los experimentos de adsorción con carbón activo sobre las aguas resultantes del proceso de coagulación-floculación.

5.11.1. CARACTERIZACIÓN DEL AGUA RESIDUAL DE PARTIDA.

Antes de la aplicación de cada uno de los tratamientos de depuración seleccionados, es necesario realizar una evaluación de la carga contaminante contenida en el agua procedente de la industria corchera. Se hace un análisis exhaustivo de parámetros que informan del grado de contaminación, para poder así cuantificar cuál ha sido la efectividad de los tratamientos de depuración realizados. En la Tabla 5.11.1. se muestran los valores de los parámetros analizados para el agua residual de partida:

Tabla 5.11.1. Características físico-químicas del agua residual de partida.

Parámetro	Agua de partida
pH	5,49
Sólidos totales, mg/L	4000
A, mg/L	8731
PT, mg/L	567
DQO, mg/L	3242
DBO ₅ , mg/L	1376

5.11.2. CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVO.

El conocimiento de la composición global, superficial, estructural y morfológica del carbón activo es esencial para su posterior utilización. La determinación de estas propiedades se llevó a cabo mediante experimentos de adsorción de N_2 a una temperatura de 77 K. El área superficial S_{BET} se determinó mediante la ecuación de BET (Gregg y Sing, 1982), asumiendo que la molécula de N_2 ocupa un área de $0,162 \text{ nm}^2$. El volumen de microporos (V_{mi}) y el volumen total (V_T) se estimó a presiones relativas de 0,1 y 0,95 respectivamente. El volumen de mesoporos (V_{me}) se determinó como la diferencia de los dos valores anteriores. Por último, el área superficial externa se obtiene usando el método de Boer-Sing (De Boer y col., 1993). Para el carbón activo utilizado en estos experimentos (Panreac granulado nº 1), los datos obtenidos de la bibliografía (Sabio y col., 2005) son mostrados en la Tabla 5.11.2.

Tabla 5.11.2. Parámetros de caracterización del carbón activo.

$V_{mi}, \text{ cm}^3/\text{g}$	0,3587
$V_{me}, \text{ cm}^3/\text{g}$	0,1093
$S_{BET}, \text{ m}^2/\text{g}$	800
$S_{EXT}, \text{ m}^2/\text{g}$	24

5.11.3. EXPERIMENTOS DE COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN.

Se realizaron los experimentos de coagulación-floculación en las condiciones óptimas de operación determinadas en un trabajo anterior (Sánchez Lavado, 2003). Estas condiciones se indican en la tabla siguiente:

Tabla 5.11.3. Condiciones de operación en los experimentos de coagulación-floculación.

COAGULACIÓN	FLOCULACIÓN
1000 mg/L Fe Cl ₃ (43%)	5 mg/L floculante Flocudex AS/23 (5%)
Velocidad de agitación: 200 rpm	Velocidad de agitación: 60 rpm
Tiempo: 5 min.	Tiempo: 15 min.

Para cuantificar la depuración conseguida al aplicar este tratamiento con respecto al agua de partida, se realizó una nueva caracterización que se muestra a continuación:

Tabla 5.11.4. Características físico-químicas del agua tras el tratamiento de coagulación-floculación.

Parámetro	Agua tratada después de CF
A, mg/L	1288
PT, mg/L	67,6
DQO, mg/L	1212
DBO ₅ , mg/L	682
SST*, g/L	2,8

*La determinación de los Sólidos Totales en Suspensión se realiza con 25 mL del agua procedente del ensayo de coagulación-floculación, y se procede como se explicó en el Capítulo 4.

Tras este tratamiento de coagulación-floculación se realizó el ensayo de sedimentabilidad. En la Tabla 5.11.5 se muestran los datos de volumen (mL) y altura (cm) que ocupan los sólidos en función del tiempo.

Tabla 5.11.5. Ensayo de sedimentabilidad. Valores de volumen y altura.

t (s)	V (mL)	h (cm)
0	1000	33,5
45	999	33,5
60	995	33,3
90	990	33,2
120	990	33,2
180	990	33,2
240	980	32,8
360	970	32,5
480	960	32,2
600	950	31,8
840	930	31,2
1080	910	30,5
1320	890	29,8
1560	860	28,8
1800	830	27,8
2280	730	24,5
2700	660	22,1
3000	610	20,4
3180	590	19,8
3360	570	19,1
3540	550	18,4
3720	530	17,8
3900	520	17,4
4080	510	17,1
4260	490	16,4
4440	480	16,1
4620	470	15,7
4800	460	15,4
5100	440	14,7
5400	430	14,4

5700	410	13,7
6000	400	13,4
6300	390	13,1
6900	385	12,9
7200	383	12,8
24 h	260	8,7

5.11.4. EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN CON CARBÓN ACTIVO.

Tras el tratamiento de coagulación-floculación, y una vez que se ha filtrado el agua, se procedió a la realización de los experimentos de adsorción con carbón activo. Estos experimentos se dividen en dos apartados: aquellos realizados en un baño termostatzado con agitación, con control de la temperatura y velocidad de agitación (equilibrio), y experimentos llevados a cabo en un tanque agitado (cinética).

En la Tabla 5.11.6 se resumen todas las series experimentales llevadas a cabo, con sus correspondientes variables de operación.

Tabla 5.11.6. Condiciones experimentales de adsorción con carbón activo en los ensayos combinados de coagulación-floculación/carbón activo.

A) Variación de la temperatura (equilibrio)

Expto.	N (rpm)	pH	T (°C)	Masa C (g)
CFF-C-1	120	7	20	0,25-5
CFF-C-2	120	7	40	0,25-5
CFF-C-3	120	7	60	0,25-5

B) Variación del pH (equilibrio)

Expto.	N (rpm)	pH	T (°C)	Masa C (g)
CFF-C-4	120	5-8	20	2,01

C) Variación de la velocidad de agitación (cinética)

Expto.	N (rpm)	pH	T (°C)	Masa C (g)
CFF-C-5	60	7	20	10
CFF-C-6	150	7	20	10
CFF-C-7	300	7	20	10

D) Variación de la masa de carbón activo (cinética)

Expto.	N (rpm)	pH	T (°C)	Masa C (g)
CFF-C-8	60	7	20	5
CFF-C-5	60	7	20	10
CFF-C-9	60	7	20	15

➤ **EQUILIBRIO**

Estos experimentos se llevaron a cabo variando las condiciones de operación, masa de carbón activo, temperatura y pH, para estudiar la influencia de estas variables sobre los parámetros contaminantes. En las tablas (5.11.7. a 5.11.10.) que se muestran a continuación se observan los resultados obtenidos en cada una de las experiencias.

En un primer bloque se presentan los resultados obtenidos en cada uno de los tres experimentos realizados a temperatura y pH constantes y con diferente masa de carbón activo. Se muestran los resultados conseguidos en aromaticidad, polifenoles totales y DQO.

5. RESULTADOS

Tabla 5.11.7. Resultados obtenidos en el experimento CFF-C-1.

T = 20 °C	pH = 7	N = 120 rpm	
Masa de C activo(g)	A (mg/L)	PT (mg/L)	DQO (mg/L)
0	1287	67,6	1212
0,248	1086	57,5	1108
0,490	1008	49,3	1047
1,016	826	41,6	938
2,034	494	25,3	756
2,999	392	22,7	698
4,093	320	20,4	658
4,997	270	20,2	600

Tabla 5.11.8. Resultados obtenidos en el experimento CFF-C-2.

T = 40 °C	pH = 7	N = 120 rpm	
Masa de C activo(g)	A (mg/L)	PT (mg/L)	DQO (mg/L)
0	1288	67,5	1200
0,2653	1033	54,1	1090
0,5066	916	41,4	960
1,0607	695	32,2	824
2,0024	344	17,7	660
3,0253	177	15,0	610
4,0901	138	13,3	515
5,0482	130	12,9	497

Tabla 5.11.9. Resultados obtenidos en el experimento CFF-C-3.

T = 60 °C	pH = 7	N = 120 rpm	
Masa de C activo(g)	A (mg/L)	PT (mg/L)	DQO (mg/L)
0	1286	66,4	1189
0,2453	1111	57,4	945
0,5073	745	35,0	844
1,0190	568	24,2	759
2,0165	278	10,4	506
3,0016	173	8,4	432
4,0550	89	6,2	334
5,0147	78	5,7	279

Un segundo bloque corresponde a experimentos realizados en iguales condiciones de temperatura (20 °C) y masa de carbón activo (2 gramos), y con variación de pH.

Tabla 5.11.10. Resultados obtenidos en el experimento CFF-C-4.

T = 20 °C	Masa C (g) = 2,01	N = 120 rpm	
pH	A (mg/L)	PT(mg/L)	DQO (mg/L)
5,1	471	17,9	400
6,0	514	17,1	407
7,3	488	16,4	460
8,2	490	14,7	396

➤ **CINÉTICA**

Se han realizado dos series diferentes de tres experiencias cada una para el estudio de la cinética de adsorción. En la primera de ellas se varía la

5. RESULTADOS

velocidad de agitación, mientras que en la segunda serie se modifica la masa de carbón activo.

- ✓ Serie 1: Se llevaron a cabo tres experimentos con una masa de carbón activo de 10 gramos a tres velocidades de agitación diferentes. Los resultados se muestran en las siguientes tablas.

Tabla 5.11.11. Resultados obtenidos en el experimento CFF-C-5 (60 rpm)

t (min)	A (mg/L)	PT (mg/L)	DQO (mg/L)
0	1228	64,8	1144
60	1134	59,4	1009
120	977	54,6	976
240	916	49,6	908
420	829	45,2	823
1320	675	31,0	737
1440	663	30,9	728
1500	660	28,3	689
1680	636	27,3	680
1860	589	24,0	649
2640	586	23,9	600
2820	578	24,1	599

5. RESULTADOS

Tabla 5.11.12. Resultados obtenidos en el experimento CFF-C-6 (150 rpm)

t (min)	A (mg/L)	PT (mg/L)	DQO (mg/L)
0	1280	60,2	1196
60	1076	55,8	1167
120	1045	54,3	1157
300	934	44,9	1139
480	893	40,4	1072
1320	709	34,8	1018
1500	691	32,4	993
1680	663	29,3	971
1860	661	27,5	921
2760	645	26,6	895
2820	640	26,6	826
2880	638	26,5	740

Tabla 5.11.13. Resultados obtenidos en el experimento CFF-C-7 (300 rpm)

t (min)	A (mg/L)	PT(mg/L)	DQO (mg/L)
0	1228	62,0	1144
60	1134	50,1	1009
120	977	44,6	976
300	876	40,0	908
480	829	33,3	823
1320	660	29,2	727
1500	640	27,0	718
1680	625	26,3	669
1860	595	25,8	644
2760	589	24,6	619
2820	586	24,5	595
2880	578	24,2	590

5. RESULTADOS

- ✓ Serie 2: otra serie de experimentos se realizó variando la masa de carbón activo. manteniendo una velocidad de agitación constante (60 rpm)

Tabla 5.11.14. Resultados obtenidos en el experimento CFF-C-8 (5g)

t (min)	A (mg/L)	PT(mg/L)	DQO (mg/L)
0	1440	69,1	1275
60	1391	66,5	1237
120	1354	61,2	1228
240	1315	61,1	1193
420	1282	57,2	1115
1320	1247	53,9	975
1440	1233	50,7	962
1500	1228	49,8	961
1680	1208	48,5	915
1860	1182	47,0	856
2640	1158	38,4	699
2820	1150	38,0	692

5. RESULTADOS

Tabla 5.11.15. Resultados obtenidos en el experimento CFF-C-5 (10g)

t (min)	A (mg/L)	PT (mg/L)	DQO (mg/L)
0	1228	64,8	1144
60	1134	59,4	1009
120	977	54,6	976
240	916	49,6	908
420	829	45,2	823
1320	675	31,0	737
1440	663	30,9	728
1500	660	28,3	689
1680	636	27,3	680
1860	589	24,0	649
2640	586	23,9	600
2820	578	24,1	599

Tabla 5.11.16. Resultados obtenidos en el experimento CFF-C-9 (15g)

t (min)	A (mg/L)	PT(mg/L)	DQO (mg/L)
0	1228	55,8	1204
60	1138	53,1	1079
120	965	48,2	1033
240	881	42,4	913
420	718	32,4	775
1320	519	24,7	612
1440	489	22,3	601
1500	428	21,7	596
1680	422	20,2	560
1860	430	20,0	552
2640	440	19,4	495
2820	438	19,0	490

5.11.5. FACTOR DE CORRECCIÓN DE LA MASA DE CARBÓN ACTIVO.

La realización de los diferentes experimentos se ha llevado a cabo con un carbón activo lavado. Debido a que este carbón puede tener un cierto porcentaje de humedad como consecuencia del método utilizado, en la realización de los diferentes cálculos hay que multiplicar la masa de carbón por un factor de corrección. Para la obtención del factor de corrección se pesa una masa de carbón activo de dos gramos, se deja secar en la estufa durante 24 horas, y se pesa de nuevo para obtener el grado de humedad que contiene en ese momento el carbón activo utilizado. Dependiendo del momento en el que se realiza cada experimento el porcentaje de humedad del carbón activo puede variar. Por ejemplo, para el caso del experimento CFF-C-1:

$$P_1 = 2,0732\text{g.}$$

$$P_2 = 0,6347\text{g.}$$

$$\% \text{ Humedad} = (2,0732 - 0,6347) / 2,0732 = 0,694$$

$$\text{Factor de corrección} = 1 - 0,694 = 0,306$$

Tabla 5.11.17. Factores de corrección para la masa del carbón activo.

Expto.	Factor de corrección
CFF-C-1	0,306
CFF-C-2	0,307
CFF-C-3	0,307
CFF-C-4	0,306
CFF-C-5	0,323
CFF-C-6	0,323
CFF-C-7	0,307
CFF-C-8	0,307
CFF-C-9	0,323

5.12. OXIDACIÓN CON REACTIVO DE FENTON-CARBÓN ACTIVO.

Antes de la aplicación de cada uno de los tratamientos de depuración seleccionados, se realiza un análisis de la carga contaminante contenida en el agua procedente de la industria corchera, para poder así cuantificar cuál ha sido la efectividad de los tratamientos de depuración realizados. En la tabla siguiente (Tabla 5.12.1.) se muestran los valores de los parámetros analizados para el agua residual de partida.

Tabla 5.12.1. Características físico-químicas del agua residual de partida.

Parámetro	Agua de partida
pH	4,87
A, mg/L	8356
PT, mg/L	626
DQO, mg/L	3156

El agua de partida es de similar carga contaminante a la utilizada en el punto 5.11. donde se puede encontrar un análisis más exhaustivo de esta agua. Respecto a la caracterización del carbón activo, se realiza de la misma forma que la comentada en el apartado anterior.

5.12.1. EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN MEDIANTE REACTIVO DE FENTON.

Se realizaron los experimentos de oxidación mediante reactivo de Fenton en las condiciones óptimas de operación determinadas en estudios previos. Estas condiciones son las siguientes:

- Velocidad de agitación: 500 rpm
- Volumen de reacción: 500 mL.
- Temperatura: 25°C.
- pH: 3,5
- Concentración inicial de peróxido de hidrógeno: de 0,1 mol/L.
- Concentración inicial de sal ferrosa: de 0,01 mol/L.

Para cuantificar la depuración conseguida al aplicar este tratamiento con respecto al agua de partida, se realizó una nueva caracterización que se muestra a continuación:

Tabla 5.12.2. Características físico-químicas del agua tras el tratamiento de oxidación mediante reactivo de Fenton.

Parámetro	Agua tratada después del tratamiento con reactivo de Fenton
A, mg/L	346
PT, mg/L	18,7
DQO, mg/L	495
pH	7,3

5.12.2. EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN CON CARBÓN ACTIVO.

Tras el tratamiento de oxidación química, y una vez que se ha filtrado el agua, se procedió a la realización de los experimentos de adsorción con carbón activo. Antes se ajustó el pH a 8 del agua resultante mediante hidróxido cálcico. Se realizaron dos bloques de experimentos: equilibrio y cinética. Los experimentos de equilibrio, como se comentaron en el apartado 6.11. se llevaron a cabo en un baño termostatizado con agitación, con control de la temperatura y velocidad de agitación, mientras que los experimentos de cinética se llevaron a cabo en un tanque agitado.

5. RESULTADOS

En la Tabla 5.12.3. se resumen todas las series experimentales llevadas a cabo, con sus correspondientes variables de operación.

Tabla 5.12.3. Condiciones experimentales de adsorción con carbón activo en los ensayos combinados reactivo de Fenton/carbón activo.

A) Variación de la temperatura (equilibrio)

Expto.	N (rpm)	pH	T (°C)	Masa C (g)
F-C-1	90	7	20	0,25-5
F-C-2	90	7	40	0,25-5
F-C-3	90	7	60	0,25-5

B) Variación del pH (equilibrio)

Expto.	N (rpm)	pH	T (°C)	Masa C (g)
F-C-4	90	4-9	20	2,03

C) Variación de la velocidad de agitación (cinética)

Expto.	N (rpm)	pH	T (°C)	Masa C (g)
F-C-5	150	7	20	10
F-C-6	300	7	20	10
F-C-7	500	7	20	10

D) Variación de la masa de carbón activo (cinética)

Expto.	N (rpm)	pH	T (°C)	Masa C (g)
F-C-8	150	7	20	5
F-C-5	150	7	20	10
F-C-9	150	7	20	15

➤ **EQUILIBRIO**

Estos experimentos se llevaron a cabo variando las condiciones de operación, masa de carbón activo, temperatura y pH, para estudiar la influencia de estas variables sobre los parámetros contaminantes. En un primer bloque (Tablas 5.12.4. a 5.12.6.) se presentan los resultados obtenidos en los experimentos realizados a distintas temperaturas (20, 40 y 60°C) y pH constante (7), y con diferente masa de carbón activo.

Tabla 5.12.4. Resultados obtenidos en el experimento F-C-1.

T = 20 °C	pH = 7	N = 90 rpm	
Masa de C activo(g)	A (mg/L)	PT (mg/L)	DQO (mg/L)
0	158	16,2	283
0,5064	114	9,5	218
1,0073	96	5,8	145
2,0034	54	4,9	114
3,0185	36	3,0	89
4,0044	25	2,5	77
5,0118	20	2,2	70

Tabla 5.12.5. Resultados obtenidos en el experimento F-C-2.

T = 40 °C	pH = 7	N = 90 rpm	
Masa de C activo(g)	A (mg/L)	PT (mg/L)	DQO (mg/L)
0	156	16,5	279
0,5044	74	6,5	178
1,0040	49	3,6	146
2,0118	27	2,1	117
3,0006	18	1,9	91
4,0021	15	1,5	89
5,0103	9	1,3	87

Tabla 5.12.6. Resultados obtenidos en el experimento F-C-3.

T = 60 °C	pH = 7	N = 90 rpm	
Masa de C activo(g)	A (mg/L)	PT (mg/L)	DQO (mg/L)
0	218	12,1	448
0,5196	110	7,4	397
1,0328	51	5,1	300
2,0138	35	3,5	282
3,0286	24	2,7	265
4,0203	19	1,8	253
5,0356	15	1,6	250

Un segundo bloque (Tabla 5.12.7.) corresponde a experimentos realizados en iguales condiciones de temperatura (20 °C) y masa de carbón activo (2 gramos), y con variación de pH.

Tabla 5.12.7. Resultados obtenidos en el experimento F-C-4.

T = 20 °C	Masa C (g) = 2,03	N = 90 rpm	
pH	A (mg/L)	PT(mg/L)	DQO (mg/L)
4	53	3,3	181
5	45	2,7	105
6	42	2,0	86
7	37	1,9	74
8	54	2,4	65
9	126	4,0	88

➤ **CINÉTICA**

Se han realizado dos series diferentes de tres experiencias cada una para el estudio de la cinética de adsorción. En la primera de ellas se mantiene constante la masa de carbón activo y se varía la velocidad de agitación; en la segunda serie se modifica la masa de carbón activo manteniendo constante la velocidad de agitación.

- ✓ Serie 1: Se llevaron a cabo tres experimentos con una masa de carbón activo de 10 gramos a tres velocidades de agitación diferentes. Los resultados se muestran en las siguientes tablas.

Tabla 5.12.8. Resultados obtenidos en el experimento F-C-5 (150 rpm)

t (min)	A (mg/L)	PT (mg/L)	DQO (mg/L)
0	334	21,6	487
30	326	13,9	449
60	316	13,1	415
120	265	11,8	408
180	267	11,6	402
240	260	11,2	400
360	250	10,2	375
420	244	10,1	353
480	240	9,6	343
540	233	8,8	307
1440	231	7,6	264
2880	230	7,2	247

5. RESULTADOS

Tabla 5.12.9. Resultados obtenidos en el experimento F-C-6 (300 rpm)

t (min)	A (mg/L)	PT (mg/L)	DQO (mg/L)
0	354	18,8	521
30	298	16,3	463
60	294	15,3	454
120	284	11,7	432
180	252	10,8	396
240	230	10,2	373
360	214	9,2	336
420	190	8,8	307
480	182	8,4	293
540	175	7,8	275
1440	171	6,1	235
2880	155	5,7	182

Tabla 5.12.10. Resultados obtenidos en el experimento F-C-7 (500 rpm)

t (min)	A (mg/L)	PT(mg/L)	DQO (mg/L)
0	376	19,4	531
30	282	16,3	402
60	257	12,0	387
120	237	11,3	379
180	219	9,4	350
240	206	8,6	340
360	177	7,4	301
420	165	7,0	278
480	166	6,8	267
540	154	6,4	245
1440	145	5,7	202
2880	134	5,2	137

5. RESULTADOS

- ✓ Serie 2: otra serie de experimentos se realizó variando la masa de carbón activo. manteniendo una velocidad de agitación constante (150 rpm)

Tabla 5.12.11. Resultados obtenidos en el experimento F-C-8 (5g)

t (min)	A (mg/L)	PT(mg/L)	DQO (mg/L)
0	387	15,5	485
30	379	13,7	455
60	351	13,5	448
120	340	12,7	445
180	330	12,2	444
240	326	11,8	434
360	296	11,6	406
420	280	11,4	394
480	271	11,3	382
540	260	10,6	347
1440	255	9,6	306
2880	249	8,3	295

Tabla 5.12.12. Resultados obtenidos en el experimento F-C-5 (10g)

t (min)	A (mg/L)	PT (mg/L)	DQO (mg/L)
0	334	21,6	487
30	326	13,9	449
60	316	13,1	415
120	265	11,8	408
180	267	11,6	402
240	260	11,2	400
360	250	10,2	375
420	244	10,1	353
480	240	9,6	343
540	233	8,8	307
1440	231	7,6	264
2880	230	7,2	247

Tabla 5.12.13. Resultados obtenidos en el experimento F-C-9 (15g)

t (min)	A (mg/L)	PT(mg/L)	DQO (mg/L)
0	290	15,5	455
30	280	12,2	340
60	229	11,0	323
120	160	10,8	305
180	156	10,1	283
240	155	9,0	278
360	145	8,3	253
420	131	7,9	231
480	126	7,8	224
540	105	7,1	192
1440	78	6,8	170
2880	80	5,5	159

5.12.3. FACTOR DE CORRECCIÓN DE LA MASA DE CARBÓN ACTIVO.

La realización de los diferentes experimentos se ha llevado a cabo con un carbón activo lavado siguiendo el mismo método de trabajo que el comentado en el apartado 5.11. Debido a que este carbón puede tener un cierto porcentaje de humedad como consecuencia del método utilizado, en la realización de los diferentes cálculos hay que multiplicar la masa de carbón por un factor de corrección. El factor de corrección se obtiene de la misma forma comentada en el apartado 5.11.5. En la siguiente Tabla se exponen los factores de corrección para los distintos experimentos.

Tabla 5.12.13. Factores de corrección para la masa del carbón activo.

Expto.	Factor de corrección
F-C-1	0,621
F-C-2	0,851
F-C-3	0,316
F-C-4	0,676
F-C-5	0,730
F-C-6	0,730
F-C-7	0,730
F-C-8	0,730
F-C-9	0,730

5.13. OXIDACIÓN MEDIANTE OZONO-CARBÓN ACTIVO.

En este apartado se han llevado a cabo dos ensayos combinados de ozonización y adsorción con carbón activo sobre las aguas residuales de la industria corchera. Ambos ensayos se han realizado con dos ozonizadores distintos con objeto de determinar las condiciones de ozonización más adecuadas para el tratamiento posterior con carbón activo.

5.13.1. OXIDACIÓN MEDIANTE OZONO.

En todos los ensayos ozonización se mantuvieron constantes las siguientes condiciones de operación:

- Caudal total de gas alimentado: 100 L/h
- Volumen de reacción: 500 mL
- Tiempo de ozonización: 1 hora
- Temperatura: 40 °C
- pH: 6

Las variable de operación modificada fue la siguiente:

- Presión de ozono a la entrada del reactor: Sander modelo 300.5 (3,3 kPa) y modelo 301.7 (4,9 kPa).

Posteriormente se aplicó un tratamiento de adsorción con carbón activo en las siguientes condiciones:

- Volumen de reacción: 100 mL
- Temperatura: 20°C
- Velocidad de agitación: 90 rpm
- Tiempo de mezcla: 5 minutos
- Masa de carbón activo: 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 y 5 gramos.

5. RESULTADOS

A continuación, en las siguientes tablas se muestran los resultados obtenidos al ozonizar el agua residual con ambos ozonizadores y su posterior tratamiento con carbón activo, con objeto de determinar las condiciones de ozonización más adecuadas.

Ozonización-carbón activo (Ozonizador Sander 300.5)

Tabla 5.13.1. Caracterización del agua de partida antes y después del tratamiento de ozonización

<i>Ozonizador Sander 300.5 (P_{O3}= 3,3 kPa)</i>					
Parámetros	<i>Agua de partida</i>	<i>Agua después de ozonizar</i>			<i>% de reducción</i>
DQO (mg/L)	3644	2536			30,4
A (mg/L)	7695	4003			48,0
PT (mg/L)	648,2	167,8			74,1
<hr/>					
t (min)	0	15	30	45	60
O_{3e} (%)	1,99	-	-	-	2,05
O_{3s} (%)	1,35	1,38	1,41	1,36	1,47

En la Tabla 5.13.2. se muestran los resultados obtenidos al tratar el agua resultante de la ozonización con distintas masas de carbón activo.

Tabla 5.13.2. Tratamiento de adsorción con carbón activo.

T = 20 °C	% Humedad carbón = 32,2	N = 90 rpm	
Masa de C activo(g)	DQO (mg/L)	A (mg/L)	PT (mg/L)
0	2536	4003	167,8
0,5254	2152	3147	144,5
1,0117	2060	2943	122,4
2,0034	1666	2437	96,3
3,0262	1448	2009	73,5
4,0451	1348	1780	64,1
5,0321	1130	1508	49,8

Ozonización-carbón activo (Ozonizador Sander 301.7)**Tabla 5.13.3. Caracterización del agua de partida antes y después del tratamiento de ozonización**

<i>Ozonizador Sander 301.7 (P_{O3}= 4,9 kPa)</i>					
Parámetros	Agua de partida	Agua después de ozonizar			% de reducción
DQO (mg/L)	3657	2390			34,6
A (mg/L)	7646	2651			65,3
PT (mg/L)	638,4	167,3			73,8
t (min)	0	15	30	45	60
O_{3e} (%)	4,30	-	-	-	3,52
O_{3s} (%)	-	2,54	2,71	3,26	2,74

En la Tabla 5.13.4. se muestran los resultados obtenidos al tratar el agua resultante de la ozonización con distintas masas de carbón activo.

Tabla 5.13.4. Tratamiento de adsorción con carbón activo.

T = 20 °C	% Humedad carbón = 32,9	N = 90 rpm	
Masa de C activo(g)	DQO (mg/L)	A (mg/L)	PT (mg/L)
0	2390	2651	167,3
0,5483	2296	2145	111,0
1,0746	2100	1950	94,3
2,0019	2020	1683	83,7
3,0005	1950	1552	72,2
4,0281	1820	1206	58,0
5,0193	1700	1109	53,9

Elegido el ozonizador adecuado (Sander modelo 300.5) se ozonizó un volumen de agua de cocido para su posterior tratamiento con carbón activo.

5.13.2. ADSORCIÓN CON CARBÓN ACTIVO.

Tras el tratamiento de oxidación química, y una vez que se ha filtrado el agua, se procedió a la realización de los experimentos de adsorción con carbón activo. Antes se ajustó el pH a 8 del agua resultante mediante hidróxido cálcico. A continuación se detallan los experimentos de equilibrio y cinética. En la Tabla 5.13.5. se resumen todas las series experimentales llevadas a cabo, con sus correspondientes variables de operación.

Tabla 5.13.5. Condiciones experimentales de adsorción con carbón activo en los ensayos combinados ozono-carbón activo.

A) Variación de la temperatura (equilibrio)

Expto.	N (rpm)	pH	T (°C)	Masa C (g)
O-C-1	90	7	20	0,25-5
O-C-2	90	7	40	0,25-5
O-C-3	90	7	60	0,25-5

B) Variación del pH (equilibrio)

Expto.	N (rpm)	pH	T (°C)	Masa C (g)
O-C-4	90	4-9	20	2,03

C) Variación de la velocidad de agitación (cinética)

Expto.	N (rpm)	pH	T (°C)	Masa C (g)
O-C-5	150	7	20	10
O-C-6	300	7	20	10
O-C-7	500	7	20	10

D) Variación de la masa de carbón activo (cinética)

Expto.	N (rpm)	pH	T (°C)	Masa C (g)
O-C-8	150	7	20	5
O-C-5	150	7	20	10
O-C-9	150	7	20	15

➤ **EQUILIBRIO**

En este primer bloque (Tablas 5.13.6. a 5.13.8.) se presentan los resultados obtenidos en los experimentos en los que se modifica la temperatura (20, 40 y 60°C), manteniendo constante el pH (7) y a diferente masa de carbón activo.

Tabla 5.13.6. Resultados obtenidos en el experimento O-C-1.

T = 20 °C	pH = 7	N = 90 rpm	
Masa de C activo(g)	A (mg/L)	PT (mg/L)	DQO (mg/L)
0	3590	156,7	2362
0,5254	3247	134,5	2250
1,0117	2943	122,4	2174
2,0034	2437	96,3	1999
3,0262	2009	73,5	1899
4,0451	1780	64,1	1850
5,0321	1608	49,8	1744

Tabla 5.13.7. Resultados obtenidos en el experimento O-C-2.

T = 40 °C	pH = 7	N = 90 rpm	
Masa de C activo(g)	A (mg/L)	PT (mg/L)	DQO (mg/L)
0	4446	189,8	2326
0,5223	3780	147,8	2172
1,0118	3278	137,1	2050
2,0369	2500	103,3	1800
3,0324	2091	73,9	1564
4,0466	1780	63,2	1470
5,0021	1623	54,3	1394

Tabla 5.13.8. Resultados obtenidos en el experimento O-C-3.

T = 60 °C	pH = 7	N = 90 rpm	
Masa de C activo(g)	A (mg/L)	PT (mg/L)	DQO (mg/L)
0	5598	210,6	2334
0,5121	4626	149,8	2152
1,0061	3919	128,2	1999
2,0505	2573	78,0	1722
3,0513	1717	42,9	1448
4,0749	1415	35,9	1348
5,0339	1233	31,0	1225

En este segundo bloque (Tabla 5.13.9.) se detallan los resultados de los experimentos realizados en iguales condiciones de temperatura (20 °C) y masa de carbón activo (2 gramos), y con variación de pH (3,5 a 8).

Tabla 5.13.9. Resultados obtenidos en el experimento O-C-4.

T = 20 °C	Masa C (g) = 2,03	N = 90 rpm	
pH	A (mg/L)	PT(mg/L)	DQO (mg/L)
3,5	4198	167,8	2252
4	3225	112,2	2714
5	3239	100,4	2308
6	3483	102,0	1980
7	3599	102,4	2178
8	3779	109,8	2370
9	3867	104,9	2422

➤ **CINÉTICA**

A continuación se detallan las dos series experimentales llevadas a cabo para el estudio de cinética.

- ✓ Serie 1: Se llevaron a cabo tres experimentos (O-C-5 a O-C-7) con una masa de carbón activo de 10 gramos a tres velocidades de agitación diferentes (150, 300 y 500 rpm). Los resultados se muestran en las siguientes tablas.

5. RESULTADOS

Tabla 5.13.10. Resultados obtenidos en el experimento O-C-5 (150 rpm)

t (min)	A (mg/L)	PT (mg/L)	DQO (mg/L)
0	2891	136,2	2613
30	2197	80,8	2498
60	2188	80,8	2431
120	2105	76,7	2399
180	2079	77,1	2384
240	2021	72,6	2339
300	1997	69,8	2314
360	1939	68,6	2210
420	1890	68,2	2212
480	1863	67,3	2171
1440	1786	66,8	1995
2880	1734	66,5	1892

Tabla 5.13.11. Resultados obtenidos en el experimento O-C-6 (300 rpm)

t (min)	A (mg/L)	PT (mg/L)	DQO (mg/L)
0	2875	136,8	2655
30	2087	85,7	2384
60	2023	82,4	2275
120	1955	68,6	2214
180	1911	68,6	2165
240	1887	68,2	2161
300	1877	64,7	1967
360	1819	64,3	1923
420	1751	63,9	1913
480	1746	63,1	1910
1440	1678	60,2	1690
2880	1590	56,4	1547

Tabla 5.13.12. Resultados obtenidos en el experimento O-C-7 (500 rpm)

t (min)	A (mg/L)	PT(mg/L)	DQO (mg/L)
0	2699	111,8	2589
30	2043	78,4	2228
60	1905	74,7	2139
120	1844	68,6	2125
180	1816	63,9	2019
240	1803	60,9	1987
300	1743	54,1	1877
360	1715	52,4	1826
420	1701	51,9	1780
480	1676	51,3	1731
1440	1639	50,6	1555
2880	1536	46,5	1389

- ✓ Serie 2: otra serie de experimentos se realizó variando la masa de carbón activo (5, 10 y 15 gramos), manteniendo una velocidad de agitación constante (150 rpm)

5. RESULTADOS

Tabla 5.13.13. Resultados obtenidos en el experimento O-C-8 (5g)

t (min)	A (mg/L)	PT(mg/L)	DQO (mg/L)
0	2991	125,9	2729
30	2657	92,5	2573
60	2404	91,2	2539
120	2380	90,4	2486
180	2336	88,0	2470
240	2311	86,6	2463
300	2236	83,0	2413
360	2192	79,9	2383
420	2168	77,7	2342
480	2098	76,4	2297
1440	1988	74,3	2172
2880	1944	73,3	2095

Tabla 5.13.14. Resultados obtenidos en el experimento O-C-5 (10g)

t (min)	A (mg/L)	PT (mg/L)	DQO (mg/L)
0	2891	136,2	2613
30	2197	80,8	2498
60	2188	80,8	2431
120	2105	76,7	2399
180	2079	77,1	2384
240	2021	72,6	2339
300	1997	69,8	2314
360	1939	68,6	2210
420	1890	68,2	2212
480	1863	67,3	2171
1440	1786	66,8	1995
2880	1734	66,5	1892

Tabla 5.13.15. Resultados obtenidos en el experimento O-C-9 (15g)

t (min)	A(mg/L)	PT(mg/)	DQO (mg/L)
0	2878	131,1	2678
30	1989	75,9	2460
60	1975	71,4	2164
120	1853	67,4	2123
180	1761	65,7	2071
240	1717	65,6	2067
300	1702	64,9	2065
360	1654	59,0	2015
420	1629	58,8	1965
480	1600	58,2	1905
1440	1479	46,9	1682
2880	1352	46,3	1499

5.13.3. FACTOR DE CORRECCIÓN DE LA MASA DE CARBÓN ACTIVO.

En la siguiente Tabla se exponen los factores de corrección para los distintos experimentos.

Tabla 5.13.15. Factores de corrección para la masa del carbón activo.

Expto.	Factor de corrección
O-C-1	0,678
O-C-2	0,692
O-C-3	0,693
O-C-4	0,688
O-C-5	0,482
O-C-6	0,482
O-C-7	0,482
O-C-8	0,482
O-C-9	0,482

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS



6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

A continuación, en los siguientes apartados se discuten los resultados más significativos obtenidos en cada uno de los procesos mencionados en el capítulo de Resultados.

6.1. COAGULACIÓN UTILIZANDO CLORURO FÉRRICO COMO COAGULANTE.

En este apartado se ha estudiado la reducción de la materia orgánica (DQO, aromaticidad y polifenoles) presente en agua de cocido procedente de la industria corchera mediante el proceso de coagulación y utilizando como coagulante cloruro férrico. También se han determinado parámetros de sedimentabilidad.

El objetivo final es la evaluación de las mejores condiciones para llevar a cabo el proceso de coagulación utilizando FeCl_3 como coagulante, así como establecer su influencia sobre los parámetros de sedimentabilidad. Para ello, como ya se comentó en el capítulo de Resultados, apartado 5.1., se han realizado diversos experimentos de coagulación sobre aguas de cocido con distintas concentraciones de materia contaminante, que se consiguen haciendo diferentes diluciones al agua madre. Todas estas

diluciones del agua de cocido, se realizan para simular las distintas aguas de cocido que se generan en esta industria según el ritmo de trabajo y número de calderadas.

6.1.1. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES OPERATIVAS Y PARÁMETROS DE SEDIMENTABILIDAD.

Como ya se ha comentado en el capítulo de Resultados, apartado 5.1., al agua madre se le han realizado diferentes diluciones, obteniendo aguas con diferentes concentraciones de materia orgánica: Agua I, II, III y IV. En todos los experimentos se mantuvieron constantes el volumen de reacción (1 litro) y la temperatura (20°C), excepto en el Agua III, que se realizaron experimentos variando la temperatura (20, 40, 60 y 80°C), para ver su influencia sobre el proceso de depuración.

Las variables de operación que se modificaron en todas las diluciones fueron el pH (de 4 a 11) y la dosis de coagulante (de 200 a 1500 mg/L). Con respecto a las Aguas I y II, se realizaron experimentos variando la velocidad de agitación (60, 150 y 300 rpm) y el tiempo de mezcla (5, 15 y 30 min.), con objeto de establecer sus influencias en los procesos ensayados.

6.1.1.1. Influencia de la velocidad de agitación.

Una adecuada agitación es necesaria tanto en el momento de dosificación del agente coagulante como en el proceso de formación y engorde del flóculo. En las Aguas I y II se estudia la influencia de la velocidad de agitación. En ambos casos se fijaron las siguientes condiciones: tiempo de mezcla 5 minutos y dosis de coagulante 400 mg/L, y se varió la velocidad de agitación en el rango 60-300 rpm. Los resultados

obtenidos en los líquidos sobrenadantes se detallan en las Tablas 5.1.3 y 5.1.7.

La importancia de la agitación en la fase de desestabilización puede constatarse a través de los ensayos de laboratorio que se realizan en la presente investigación. Las Figuras 6.1.1., 6.1.2. y 6.1.3. muestran las reducciones de DQO, aromaticidad y polifenoles que se producen en las Aguas tipo I y II a diferentes velocidades de agitación en el proceso de coagulación con FeCl_3 .

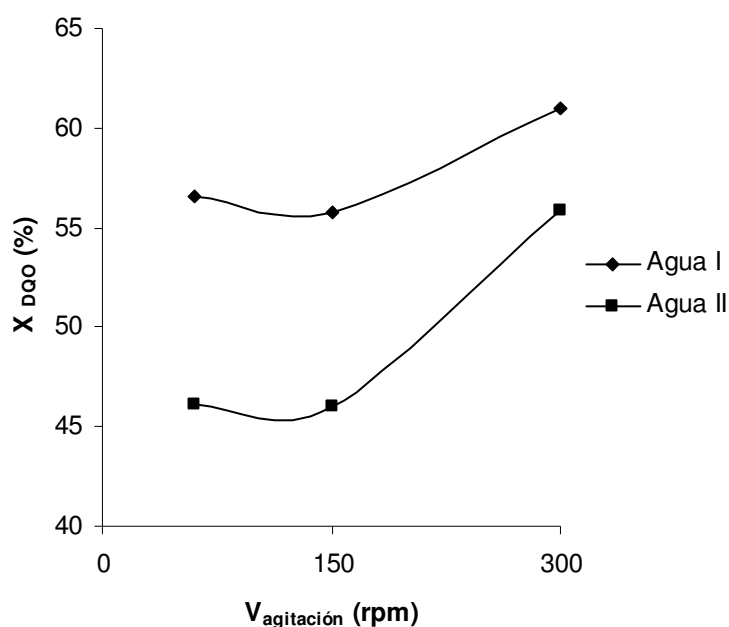


Figura 6.1.1. Influencia de la velocidad de agitación sobre la reducción de DQO. Coagulación con hierro (CF-4, CF-7, CF-8, CF-16, CF-17 y CF-18).

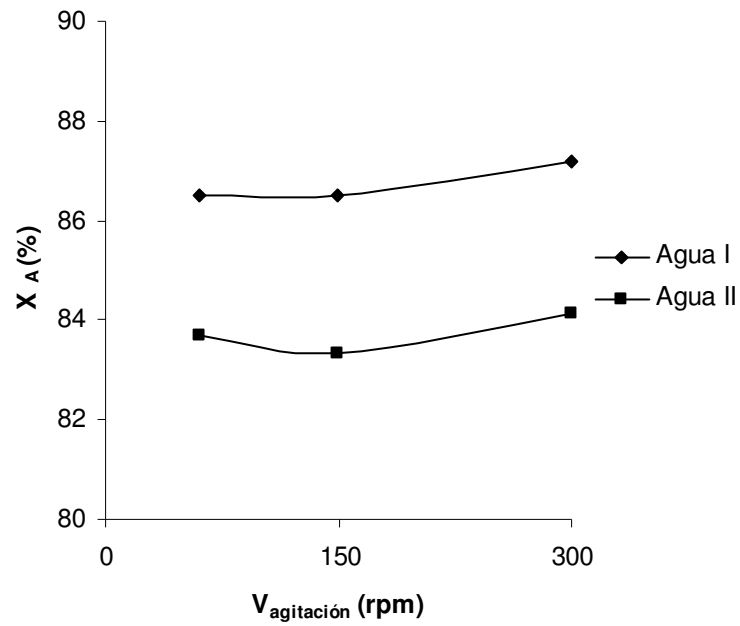


Figura 6.1.2. Influencia de la velocidad de agitación sobre la aromaticidad. Coagulación con hierro (CF-4, CF-7, CF-8, CF-16, CF-17 y CF-18).

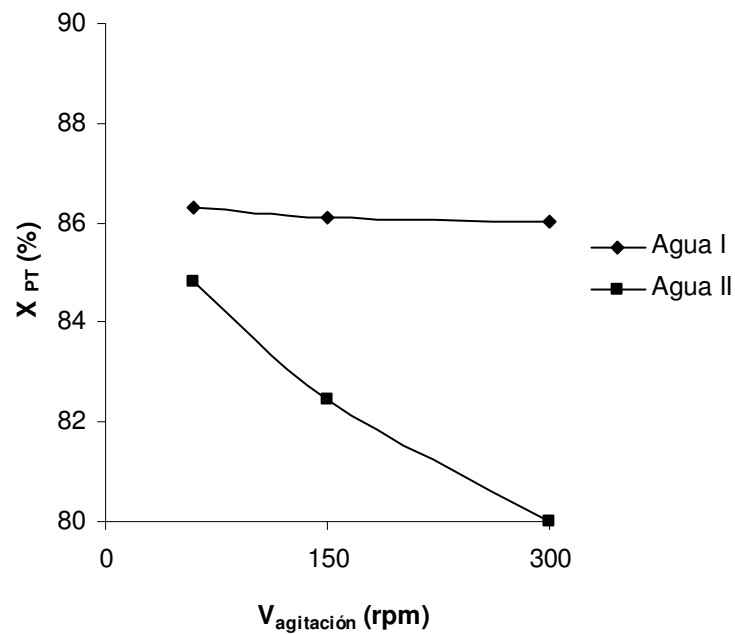


Figura 6.1.3. Influencia de la velocidad de agitación sobre los polifenoles. Coagulación con hierro (CF-4, CF-7, CF-8, CF-16, CF-17 y CF-18).

En las Figuras 6.1.1., 6.1.2. y 6.1.3. para el Agua I y II, se observa que con la velocidad de agitación más elevada (300 rpm), se consigue la mayor eliminación de DQO y aromaticidad, mientras que con la velocidad más pequeña (60 rpm) se favorece la reducción de polifenoles.

De cara al diseño de un sedimentador, se analiza la influencia de la velocidad de agitación sobre el Índice Volumétrico de Lodos (SVI), % Sedimentado y Velocidad de sedimentación (Vs). A modo de ejemplo, en las Figura 6.1.4. y 6.1.5., quedan reflejados el SVI y el % Sedimentado para cada velocidad de agitación en el Agua II.

La Figura 6.1.4. refleja una menor compactación de los lodos formados a 150 rpm, aumentando dicha compactación a 60 rpm y 300 rpm. Con la Figura 6.1.5. se pone de manifiesto, que la mayor de velocidad de agitación ensayada (300 rpm) favorece una mejor mezcla del coagulante y mejora el proceso de coagulación. Los coágulos formados a esta velocidad, sedimentan ocupando un menor volumen y originan un mayor volumen de líquido claro.

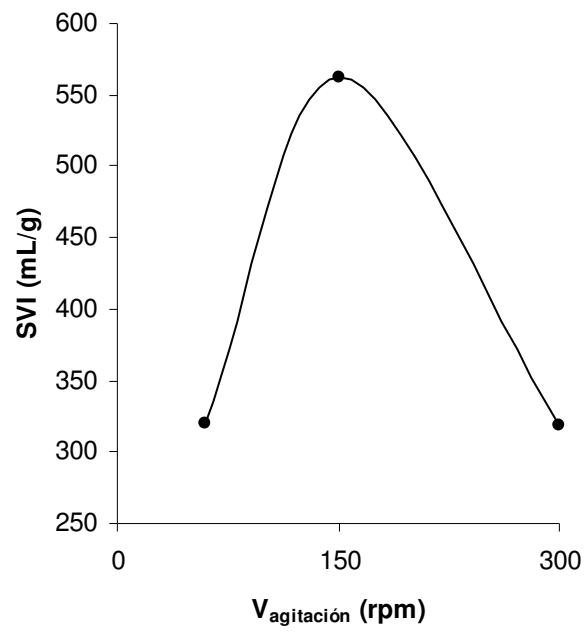


Figura 6.1.4. Influencia de la velocidad de agitación sobre el SVI en el Agua II. Coagulación con hierro (CF-4, CF-7, CF-8, CF-16, CF-17 y CF-18).

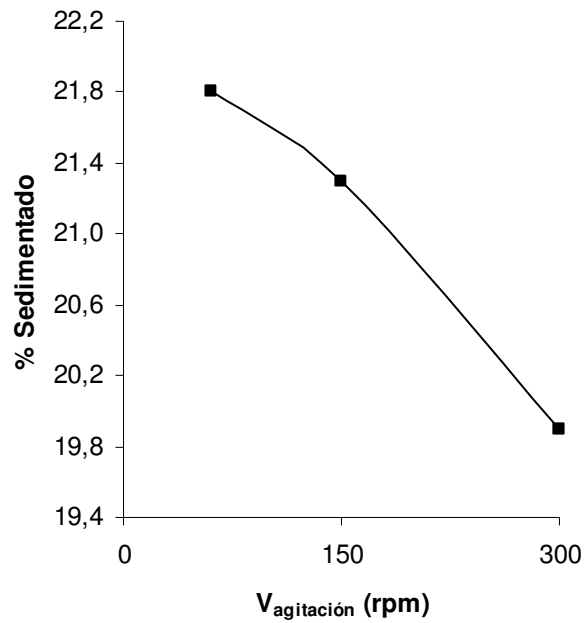


Figura 6.1.5. Influencia de la velocidad de agitación sobre el % Sedimentado en el Agua II. Coagulación con hierro (CF-4, CF-7, CF-8, CF-16, CF-17 y CF-18).

Por otra parte, en la Figura 6.1.6., queda reflejada la influencia que la velocidad de agitación tiene sobre la velocidad de sedimentación en las Aguas tipo I y II.

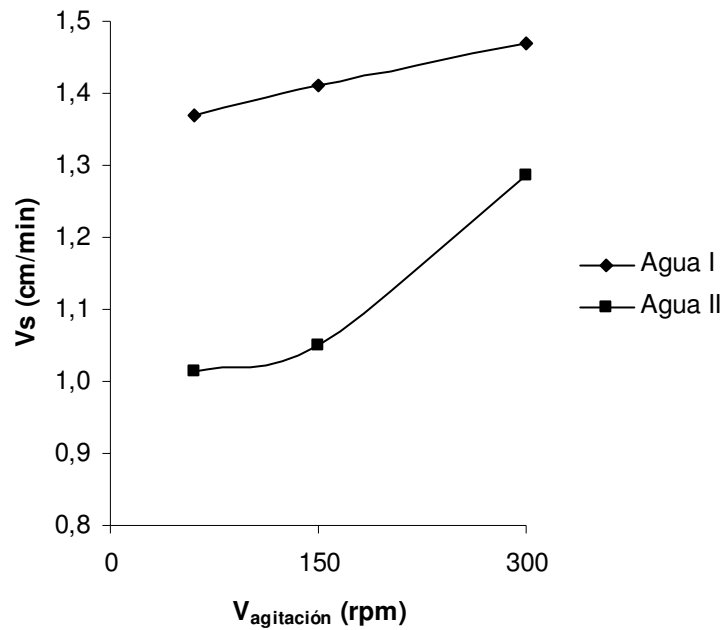


Figura 6.1.6. Influencia de la velocidad de agitación sobre la Vs. Coagulación con hierro (CF-4, CF-7, CF-8, CF-16, CF-17 y CF-18).

Tal y como se observa en la Figura 6.1.6., con una agitación intensa (300 rpm), se favorece una mayor velocidad de sedimentación en los dos tipos de aguas. Teniendo en cuenta las observaciones anteriores, se estima que los líquidos claros que presentan mejores características son los correspondientes a los experimentos llevados a cabo a 300 rpm, ya que en los mismos, se obtienen los mejores resultados para la mayoría de los parámetros analizados.

Una velocidad de agitación elevada, 300 rpm, favorece una dispersión homogénea del coagulante adicionado y por lo tanto mejora el proceso de coagulación, formándose una serie de coágulos que arrastran una cantidad de materia orgánica considerable, a una velocidad de sedimentación elevada y favoreciendo un líquido clarificado con buenas características. Con una rápida agitación se favorece una coagulación homogénea en todos los puntos y la formación de un tamaño de coágulo igualmente homogéneo en todo el volumen del reactor.

También se deduce de la observación de las Figuras 6.1.1. a 6.1.7., que en el Agua I (DQO ~ 800 mg/L), las reducciones de materia orgánica y las velocidades de sedimentación son mayores que en el Agua II (DQO ~ 1100 mg/L). Por tanto, se puede concluir diciendo, que en las aguas con menor contenido de materia orgánica, el proceso de coagulación funciona mejor, rompiéndose más fácilmente la estructura coloidal y formándose coágulos fuertes que arrastran mayor cantidad de materia orgánica y a una velocidad de sedimentación elevada.

6.1.1.2. Influencia del tiempo de mezcla.

En las Aguas I y II se estudia la influencia que el tiempo de mezcla tiene en el proceso de coagulación. Para ello, en ambas aguas se varía el tiempo de mezcla en 5, 15 y 30 minutos y se fijan las siguientes condiciones: pH 7, velocidad de agitación 300 rpm y dosis de coagulante 400 mg/L. Los resultados obtenidos en los análisis del líquido claro se detallan en las Tablas 5.1.4. y 5.1.6.

A continuación, en las Figuras 6.1.7., 6.1.8. y 6.1.9. se muestran para las Aguas I y II, las reducciones de DQO, aromaticidad y polifenoles, respectivamente para distintos tiempos de mezcla en el proceso de coagulación con FeCl_3 .

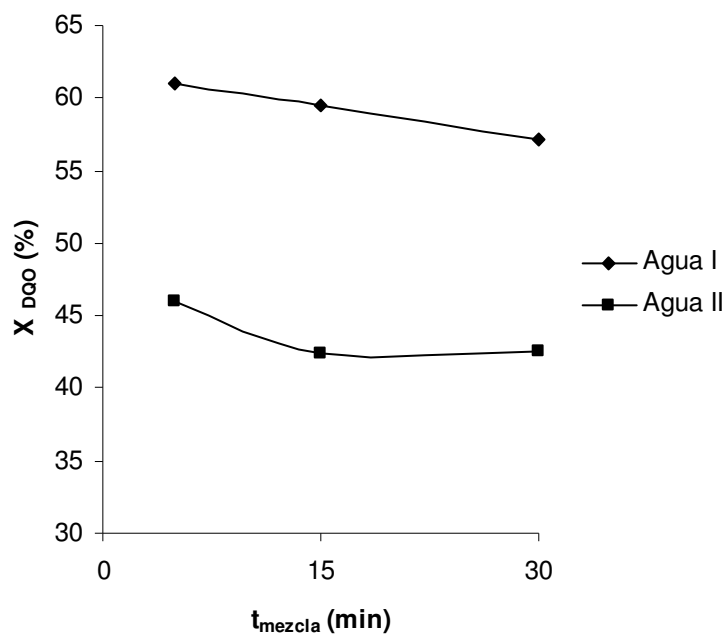


Figura 6.1.7. Influencia del tiempo de mezcla sobre la reducción de DQO. Coagulación con hierro (CF-8, CF-9, CF-10, CF-13, CF-14 y CF-15).

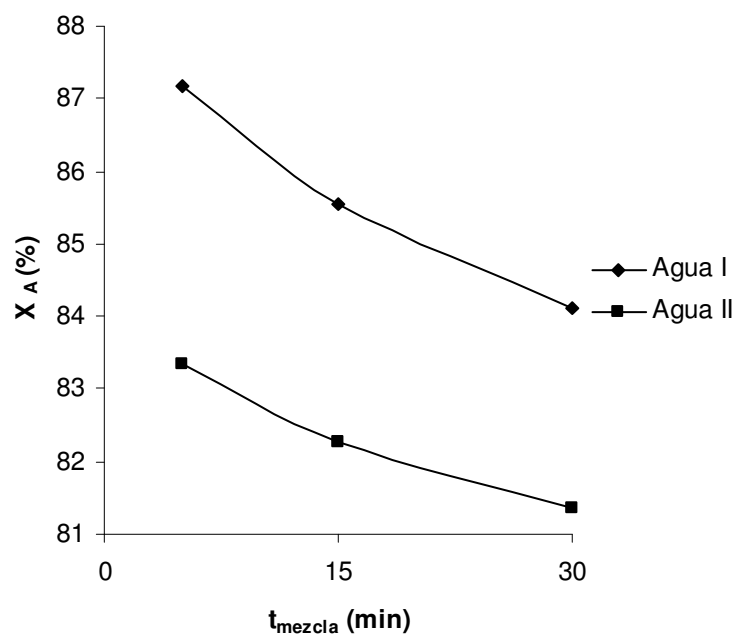


Figura 6.1.8. Influencia del tiempo de mezcla sobre la aromaticidad. Coagulación con hierro (CF-8, CF-9, CF-10, CF-13, CF-14 y CF-15).

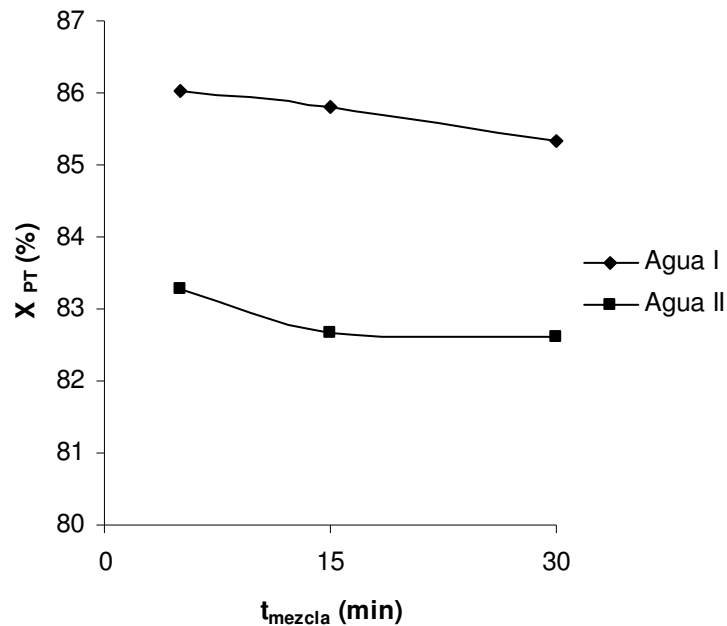


Figura 6.1.9. Influencia del tiempo de mezcla sobre la reducción de polifenoles. Coagulación con hierro (CF-8, CF-9, CF-10, CF-13, CF-14 y CF-15).

De la observación de las Figuras 6.1.7., 6.1.8. y 6.1.9., se pone de manifiesto que para el menor tiempo de mezcla ensayado (5 minutos), se consigue la mayor eliminación de DQO, aromaticidad y polifenoles, sin embargo al elevar el tiempo de mezcla los valores de reducción de materia orgánica van disminuyendo. Un excesivo tiempo de mezcla puede llevar a la rotura de los flóculos ya formados, resultando, como consecuencia de ello, una pérdida en la eficiencia del proceso. Por ello, el tiempo de mezcla de 5 minutos parece el más idóneo.

Como se comentó en el apartado anterior, de cara al diseño de un sedimentador, se estudia la influencia del tiempo de mezcla sobre el % Sedimentado, Sólidos en Suspensión Totales y Velocidad de sedimentación. La Figura 6.1.10. refleja dicha influencia sobre el % Sedimentado para las dos aguas ensayadas.

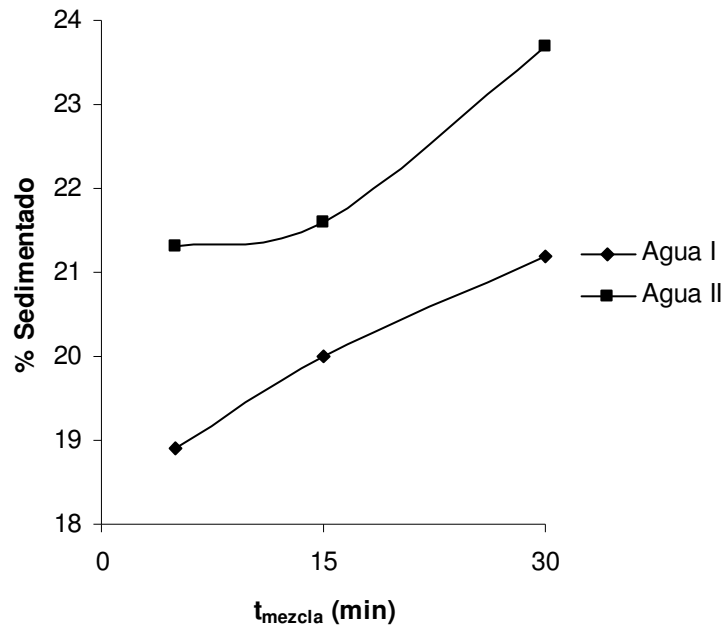


Figura 6.1.10. Influencia del tiempo de mezcla sobre el % Sedimentado. Coagulación con hierro (CF-8, CF-9, CF-10, CF-13, CF-14 y CF-15).

En la Figura 6.1.10. se pone de manifiesto que en las Aguas I y II, para un tiempo de mezcla de 5 minutos, se consigue un menor porcentaje de sedimentos, y por tanto, un mayor volumen de líquido clarificado. Los tiempos de mezcla 15 y 30 minutos, favorecen la formación de coágulos grandes y débiles, sobre todo en el Agua II, que se rompen y ocasionan un mayor porcentaje de lodos.

Por otra parte, representando los Sólidos en Suspensión Totales frente a los distintos tiempos de mezcla, Figura 6.1.11., se observa que para el menor tiempo de mezcla (5 minutos) se consiguen los valores más bajos de SST en estas aguas. También, y como consecuencia de la mayor concentración de materia contaminante presente en el Agua II, sus valores de SST son más elevados que los correspondientes al Agua I.

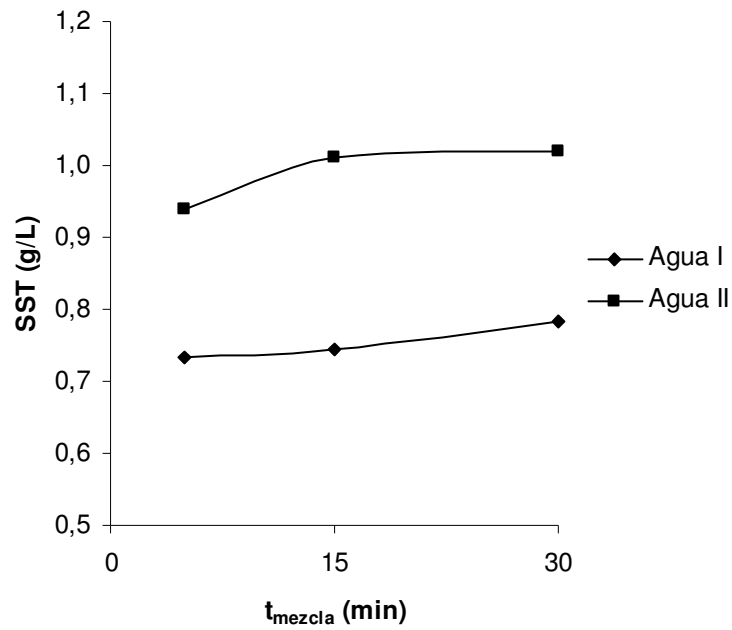


Figura 6.1.11. Influencia del tiempo de mezcla sobre los SST. Coagulación con hierro (CF-8, CF-9, CF-10, CF-13, CF-14 y CF-15).

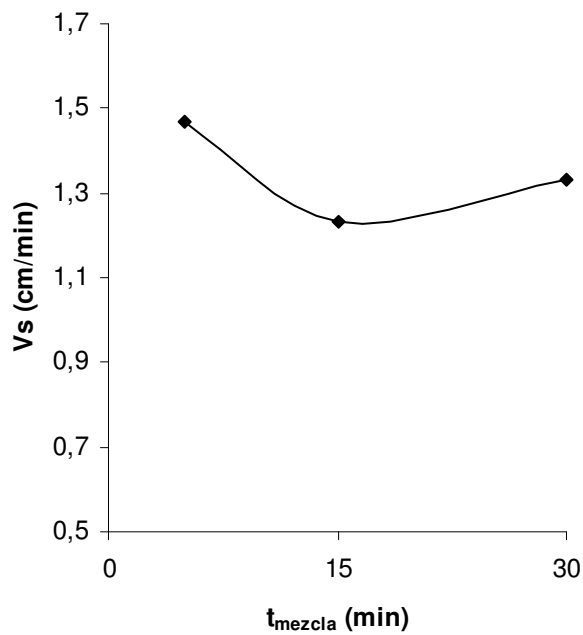


Figura 6.1.12. Influencia del tiempo de mezcla sobre la Vs en el Agua I. Coagulación con hierro (CF-8, CF-9, CF-10, CF-13, CF-14 y CF-15).

A modo de ejemplo, en la Figura 6.1.12. se muestra la influencia del tiempo de mezcla sobre la velocidad de sedimentación en el Agua I. De la

figura se deduce que el tiempo de mezcla de 5 minutos es el idóneo para el proceso de coagulación, con una mayor velocidad de sedimentación (1,5 cm/min). Un tiempo de mezcla no excesivo, conlleva la formación de coágulos fuertes y una sedimentación más rápida.

En vista de los resultados obtenidos en la mayoría de los parámetros analizados, se pone de manifiesto, que un tiempo de mezcla bajo de 5 minutos es el óptimo para llevar a cabo el proceso de coagulación, ya que favorece la formación de coágulos fuertes (de tamaño adecuado) y resistentes a la agitación, resultando un líquido clarificado de buenas características. Con este tiempo, se consigue que los coágulos arrastren gran cantidad de materia orgánica con una velocidad de sedimentación elevada. Esto ocasiona un menor porcentaje de sedimentos y un mayor volumen de líquido clarificado.

De los resultados anteriores, también se puede desprender, que el proceso de coagulación en el agua de cocido más contaminada (Agua II), funciona peor que en el Agua I, con menor contenido en materia orgánica (en igualdad de condiciones experimentales). Así en el Agua II, los porcentajes de reducción de DQO, aromaticidad y polifenoles son muy inferiores a los que se obtienen en el Agua I; también en el Agua II el % Sedimentado es mayor que en el Agua I, con lo cual en el agua más contaminada, además de obtenerse menor volumen de líquido clarificado, las características del mismo son peores.

Similar conclusión se obtenía del apartado 6.1.1.1., donde para el Agua I, los parámetros analizados eran mejores que para el Agua II. Con lo cual se podría afirmar que aplicando una dilución a las aguas se podría mejorar el funcionamiento de la coagulación, ocasionando una mayor reducción de materia orgánica y una elevada velocidad de sedimentación.

6.1.1.3. Influencia del pH.

El proceso de coagulación depende de una serie de características físico-químicas del agua y muy especialmente del pH. El pH junto con la dosis de coagulante, son los factores que más influyen de cuantos intervienen en el proceso de coagulación. Su influencia es determinante ya que afecta a todos los equilibrios de hidrólisis que se producen, como consecuencia de la adición de catión metálico. Otra de las causas por las que el pH es tan determinante en el proceso, es que la adición del catión metálico provoca una reducción automática del pH, tanto mayor cuanto más alta sea la dosis del coagulante, y en mayor grado cuanto menor sea la alcalinidad del agua.

Con objeto de establecer la influencia que el pH ejerce en el proceso de coagulación del agua de cocido de corcho, se efectuó un estudio en las Aguas I, II y III, como se había comentado en el apartado 5.1.:

➤ ***Agua I (~ 800 mg/L DQO)***

Para el Agua I las condiciones experimentales en las que se realizó este estudio, así como los resultados obtenidos del análisis del líquido sobrenadante, una vez llevado a cabo el proceso de coagulación, se detallan en la Tabla 5.1.2.

Se estudió la influencia del pH entre 4 y 10 sobre la reducción de DQO, aromaticidad y polifenoles. Dicha influencia queda reflejada en la Figura 6.1.13., donde se observa que para un pH entre 4 y 5 se alcanzan los valores de reducción más altos en los tres parámetros objeto de estudio. En la reducción de la DQO, se observa en el rango de pH estudiado dos valores máximos de reducción: el primer máximo se da a pH 4, mientras que el segundo se da a pH 9. Esto puede ser debido a la siguiente explicación: a valores de pH bajos, cercanos al punto isoeléctrico (pH 8 en el caso del

hidróxido de hierro), el mecanismo de carga adsorción-neutralización tiene una importancia considerable (el primer máximo), mientras que a valores altos de pH predomina el mecanismo sweep-floc de coagulación (Lickskó, I; Redbhun, M. y Curie, M.).

De cualquier forma, en los resultados de reducción de DQO se puede dar una combinación de ambos mecanismos sobre el amplio rango de pH (pH 4-9), obteniéndose reducciones que varían en el rango 56-63%.

Estos dos máximos en la curva han sido también observados por Lefebvre y Legube (1990) para la reducción del carbón orgánico total (COT) y para la reducción de la aromaticidad en la coagulación de una disolución de ácido fúlvico natural con sales de hierro a 20°C. Similares resultados fueron obtenidos por Stephenson y Duff (1996) para la reducción del color y turbidez mediante coagulación con cloruro férrico en aguas residuales de la producción de pasta de papel por vía mecánica.

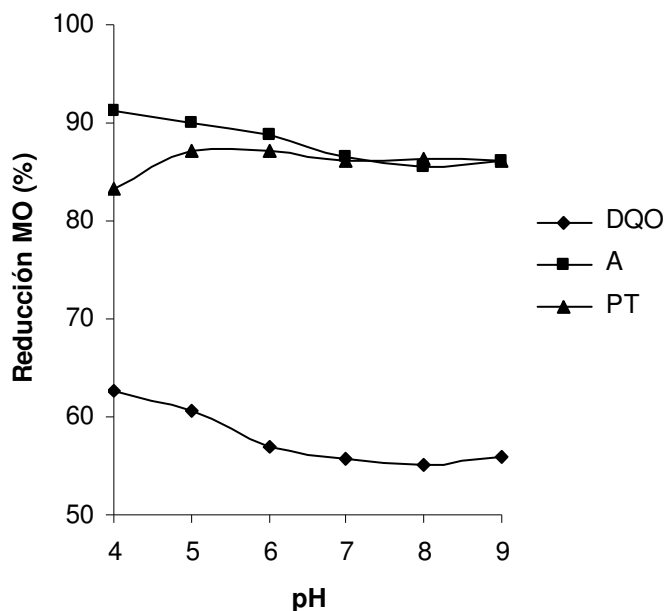


Figura 6.1.13. Influencia del pH sobre la reducción de la materia orgánica en el Agua I. Coagulación con hierro (CF-1 a CF-6).

Por otra parte, se estudia la influencia del pH sobre parámetros relacionados con la sedimentabilidad. En la Figura 6.1.14. quedan representada la influencia que tiene el pH sobre los Sólidos en Suspensión Totales (SST) y Velocidad de sedimentación (Vs).

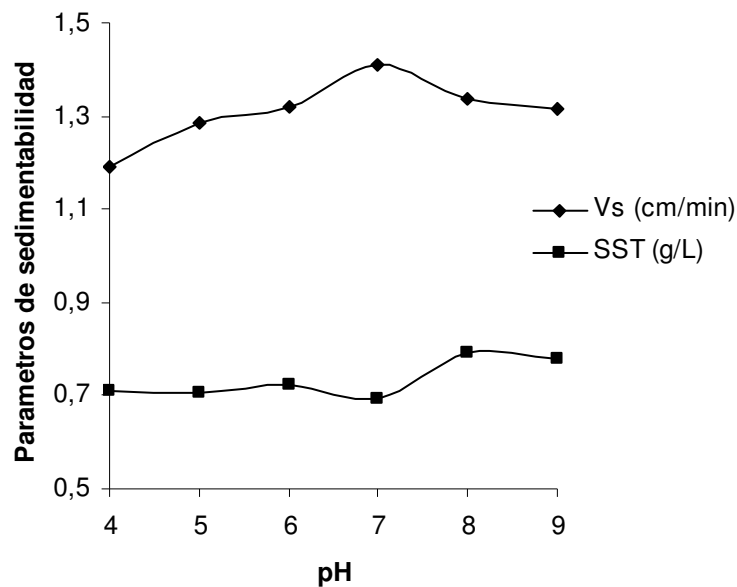


Figura 6.1.14. Influencia del pH sobre los parámetros de sedimentabilidad en el Agua I. Coagulación con hierro (CF-1 a CF-6).

Según se muestra en la Figura 6.1.14., el pH 7 conlleva una mayor velocidad de sedimentación (1,41 cm/min), mientras que el pH 8-9 acarrea mayor cantidad de Sólidos Totales en Suspensión y peores características del agua (veáse la Figura 6.1.13.). Por el contrario, para un intervalo de pH entre 4 y 5, se mejoran las características del agua (Figura 6.1.13.) y disminuyen los Sólidos en Suspensión Totales, aunque su velocidad de sedimentación sea menor (~1,25 cm/min).

Por último, se estudió la influencia del pH sobre el SVI, cuyo análisis queda reflejado en la Figura 6.1.15. Como puede observarse, el Índice Volumétrico de Lodos (SVI) disminuye continuamente en el intervalo de pH 4-8. En el intervalo de pH 4-5, donde se obtiene un agua clarificada con

mejores características, es donde se obtienen los valores más elevados para este parámetro.

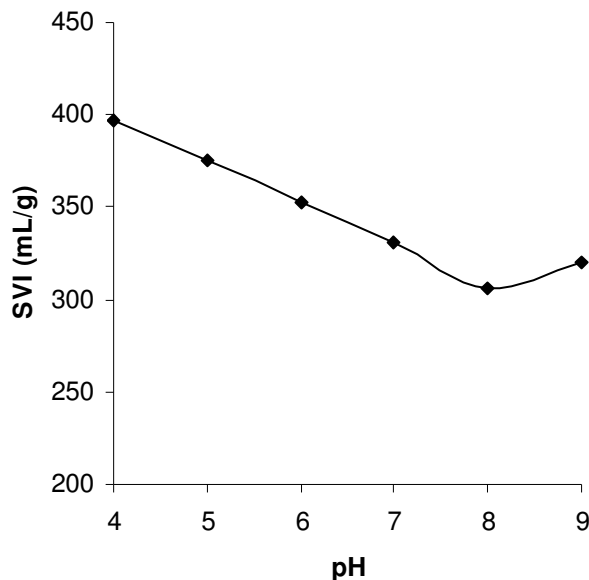


Figura 6.1.15. Influencia del pH sobre el SVI en el Agua I. Coagulación con hierro (CF-1 a CF-6).

Según los resultados obtenidos, puede decirse que en el Agua I, a pH bajo (4-5) se forman coágulos más pequeños, que arrastran mayor cantidad de materia orgánica, obteniéndose un agua clarificada con mejores características. El tamaño de estos coágulos ocasiona una baja velocidad de sedimentación y bajos valores de Sólidos en Suspensión Totales. Estos coágulos más pequeños pero más numerosos justifican los mayores valores del SVI. En esta agua, un pH 5 parece el más idóneo, pues existen mejoras en algunos de los parámetros analizados (mayor V_s y menor SVI), pero también se introducen cualidades indeseables según la Figura 6.1.13., como el mayor contenido en polifenoles.

➤ **Agua II (~ 1100 mg/L DQO)**

Las condiciones experimentales en las que se realizó el estudio fueron: velocidad de agitación 150 rpm, tiempo de mezcla 5 minutos y dosis de coagulante 400 mg/L de FeCl_3 . Se estudió la influencia del pH sobre las reducciones de DQO, aromaticidad y polifenoles que quedan reflejados en la Figura 6.1.16. Los resultados obtenidos del análisis del líquido claro se detallan en la Tabla 5.1.8.

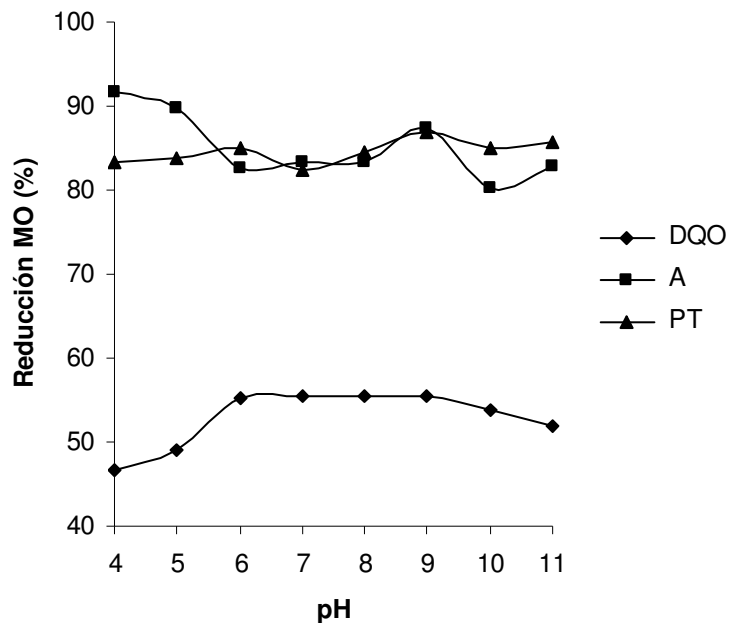


Figura 6.1.16. Influencia del pH sobre la reducción de materia orgánica en el Agua II. Coagulación con hierro (CF-19 a CF-26).

En esta Figura 6.1.16. se observa en la mayoría de los parámetros dos máximos de reducción de materia orgánica, a pH 4 y 9. En estos máximos es donde se consigue un agua clarificada con las mejores características.

Por otra parte, en las Figuras 6.1.17. a 6.1.19. se estudia la influencia del pH sobre los parámetros de sedimentabilidad (Velocidad de sedimentación, Sólidos en Suspensión Totales, Índice Volumétrico de Lodos y % Sedimentado).

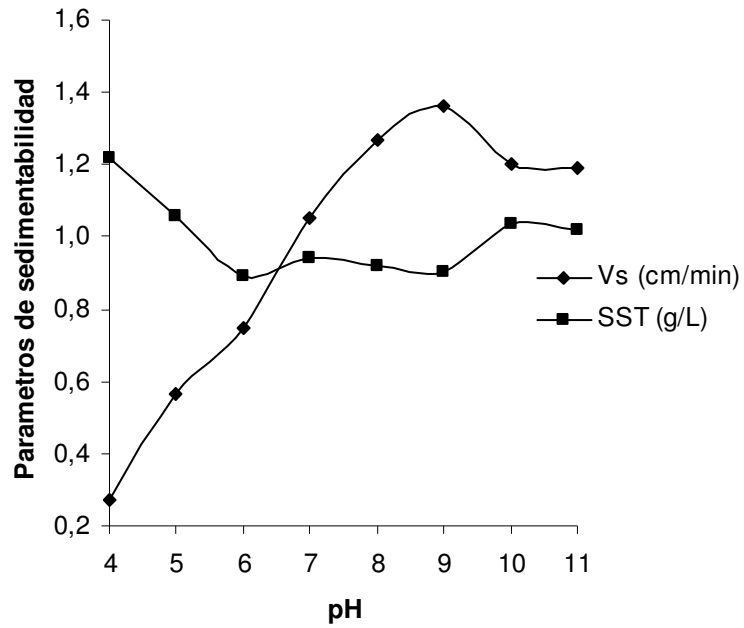


Figura 6.1.17. Influencia del pH sobre los SST y la Vs en el Agua II. Coagulación con hierro (CF-19 a CF-26).

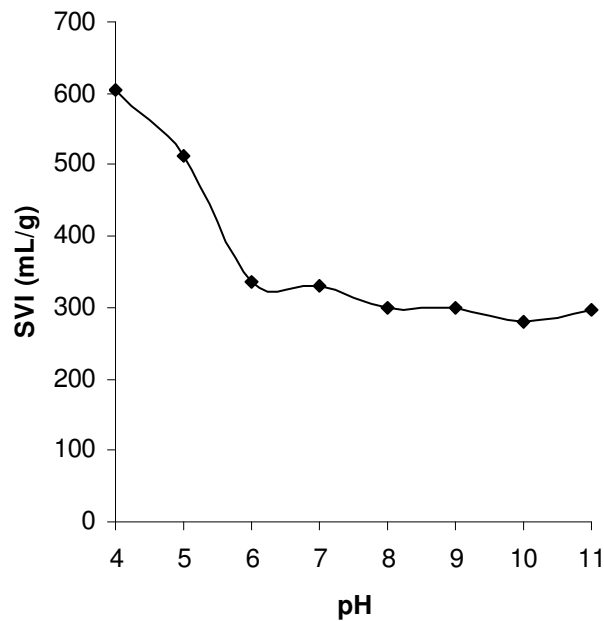


Figura 6.1.18. Influencia del pH sobre el Índice Volumétrico de Lodos (SVI) en el Agua II. Coagulación con hierro (CF-19 a CF-26).

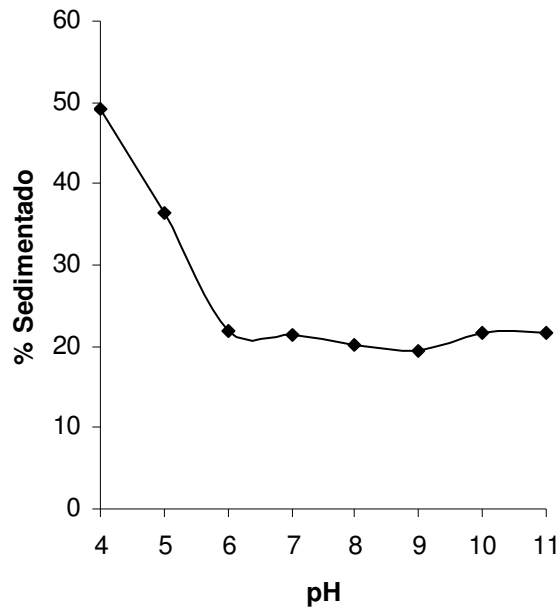


Figura 6.1.19. Influencia del pH sobre el % Sedimentado en el Agua II. Coagulación con hierro (CF-19 a CF-26).

La Figura 6.1.17. refleja que a pH 9, la sedimentación se produce a mayor velocidad que a otros valores de pH, además de producirse menor contenido de SST. En la Figura 6.1.18. y 6.1.19., se observa que hay un descenso acusado de los valores de SVI y % Sedimentado entre los pH 4 y 6, estabilizándose a partir dicho valor.

Una alternativa para reducir los costes del proceso derivados del uso excesivo de hidróxido de calcio para alcanzar ese pH 9, es realizar la coagulación a un pH 6. Como se ha comentado antes y se observa en las Figuras 6.1.17., 6.1.18. y 6.1.19., a partir de este pH los Índices Volumétricos de Lodos, el % Sedimentado y los Sólidos en Suspensión Totales no sufren una variación significativa. Además a este pH las reducciones de materia orgánica son muy similares a las obtenidas a pH 9, y la sedimentación se lleva a una velocidad bastante aceptable y muy cercana a la velocidad de sedimentación alcanzada a pH 9.

Con lo visto anteriormente, se puede decir que el pH idóneo en el Agua II es el pH 6. A este valor de pH se obtienen altos porcentajes de reducción de materia orgánica, una buena velocidad de sedimentación y bajos valores del SVI y % Sedimentado, lo que se traduce en un mayor volumen de líquido clarificado. El utilizar este valor de pH supone, además de un ahorro de tiempo, una reducción del coste del proceso.

➤ **Agua III (~ 2000 mg/L DQO)**

Las condiciones experimentales en las que se realizó el estudio fueron: velocidad de agitación 150 rpm, tiempo de mezcla 15 minutos y dosis de coagulante 400 mg/L. Se estudió la influencia del pH sobre la reducción de materia orgánica (DQO, aromaticidad y polifenoles) la cual queda reflejada en la Figura 6.1.20. Los resultados obtenidos del análisis del líquido claro se detallan en la Tabla 5.1.12.

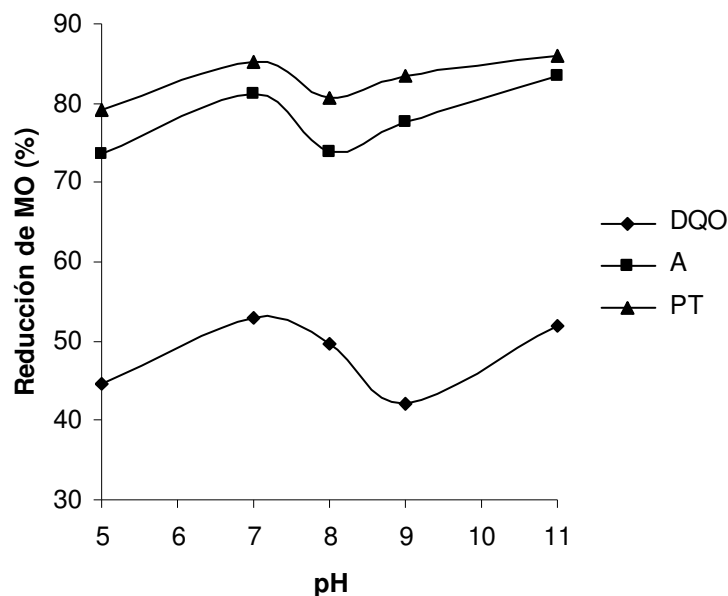


Figura 6.1.20. Influencia del pH sobre la reducción de materia orgánica en el Agua III. Coagulación con hierro (CF-32 a CF-36).

De esta Figura 6.1.20., se observa que en el rango de pH estudiado se aprecian dos máximos de reducción para los tres parámetros estudiados, a pH 7 y 11. Como se comentó para el Agua I, esto puede ser debido a que a pH bajo, cercano al punto isoeléctrico, predomina el mecanismo de adsorción-neutralización, mientras que a pH alto (segundo máximo) el mecanismo que predomina es de “sweep-floc” coagulación o coagulación por barrido. Observando el rango de reducción en un parámetro como la DQO, 45-53%, también se podría afirmar que existe una combinación de ambos mecanismos.

De esos dos valores de pH, estudiando su influencia sobre el % Sedimentado, Figura 6.1.21., se observa que a pH 5-6 el % Sedimentado es menor, lo que conlleva mayor volumen de líquido clarificado. En este rango de pH, los parámetros de sedimentabilidad están interrelacionados.

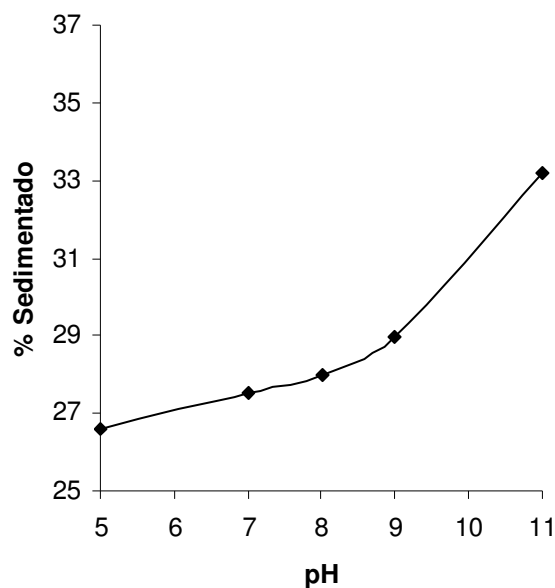


Figura 6.1.21. Influencia del pH sobre el % Sedimentado en el Agua III. Coagulación con hierro (CF-32 a CF-36).

Viendo los resultados de la Tabla 5.1.12. y la figura anterior, se observa que del pH 6 a 7, el porcentaje sedimentado y el SVI aumentan,

mientras que la Velocidad de sedimentación disminuye. Esto puede ser debido a los numerosos y pequeños flóculos que se producen, los cuales ocasionan una menor compresión de los sólidos ocupando así un mayor volumen. Sorprendentemente, en este punto (pH 7) es donde las reducciones de DQO, aromaticidad y polifenoles son mayores, probablemente porque el área específica del sólido adsorbente es mayor.

En el siguiente intervalo, pH 7-9, los valores de SVI disminuyen y la velocidad de sedimentación aumenta. En este intervalo, aumenta el tamaño de los flóculos y disminuye el volumen de lodos, debido a que se produce una mejor compresión. Sin embargo, se produce una mejor reducción de DQO debido a que existe una disminución del área activa de adsorción. Para el intervalo de pH 9-11, el mecanismo que predomina es el de "sweep-floc" coagulación. A este rango de pH los valores de reducción de DQO eran altos, sin embargo hay un empeoramiento de los parámetros de sedimentabilidad. Con lo visto anteriormente, se puede decir que en el Agua III, el pH 6 puede ser óptimo para obtener un agua clarificada de mejores características, aún existiendo cualidades indeseables como una cantidad elevada de sedimentos o fangos.

Como conclusión final respecto a la influencia del pH, se puede decir, que cuanto mayor sea la cantidad de materia orgánica que posea el agua de cocido, el proceso de coagulación va a requerir un valor de pH más elevado para obtener un líquido clarificado con mejores características.

6.1.1.4. Influencia de la dosis de coagulante.

La dosis de coagulante a aplicar a un agua depende de la turbidez de la misma y del pH; por otra parte, el rango o intervalo de pH más adecuado está muy relacionado con la dosis de coagulante, de tal manera que cuanto

mayor es la dosis de coagulante, mayor es el intervalo de pH eficaz para el proceso de coagulación.

En las Aguas III y IV, aguas de cocido con mayor número de calderadas, y por tanto de mayor contaminación, se estudió la influencia de la dosis de coagulante. Para ello, en ambas aguas se modificó la dosis de coagulante (cloruro férrico) entre 200 y 1500 mg/L, manteniendo constantes las siguientes variables: pH 7, velocidad de agitación 150 rpm y tiempo de mezcla 15 minutos. El análisis del líquido sobrenadante ofreció los resultados que se detallan en las Tablas 5.1.13 y 5.1.16. Se estudió la reducción de DQO, aromaticidad y polifenoles en los dos tipos de agua y se estableció la influencia sobre dicha reducción de la dosis de coagulante (ver Figuras 6.1.22., 6.1.23. y 6.1.24.).

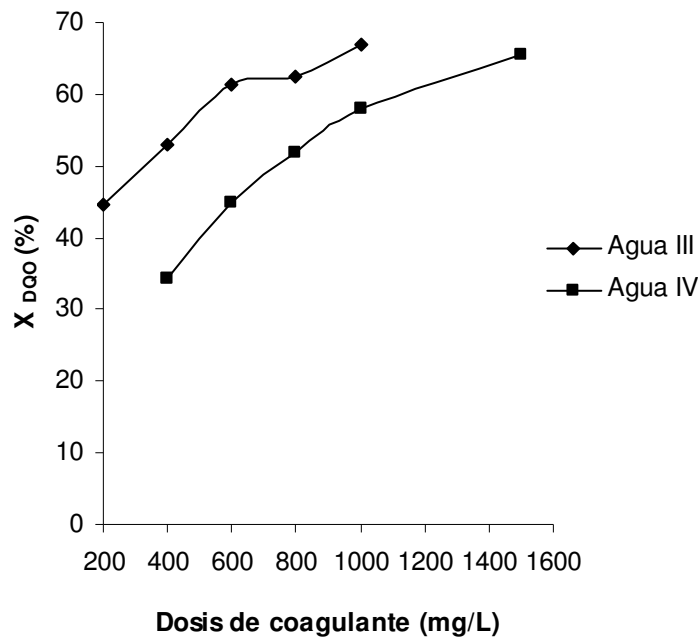


Figura 6.1.22. Influencia de la dosis de cloruro férrico sobre la reducción de DQO en las Aguas III y IV. Coagulación con hierro (CF-37 a CF-41 para Agua III; CF-45 a CF-48 para Agua IV).

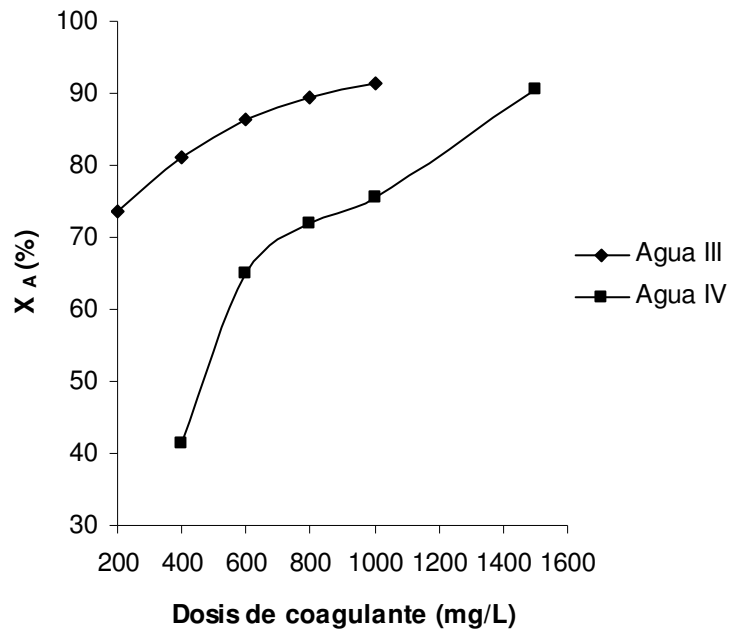


Figura 6.1.23. Influencia de la dosis de coagulante sobre la reducción de aromaticidad en el Agua III y IV. Coagulación con hierro (CF-37 a CF-41 para Agua III; CF-45 a CF-48 para Agua IV).

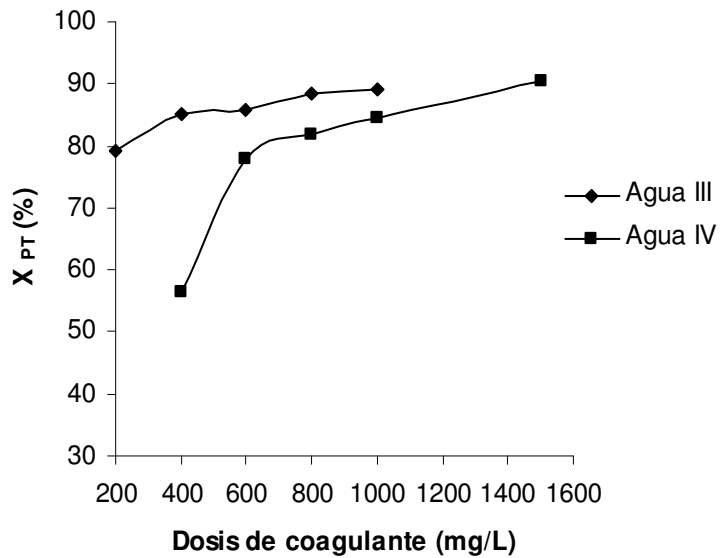


Figura 6.1.24. Influencia de la dosis de coagulante sobre la reducción de polifenoles en el Agua III y IV. Coagulación con hierro (CF-37 a CF-41 para Agua III; CF-45 a CF-48 para Agua IV).

Hay dos mecanismos por los cuales las altas dosis de coagulante puede favorecer la coagulación: por aumento de la concentración del hidróxido del metal precipitado y por agrupamiento de partículas formando agregados por el mecanismo de coagulación por barrido o “sweep-floc” (Ching H. y col, 1994). En esta agua residual, la adición de altas dosis de coagulante favorece la formación de numerosos flóculos de pequeño tamaño, favoreciendo la eliminación de la materia orgánica debido al aumento de superficie disponible para la adsorción. Sin embargo, bajas dosis de coagulante favorecen la formación de un menor número de flóculos cuyo tamaño es mayor. Esto ocasiona peores resultados de reducción, pues disminuye el área disponible para la adsorción de materia orgánica.

Todo esto se puede apreciar en las Figuras 6.1.22. a 6.1.24., donde se observa claramente que para dosis crecientes de coagulante, se favorece la reducción de materia orgánica en las Aguas III y IV. Dosis de coagulante de 1000 mg/L para el agua III y 1400 mg/L para el agua IV provocan similares valores de reducción de DQO (aproximadamente 65 %), aromaticidad y polifenoles (aproximadamente 90 %) en los dos tipos de aguas.

Para dosis bajas de coagulante, la reducción de DQO es mínima, sobre todo en el agua de cocido con mayor contenido de materia orgánica (Agua IV). Asimismo, el líquido clarificado resultante de la sedimentación presenta reducciones de aromaticidad y polifenoles muy inferiores a las que se consigue con dosis elevadas de coagulante.

Las Figuras 6.1.22., 6.1.23. y 6.1.24., muestran que el Agua IV necesita mayor dosis de coagulante que el Agua III para obtener similares resultados de reducción de materia orgánica (un aumento de 400 mg/L para la DQO y polifenoles, y un aumento de 600 mg/L para los polifenoles totales).

Por otra parte, se estudió la influencia de la dosis de coagulante sobre el % Sedimentado y el Índice Volumétrico de Lodos en el Agua III. Este estudio queda representado en las Figuras 6.1.25. y 6.1.26. en las que se observa claramente que una mayor dosis de coagulante conlleva un mayor porcentaje de sedimentos y un aumento del Índice Volumétrico de Lodos.

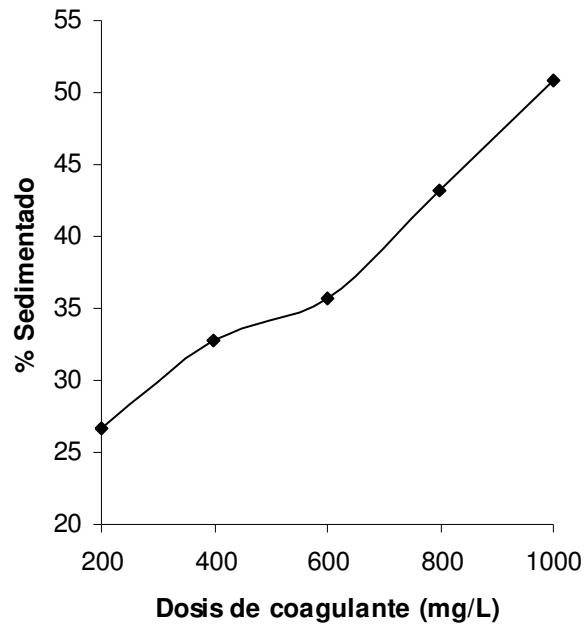


Figura 6.1.25. Influencia de la dosis de cloruro férrico sobre el % Sedimentado en el Agua III. Coagulación con hierro (CF-37 a CF-41).

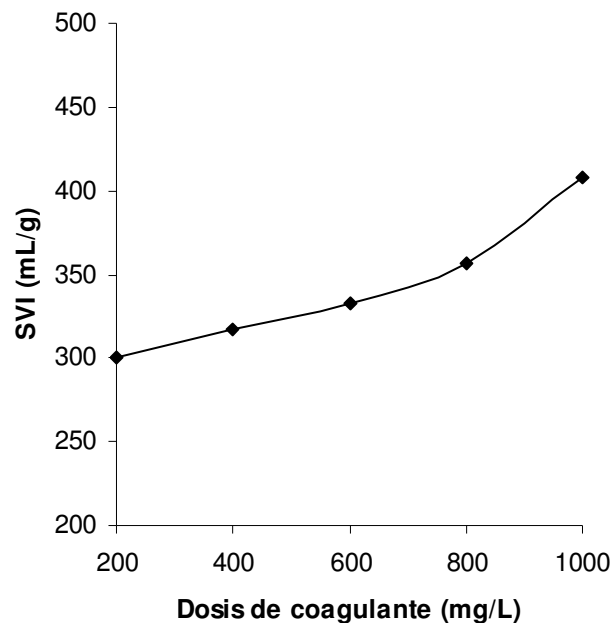


Figura 6.1.26. Influencia de la dosis de cloruro férrico sobre el SVI en el Agua III. Coagulación con hierro (CF-37 a CF-41).

Se observa un aumento lineal en el SVI y % Sedimentado conforme se incrementa la dosis de cloruro férrico. Estos resultados parecen indicar que un aumento de la dosis de coagulante lleva consigo un aumento considerable del número de coágulos, cada vez más pequeños y estables en disolución, que favorecen un aumento del % Sedimentado y el SVI y una disminución de la Velocidad de sedimentación (V_s).

Como conclusión de los resultados obtenidos se puede decir que para las Aguas III y IV, las dosis de coagulante idóneas con las que se consiguen unas mayores reducciones de materia orgánica son 1000 y 1500 mg/L, respectivamente. Aunque con estas dosis se consiguen aguas con mejores características, sin embargo, existen parámetros que se empeoran (lodos generados). Concentraciones de coagulante entre 600-800 mg/L para el Agua III y entre 800-1000 mg/L para el Agua IV, serían concentraciones medias de compromiso que mejorarían el volumen de lodos.

Si en un agua de cocido con menor contenido en materia orgánica, como el Agua II, se estudia la influencia de la dosis de coagulante sobre parámetros, como las reducciones de DQO, aromaticidad y polifenoles, se observa que la dosis de coagulante de 400 mg/L es la idónea para conseguir un agua con mejores características (Figura 6.1.27.).

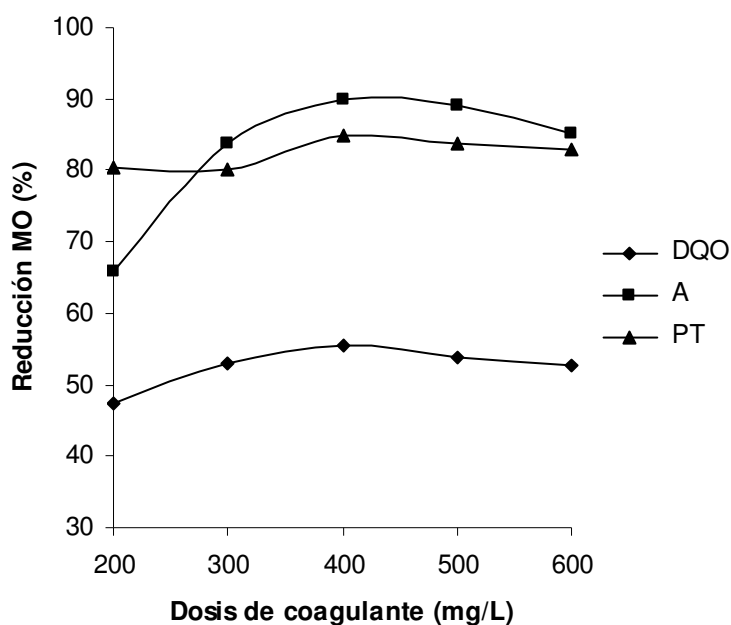


Figura 6.1.27. Influencia de la dosis de cloruro férrico sobre la reducción de materia orgánica en el Agua II. Coagulación con hierro (CF-27 a CF-31).

Con respecto a la influencia de la dosis de coagulante sobre el SVI en esta misma Agua II, reflejada en la Figura 6.1.28., existe una franja entre 300 y 400 mg/L de dosis de coagulante, donde el volumen ocupado por lodos es menor y fuera de este rango, dicho volumen aumenta.

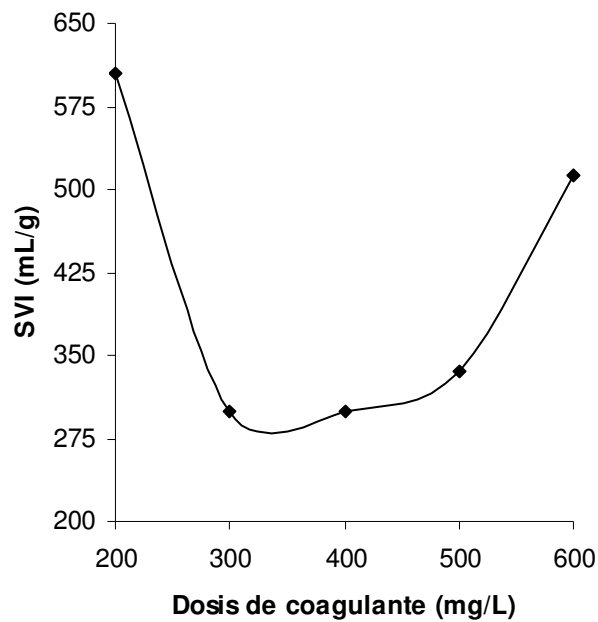


Figura 6.1.28. Influencia de la dosis de coagulante sobre el SVI en el Agua II. Coagulación con hierro (CF-27 a CF-31).

En definitiva, para el Agua II con una dosis de coagulante de 400 mg/L se consigue un líquido clarificado con unas características óptimas y un menor volumen de lodos.

6.1.1.5. Influencia de la temperatura.

En el Agua III, se estudió la influencia de la temperatura sobre el proceso de coagulación utilizando cloruro férrico como coagulante. Otros trabajos han estudiado el efecto de la temperatura en el rango de 1-25°C, pero no se han encontrado trabajos de coagulación a una temperatura superior a 25°C. Se han realizado experimentos a 20, 40, 60 y 80°C con las siguientes condiciones: tiempo de mezcla 15 minutos, velocidad de agitación 150 rpm, pH 7 y dosis de coagulante 1000 mg/L.

Se realizaron análisis del líquido claro obteniéndose los resultados que se detallan en la Tabla 5.1.14. En las Figuras 6.1.29. a 6.1.30. se

estudia la influencia de la temperatura sobre la reducción de materia orgánica y % Sedimentado, respectivamente.

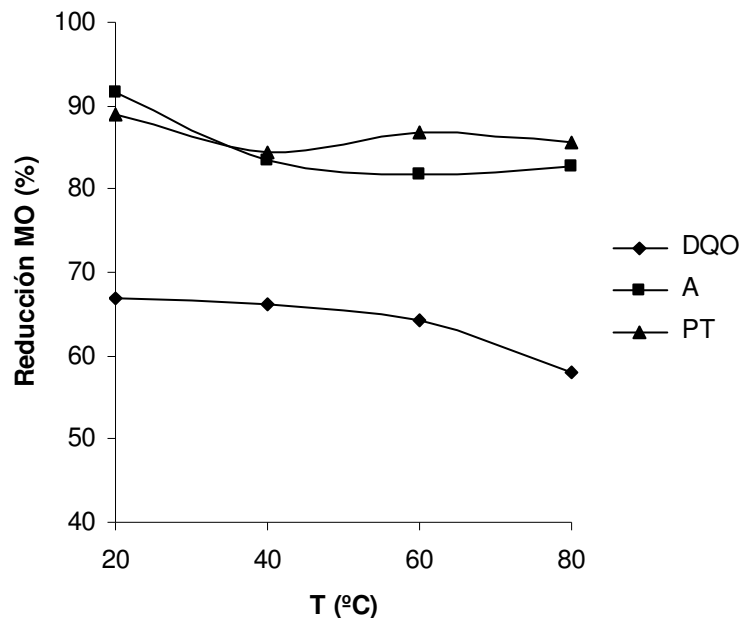


Figura 6.1.29. Influencia de la temperatura sobre la reducción de materia orgánica en el Agua III. Coagulación con hierro (CF-42 a CF-44).

Según refleja la Figura 6.1.29., un aumento de la temperatura tiene un efecto ligeramente negativo en la reducción de materia orgánica. Concretamente, un aumento de la temperatura de 20 a 80°C supone una reducción de la eficacia del proceso desde el 67% al 58% para la DQO, desde el 92% al 83% para los compuestos aromáticos y desde el 89% al 86% para los polifenoles totales. La variación de temperatura en el agua en el proceso de coagulación afecta a la hidrolización de las sales metálicas; esto puede ser debido a la dependencia de las reacciones de hidrólisis, precipitación y solubilidad del hidróxido de metal con la temperatura (Van der Woude y col., 1983; Vik y col., 1989; Hem y col., 1990).

La modificación de temperatura en el agua puede afectar a las reacciones de hidrólisis del metal hierro y al equilibrio de la fase sólida con las especies disueltas en la disolución. Con el aumento de la temperatura, la

hidrólisis de las sales de Fe (III) se acelera, y el tiempo que tarda en formarse las especies poliméricas de hierro disminuye rápidamente (Van der Woude y col., 1983). Morris y Knocke afirman que la precipitación del hierro y aluminio (III) no se ve afectada significativamente en el rango de 1 a 23°C (Morris y col., 1984).

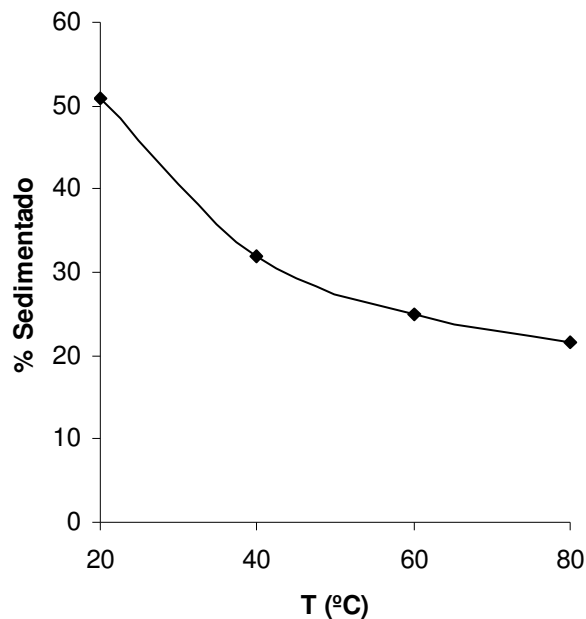


Figura 6.1.30. Influencia de la temperatura sobre el % Sedimentado en el Agua III. Coagulación con hierro (CF-42 a CF-44).

Respecto a los parámetros de sedimentabilidad, un incremento de la temperatura favorece una mayor velocidad de sedimentación, un menor % de Sedimentos y SVI. A diferencia de lo observado anteriormente, donde las temperaturas bajas (20°C) favorecía la reducción de materia orgánica, la sedimentabilidad del proceso se ve favorecida con un aumento de temperatura.

Así se concluye, diciendo que la temperatura óptima para llevar a cabo el proceso de coagulación es de 40°C. A esta temperatura se dan buenas reducciones de materia orgánica y el volumen de lodos es menor que cuando la reacción tiene lugar a 20°C. Asimismo, como se observa en la Figura 6.1.29., la influencia de la temperatura no es significativa en cuanto a

reducción de materia orgánica, y temperaturas bajas favorecerían el posterior proceso de floculación, ya que a temperaturas elevadas aumentan la velocidad de difusión del floculante y de colisión de partículas, resultando desfavorable la adsorción por ser exotérmica.

6.2. COAGULACIÓN UTILIZANDO SULFATO DE ALUMINIO COMO COAGULANTE.

En este apartado se discuten los resultados obtenidos en el proceso de coagulación mediante sulfato de aluminio de las aguas residuales de la industria del corcho. Los experimentos se realizaron con distintos tipos de aguas, con un contenido diferente de materia orgánica (Agua II, III y IV).

6.2.1. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES OPERATIVAS Y PARÁMETROS DE SEDIMENTABILIDAD.

Las variables de operación que se modificaron en el proceso de coagulación mediante sulfato de aluminio para todas las aguas fueron la velocidad de agitación (60, 150 y 300 rpm), el tiempo de mezcla (5, 15 y 30 min), el pH (4-11) y la dosis de coagulante (33-166 mg/L de aluminio) con objeto de establecer sus influencias en los procesos ensayados. En el apartado 5.2. quedan detallados los resultados obtenidos en las experiencias realizadas.

En este apartado, se estudia la influencia de las variables que afectan al proceso de coagulación sobre la reducción de varios parámetros relacionados con la calidad de las aguas (DQO, aromaticidad y polifenoles totales), y sobre algunos parámetros de sedimentabilidad.

6.2.1.1. Influencia de la velocidad de agitación.

A la hora de añadir el reactivo coagulante es necesaria para la formación del flóculo una velocidad de agitación adecuada. En las tres aguas se estudia la influencia de la velocidad de agitación. Para ello se fijaron las siguientes condiciones:

- ✓ tiempo de mezcla: 5 minutos (Agua II, III y IV).
- ✓ pH: 5 (agua II) y 7 (agua III y IV).
- ✓ dosis de coagulante: 66 mg/L de aluminio (agua II) y 83 mg/L (agua III y IV).

Se varió la velocidad de agitación desde un valor de 60 rpm a 300 rpm. Los resultados obtenidos en los líquidos sobrenadantes se detallan en las Tablas 5.2.2., 5.2.8. y 5.2.13. Mediante los ensayos de laboratorio realizados en el presente trabajo se puede constatar la importancia de la agitación en la fase de desestabilización. Las Figuras 6.2.1., 6.2.2. y 6.2.3. muestran las reducciones de DQO, aromaticidad y polifenoles que se producen en las Aguas tipo II, III y IV a diferentes velocidades de agitación.

Al estudiar la influencia de la velocidad de agitación sobre las Aguas tipo II, III y IV, puede deducirse que para las aguas más diluidas (Agua II y III) la velocidad de mezcla no tiene una influencia apreciable en la reducción del contenido de materia orgánica, obteniéndose grados de eliminación similares para las velocidades investigadas. En cambio, para el agua más concentrada (Agua IV), se observa un incremento importante en la depuración al aumentar la velocidad de agitación de 60 a 300 rpm. Así, las reducciones obtenidas en DQO, aromaticidad y polifenoles totales aumentan respectivamente en un 39%, 66% y 58%, poniéndose de manifiesto la importancia de una elevada velocidad de agitación en las aguas más concentradas.

Obviamente, al existir en esta agua IV una mayor concentración de sólidos y materia orgánica, la intensidad de agitación debe ser mayor para conseguir la correcta difusión de los cationes positivos y su interacción de forma efectiva con una mayor cantidad de partículas coloidales.

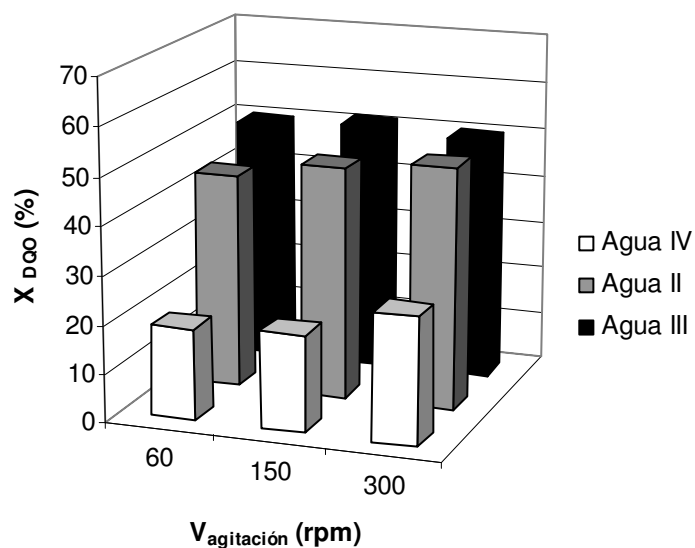


Figura 6.2.1. Influencia de la velocidad de agitación sobre la reducción de DQO. Coagulación con aluminio (CA-4 a CA-6 para Agua II; CA-22 a CA-24 para Agua III y CA-37 a CA-39 para Agua IV).

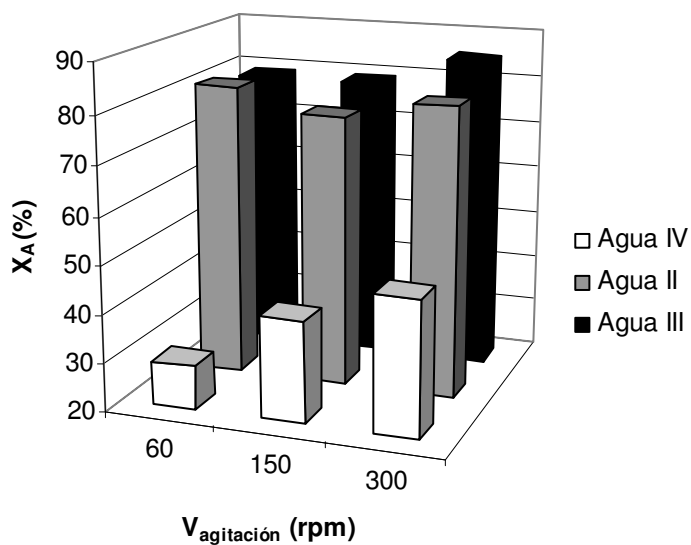


Figura 6.2.2. Influencia de la velocidad de agitación sobre la reducción de aromaticidad. Coagulación con aluminio (CA-4 a CA-6 para Agua II; CA-22 a CA-24 para Agua III y CA-37 a CA-39 para Agua IV).

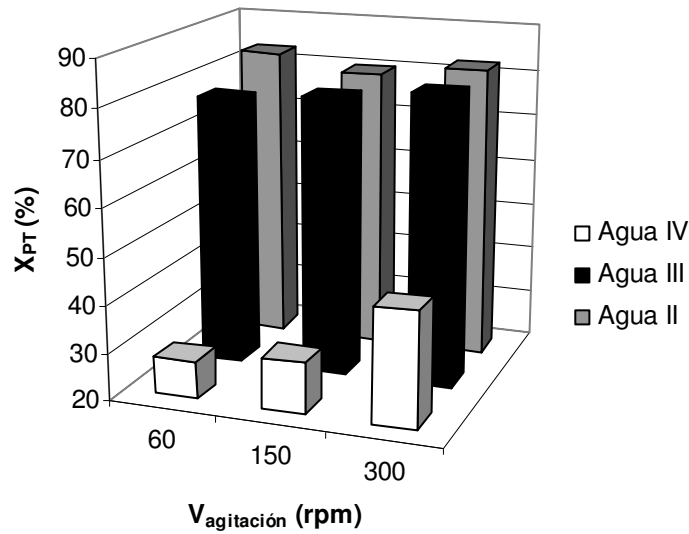


Figura 6.2.3. Influencia de la velocidad de agitación sobre la reducción de polifenoles. Coagulación con aluminio (CA-4 a CA-6 para Agua II; CA-22 a CA-24 para Agua III y CA-37 a CA-39 para Agua IV).

En las figuras anteriores, se observa que para el Agua III las reducciones de DQO, aromaticidad y polifenoles totales son muy superiores a las conseguidas con el Agua IV, trabajando en las mismas condiciones experimentales. Esto indica que en aguas con menor contenido de materia orgánica, el proceso de coagulación consigue una mayor reducción de los tres parámetros estudiados.

De cara al diseño de un sedimentador, se analiza la influencia de la velocidad de agitación sobre el SVI y la V_s en el Agua III y IV. A modo de ejemplo, en la Figura 6.2.4. y 6.2.5., quedan reflejados los parámetros de sedimentabilidad estudiados para cada velocidad de agitación. Una velocidad de agitación elevada produce una alta difusión de cationes de aluminio, de modo que éstos interaccionan eficazmente con la materia orgánica presente en el agua residual provocando elevadas reducciones de estos compuestos orgánicos. Sin embargo, una agitación enérgica favorece la fractura de los coágulos, dando lugar a mayor número de coágulos pero

de menor tamaño que los producidos a velocidades de agitación más pequeñas.

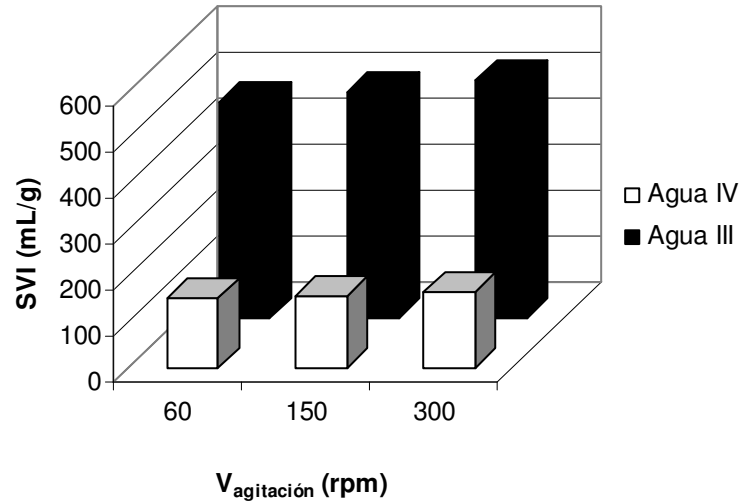


Figura 6.2.4. Influencia de la velocidad de agitación sobre el SVI en el Agua III y IV. Coagulación con aluminio (CA-22 a CA-24 para Agua III y CA-37 a CA-39 para Agua IV).

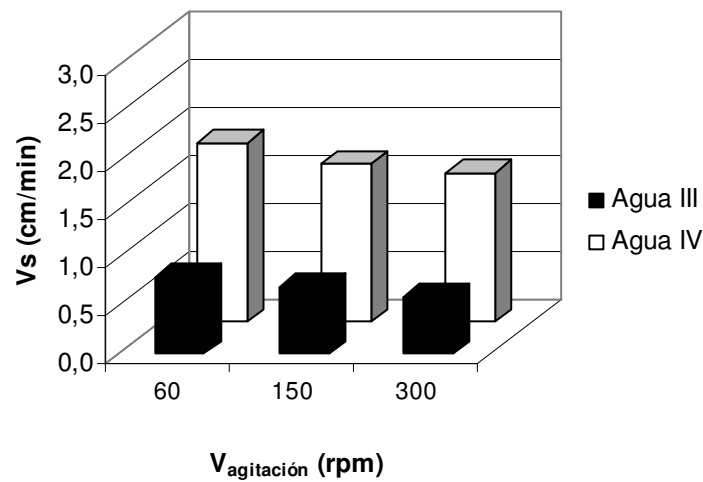


Figura 6.2.5. Influencia de la velocidad de agitación sobre la Vs en el Agua III y IV. Coagulación con aluminio (CA-22 a CA-24 para Agua III y CA-37 a CA-39 para Agua IV).

En las Figura 6.2.4. y 6.2.5. se observa que a medida que aumenta la velocidad de agitación aumenta el Índice Volumétrico de Lodos (SVI) y disminuye la Velocidad de Sedimentación (Vs). Así a 300 rpm se obtienen los siguientes valores para el SVI: 514 mL/g para el Agua III y 162 mL/g para el Agua IV. Por el contrario, para una velocidad de agitación más baja, 60 rpm, estos valores de lodos descienden ligeramente a 465 y 150 mL/g para las Aguas III y IV.

Así mismo en la Figura 6.2.5. se observa que en las Aguas III y IV, a 60 rpm se obtienen mayores velocidades de sedimentación, aproximadamente un 20 % superior a las obtenidas a 300 rpm. En el resto de parámetros de sedimentabilidad se pueden sacar las mismas conclusiones, a 60 rpm la sedimentación es mejor pues los valores del porcentaje sedimentado y los SST son menores.

Teniendo en cuenta todos los parámetros estudiados, incluido la eliminación de materia orgánica, se puede decir que la velocidad de 300 rpm es la óptima para conseguir mayores reducciones de materia orgánica, mientras la velocidad de 60 rpm es la idónea para obtener los mejores parámetros de sedimentabilidad.

6.2.1.2. Influencia del tiempo de mezcla.

Como ya se expuso en el punto 6.2.1., en esta sección se estudia la influencia del tiempo de mezcla con el coagulante en las Aguas II, III y IV. Para ello, en las aguas se varía el tiempo de mezcla en 5, 15 y 30 minutos y se fijan las siguientes condiciones:

- ✓ Agua II→pH 7, velocidad de 150 rpm, y dosis de coagulante 66 mg/L de Al.
- ✓ Agua III→pH 5, velocidad de 300 rpm, y dosis de coagulante 83 mg/L de Al.
- ✓ Agua IV→pH 5, velocidad de 300 rpm, y dosis de coagulante 83 mg/L de Al.

Los resultados obtenidos en los análisis del líquido claro del Agua II, III y IV se detallan en las Tablas 5.2.2., 5.2.7. y 5.2.12., respectivamente. A continuación, en las Figuras 6.2.6., 6.2.7. y 6.2.8. se muestran para las tres aguas, los resultados de reducciones de DQO, aromaticidad y polifenoles, respectivamente en ese orden, para distintos tiempos de mezcla.

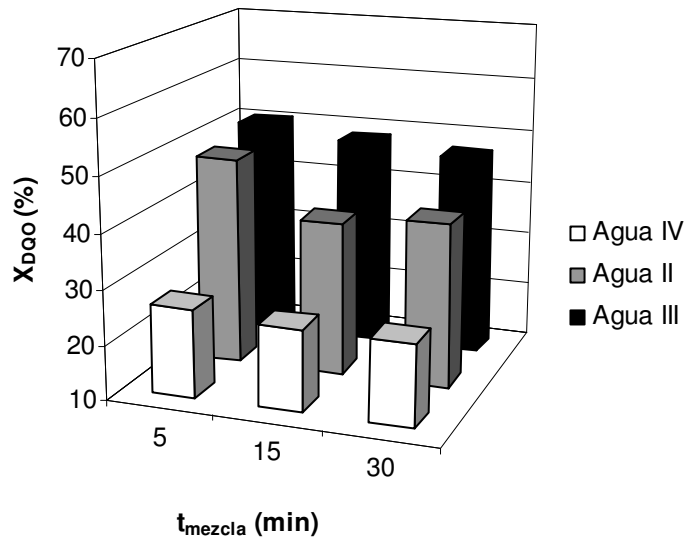


Figura 6.2.6. Influencia del tiempo de mezcla sobre la reducción de DQO. Coagulación con aluminio (CA-1 a CA-3 para Agua II; CA-19 a CA-21 para Agua III y CA-34 a CA-36 para Agua IV).

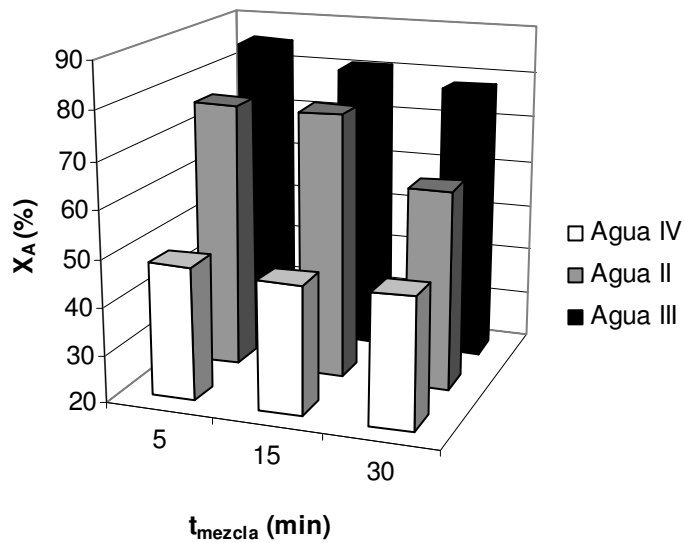


Figura 6.2.7. Influencia del tiempo de mezcla sobre la reducción de aromaticidad. Coagulación con aluminio (CA-1 a CA-3 para Agua II; CA-19 a CA-21 para Agua III y CA-34 a CA-36 para Agua IV).

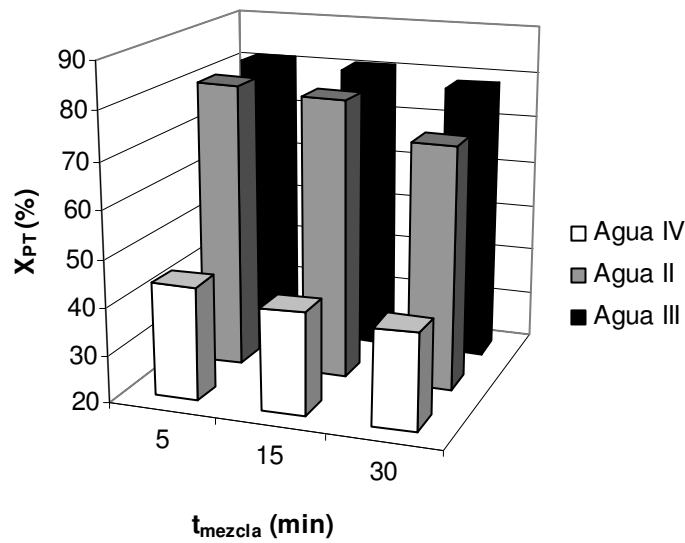


Figura 6.2.8. Influencia del tiempo de mezcla sobre la reducción de polifenoles. Coagulación con aluminio (CA-1 a CA-3 para Agua II; CA-19 a CA-21 para Agua III y CA-34 a CA-36 para Agua IV).

De la observación de las figuras anteriores se pone de manifiesto que para un tiempo de mezcla de 5 minutos, se consigue una mayor eliminación de DQO, aromaticidad y polifenoles. En cambio, para tiempos de mezcla elevados, se observa una disminución de los valores de reducción de materia orgánica. Por tanto, puede decirse que un aumento del tiempo de mezcla provoca la rotura de los enlaces formados rápidamente entre el coagulante y las partículas coloidales, resultando, como consecuencia de ello, una pérdida de eficacia en el proceso (Mühle, 1993).

También se puede observar en las Figuras 6.2.6., 6.2.7. y 6.2.8., que para un tiempo de mezcla de 5 minutos, la reducción de DQO en el Agua III es un 48% superior a la reducción alcanzada en este parámetro en el Agua IV. Por otra parte, las reducciones de aromaticidad y compuestos fenólicos son un 43 % y un 46 % respectivamente, también superiores a las reducciones conseguidas en estos parámetros en el Agua IV. Estos datos indican la mayor eficacia del proceso de coagulación para aguas con menor

contenido en materia orgánica, operando en las mismas condiciones experimentales.

Respecto a la influencia del tiempo de mezcla sobre los parámetros de sedimentabilidad, la bibliografía no se pone de acuerdo sobre la duración de este tiempo. Para algunos autores (Hudson y Wolfner, 1967), que se basan en las teorías de adsorción-desestabilización, una mezcla muy rápida es lo más aconsejable para el proceso de coagulación, mientras otros autores recomiendan prolongar el tiempo durante varios minutos (Camp, 1968; Lettermann y col., 1973). Mhaisalkar y col. (1991) han sugerido algunos valores para seleccionar el tiempo y la velocidad de agitación óptimos. Se estudia la influencia del tiempo de mezcla sobre el % Sedimentado y la Velocidad de sedimentación en las Aguas III y IV. También se estudia la influencia del tiempo de mezcla sobre el SVI en el Agua II.

La Figura 6.2.9. refleja la influencia del tiempo de mezcla sobre el SVI en el Agua tipo II. Se observa que para un tiempo de mezcla de 30 minutos, se consigue un menor volumen de lodos, y por tanto, mayor volumen de líquido clarificado. Este hecho puede deberse a que al aumentar el tiempo de mezcla, los coágulos que crecen y se consolidan son menos, pero de mayor tamaño, aumentando de este modo el peso y la compactación de los mismos. Este hecho se justifica por la mayor V_s y el menor SVI.

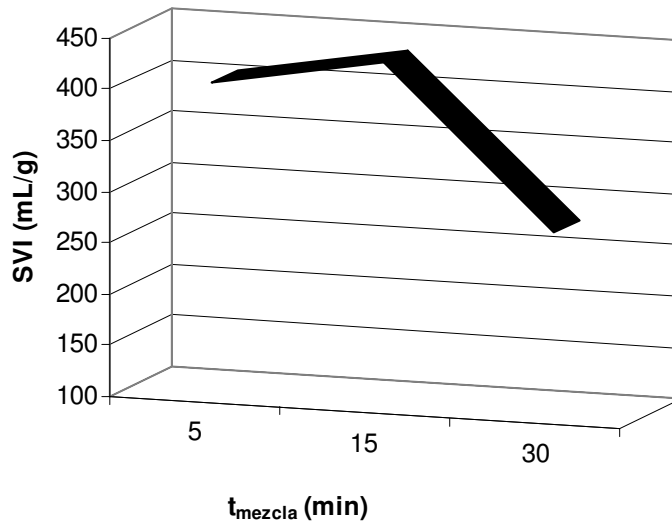


Figura 6.2.9. Influencia del tiempo de mezcla sobre el SVI en el Agua II. Coagulación con aluminio (CA-1 a CA-3).

En las Figuras 6.2.10. y 6.2.11. se estudian para las Aguas III y IV, la influencia del tiempo de mezcla sobre la V_s y el % Sedimentado. Observando los resultados reflejados en la Figura 6.2.10., se puede decir que en el Agua III el tiempo de mezcla no influye de manera notable sobre la velocidad a la que sedimentan los coágulos, siendo los tiempos de 5 y 30 minutos los más recomendados para conseguir una buena sedimentación. Sin embargo, en el Agua IV si se aprecia que un tiempo de mezcla de 30 minutos favorece una sedimentación más dinámica.

Por otra parte, en la Figura 6.2.11., se observa que para tiempos de mezcla elevados se consiguen porcentajes de sedimentos menores, siendo un 13 % para el Agua III y un 30 % para el Agua IV menores que los obtenidos a tiempos de mezcla bajos (5 minutos). Una posible explicación a este hecho es que los coágulos formados a tiempo 5 minutos no son de gran tamaño, son núcleos pequeños y al sedimentar lo hacen a una velocidad menor, dejando volúmenes de lodos y sedimentos más elevados.

En la Figura 6.2.11. también se puede observar que las aguas que presentan mayor contaminación, también conllevan mayor volumen de sedimentos.

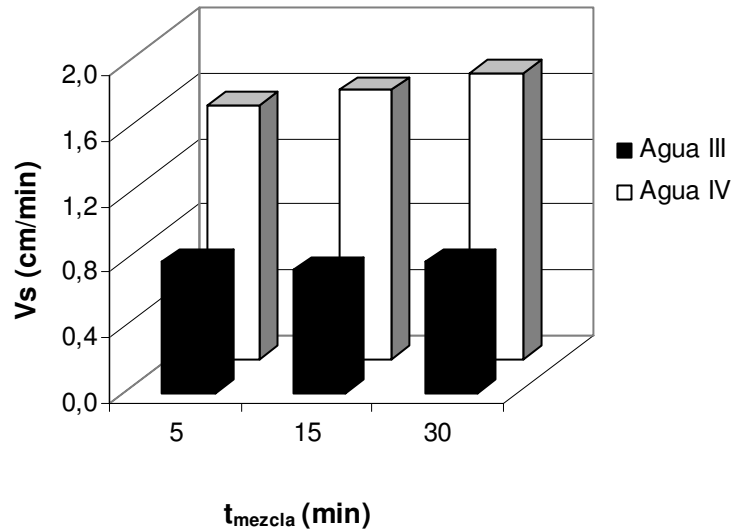


Figura 6.2.10. Influencia del tiempo de mezcla sobre la V_s . Coagulación con aluminio (CA-19 a CA-21 para Agua III y CA-34 a CA-36 para Agua IV).

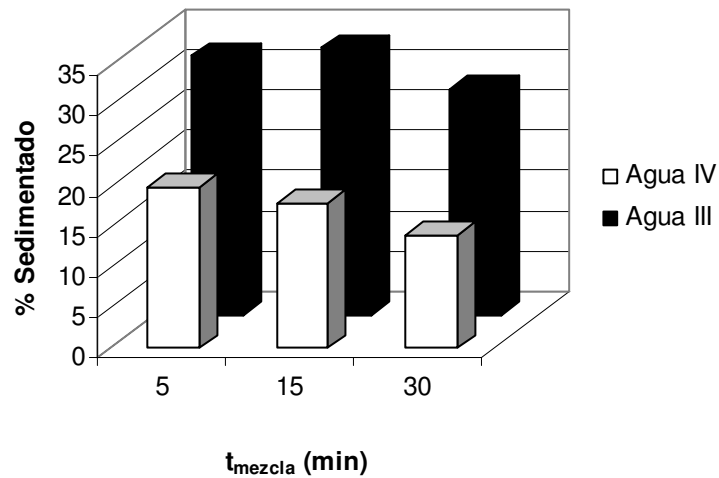


Figura 6.2.11. Influencia del tiempo de mezcla sobre el % Sedimentado. Coagulación con aluminio (CA-19 a CA-21 para Agua III y CA-34 a CA-36 para Agua IV).

Analizando los resultados obtenidos, se pone de manifiesto claramente, que un tiempo de mezcla bajo de 5 minutos es el óptimo para llevar a cabo el proceso de coagulación. Con este tiempo, se consigue que se formen coágulos fuertes (de tamaño adecuado) que arrastran gran cantidad de materia orgánica. Analizando los parámetros de sedimentabilidad para las tres aguas, se puede decir, que tiempos de mezcla elevados favorecen un menor volumen de lodos y una velocidad de sedimentación mayor.

Con todo esto se puede sacar la conclusión, que para conseguir óptimos resultados de eliminación de materia orgánica se necesitan tiempos de mezclas bajos (5 minutos), mientras que para conseguir una buena sedimentación se necesitan tiempos de mezclas elevados (30 minutos).

6.2.1.3. Influencia del pH.

El pH es el factor más influyente para el buen rendimiento del proceso de coagulación. La variación de este parámetro afecta de manera decisiva en los equilibrios de hidrólisis originados por el coagulante, en la formación de hidroxicomplejos mono y polinucleares, y en la concentración de las diferentes especies de aluminio en disolución. Todos estos factores van a determinar el tipo de sedimentación (por arrastre, adsorción, combinación de ambos, etc.) y, por tanto, el rendimiento del tratamiento. Por otro lado, la adición de un catión metálico provoca una reducción automática del pH, tanto mayor cuanto más alta sea la dosis de coagulante y en mayor grado cuanto menor sea la alcalinidad del agua.

Con objeto de establecer la influencia del pH, se llevaron a cabo experimentos en las Aguas tipo II, III y IV, variando el pH entre 4-11 y fijando las siguientes condiciones:

- ✓ Agua II→ tiempo de mezcla 5 min, velocidad de 300 rpm y dosis de coagulante 66 mg/L de Al.
- ✓ Agua III→ tiempo de mezcla 5 min, velocidad de 300 rpm y dosis de coagulante 83 mg/L de Al.
- ✓ Agua IV→ tiempo de mezcla 5 min, velocidad de 300 rpm y dosis de coagulante 83 mg/L de Al.

Los resultados obtenidos en los análisis del líquido claro del Agua II, III y IV se detallan en las Tablas 5.2.4., 5.2.9. y 5.2.14., respectivamente. En las Figuras 6.2.12., 6.2.13. y 6.2.14. se muestran para las tres aguas, los resultados de reducciones de DQO, aromaticidad y polifenoles, respectivamente en ese orden, para distintos pH.

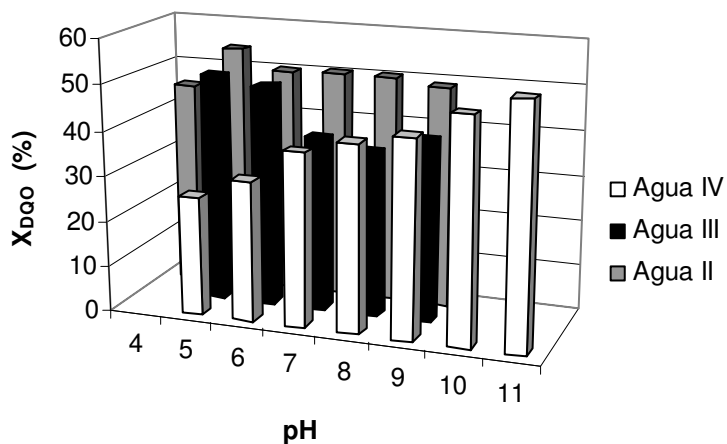


Figura 6.2.12. Influencia del pH sobre la reducción de DQO. Coagulación con aluminio (CA-7 a CA-12 para Agua II; CA-25 a CA-29 para Agua III y CA-40 a CA-46 para Agua IV).

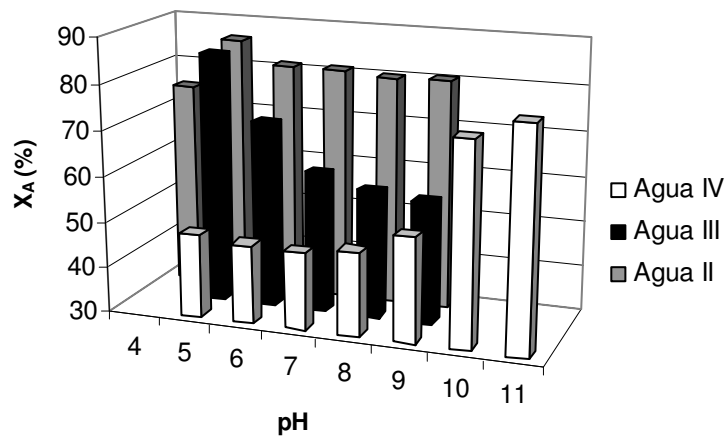


Figura 6.2.13. Influencia del pH sobre la reducción de aromaticidad. Coagulación con aluminio (CA-7 a CA-12 para Agua II; CA-25 a CA-29 para Agua III y CA-40 a CA-46 para Agua IV).

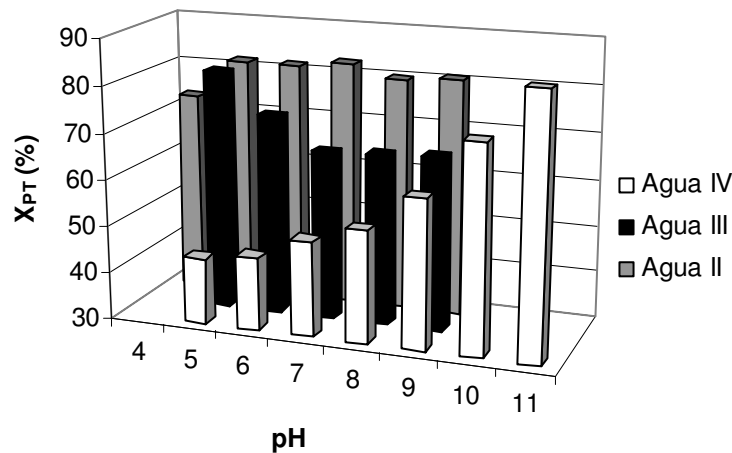


Figura 6.2.14. Influencia del pH sobre la reducción de compuestos fenólicos. Coagulación con aluminio (CA-7 a CA-12 para Agua II; CA-25 a CA-29 para Agua III y CA-40 a CA-46 para Agua IV).

Observando las figuras anteriores, se puede ver que en el Agua tipo II, del amplio rango de pH estudiado, aparece un máximo de reducción a pH 5. A bajo pH, cercano al punto isoeléctrico (en el hidróxido de aluminio está a pH 7,4), el mecanismo que predomina es de adsorción-neutralización de carga.

En el Agua tipo III, se observa un máximo de reducción a pH 5, donde se producen las mayores reducciones de materia orgánica. Esta eliminación de DQO, aromaticidad y polifenoles totales disminuye entre los valores de pH 6-8, y aumenta a pH 9 (para DQO y polifenoles totales). Este segundo máximo de reducción se puede justificar por el mecanismo de coagulación llamado “sweep-floc” o “flóculo barrido” (Weber, 1979; Dentel y Gosset, 1987). En cualquiera de los casos, los resultados de eliminación de materia orgánica pueden resultar de una combinación de ambos mecanismos en el amplio rango de pH.

Para el agua más concentrada, Agua IV, los resultados obtenidos son diferentes. Como se deduce de las Figuras 6.12.12. a 6.12.14., las reducciones en los tres parámetros analizados aumentan apreciablemente al aumentar el pH. La eliminación de DQO progresa de forma casi lineal hasta pH 7, un ligero aumento hasta pH 9, y un segundo salto importante a partir de pH 9, obteniéndose los mejores resultados de coagulación en lo que se refiere a la reducción de materia orgánica a pH 11. La eliminación de aromaticidad varía sensiblemente hasta pH 9 y mejora a pH 11. La mejoría en la eliminación de polifenoles totales se observa al aumentar el pH y de manera más acusada al llegar a pH 11.

En este caso, el valor óptimo se sale fuera del rango operativo habitual de este coagulante, que ronda entre 5-8,5 (Bottero y col., 1987). Sin embargo, una sal metálica como sulfato de aluminio, utilizada en concentraciones suficientemente altas, para ocasionar la precipitación rápida del correspondiente hidróxido, puede provocar que las partículas coloidales puedan quedar inmersas dentro de los precipitados a medida que éstos se forman provocando un mecanismo de barrido (Dentel y Gossett, 1987; Van Benschoten y Edzwald, 1990), dependiente de la velocidad de formación del hidróxido metálico y del grado de sobresaturación de la disolución.

Se puede afirmar de la observación de las figuras anteriores, que los valores de pH de máxima reducción de DQO, aromaticidad y polifenoles totales coinciden. Para el Agua IV, se confirma ese desplazamiento del valor óptimo de eficacia hacia valores de pH altos (lo que se suponía al estudiar el Agua III); por tanto, se puede decir que conforme aumenta la carga contaminante inicial del agua a tratar por coagulación, hay un desplazamiento hacia pHs más altos (manteniendo el resto de variables constantes), si se quieren conseguir las mejores condiciones de depuración.

Como en los apartados anteriores y de cara al diseño de un sedimentador, se estudia la influencia del pH sobre algunos de los

parámetros de sedimentabilidad. Este parámetro tiene gran importancia para aguas con un alto contenido en materia orgánica. El papel del pH está relacionado con la carga eléctrica de los coloides orgánicos e inorgánicos. Se debe tener especial cuidado en su elección, pues un valor inadecuado puede provocar una alta concentración de aluminio residual o un bajo rendimiento del proceso. También se debe tener en cuenta que el fin último de este proceso es la depuración y vertido de un agua residual, por lo que la elección de un pH extremo provocaría necesariamente un posterior tratamiento de neutralización, con el gasto económico que esto conlleva.

Se estudia la influencia del pH sobre el SVI (Agua tipo II), la Vs y % Sedimentado (Agua tipo III y IV). Los resultados obtenidos se reflejan en las Figuras 6.2.15., 6.2.16. y 6.2.17.

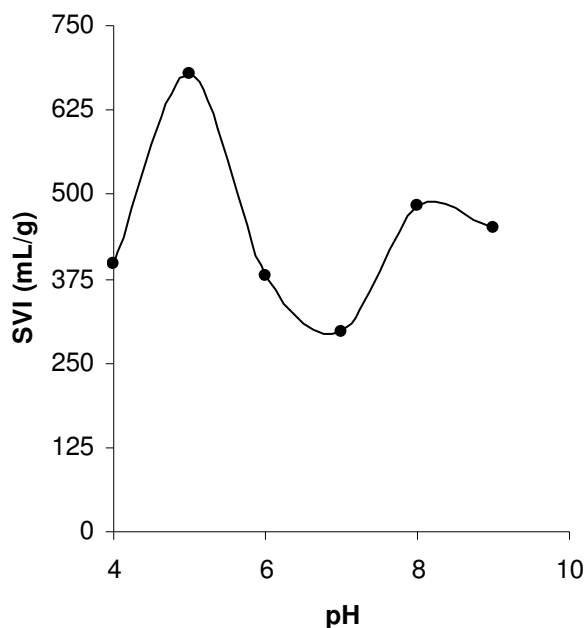


Figura 6.2.15. Influencia del pH sobre el SVI en el Agua II. Coagulación con aluminio (CA-7 a CA-12).

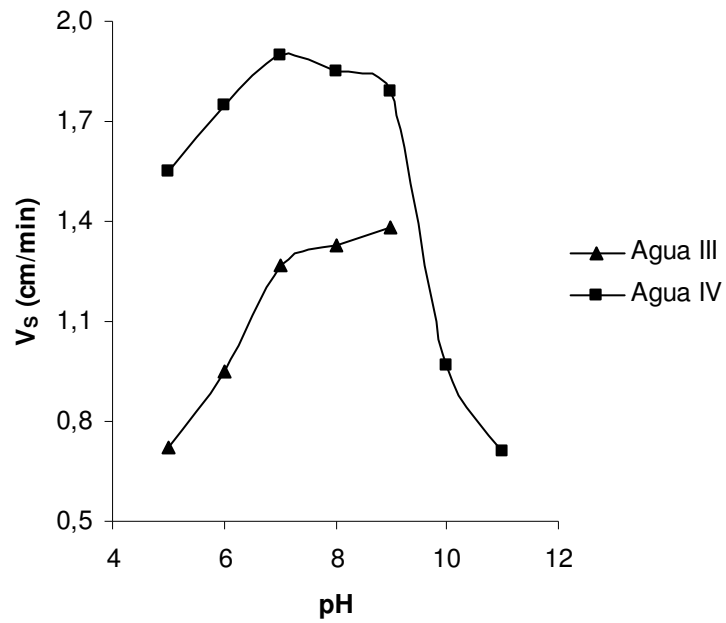


Figura 6.2.16. Influencia del pH sobre la Vs en el Agua III y IV. Coagulación con aluminio (CA-25 a CA-29 para Agua III y CA-40 a CA-46 para Agua IV).

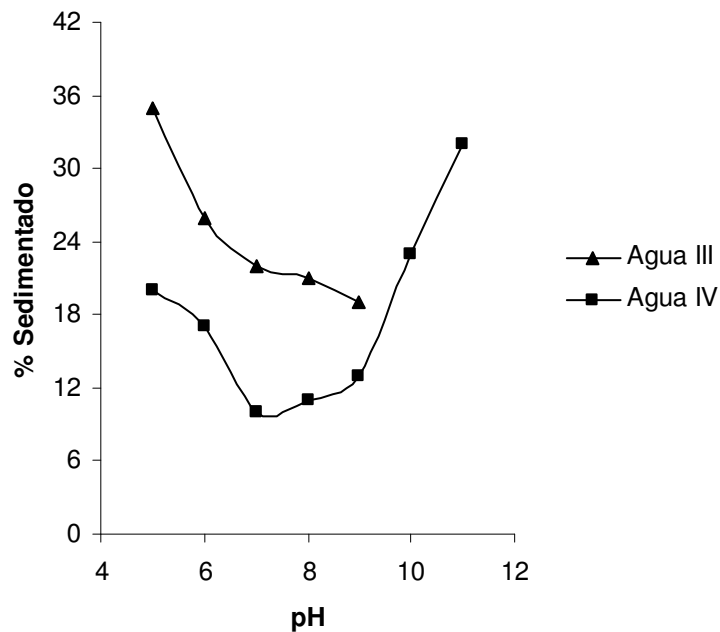


Figura 6.2.17. Influencia del pH sobre el % Sedimentado en el Agua III y IV. Coagulación con aluminio (CA-25 a CA-29 para Agua III y CA-40 a CA-46 para Agua IV).

Según se muestra en la Figura 6.2.15., un intervalo de pH entre 6 y 7 conlleva un menor volumen de lodos, con lo que supone un volumen mayor de líquido clarificado y un agua de mejores características. Con estos resultados obtenidos se puede decir que la reducción de materia orgánica no guarda ningún tipo de relación con la sedimentabilidad, pues a pH 5, los valores de eliminación de materia orgánica son muy elevados, mientras que la sedimentación se produce con un volumen de lodos elevados.

Según los resultados obtenidos en las Figuras 6.2.16. y 6.2.17. para las Aguas tipo III y IV, entre el pH 7 y 9 los porcentajes de sedimentos son menores y las Vs son mayores. Los resultados obtenidos se pueden justificar de la siguiente manera: a pH 5 se produce la coagulación por el proceso de neutralización de carga, formándose gran cantidad de coágulos pequeños, que no producen el rendimiento deseado en unas aguas tan saturadas de coloides, obteniéndose menores velocidades de sedimentación.

Al subir el pH (7 ó 9) se produce un cambio en el mecanismo de coagulación, produciéndose una combinación del mecanismo de arrastre y adsorción. Esto se traduce en un menor SVI, un menor % Sedimentado, mayor SST y una mayor Vs. Sin embargo, a pH 11 (estudiado en el Agua IV), aumenta de manera importante el SVI, la Vs decrece radicalmente (a 0,7 cm/min) y el % de sedimentos aumenta de forma más moderada (33 %). A valores de pH tan elevados, el mecanismo predominante es el de barrido o "sweep-floc", donde la cantidad y rapidez de núcleos de precipitación es mayor, quedando atrapadas una mayor cantidad de partículas coloidales (pero formando coágulos de menor tamaño). Esto se traduce en una mayor eliminación de materia orgánica en suspensión, pero también en una menor Vs, y un mayor SVI. En definitiva, a pH 11 se obtienen peores condiciones en lo que se refiere a la sedimentación.

Teniendo en cuenta ambos factores (reducción de materia orgánica y parámetros de sedimentabilidad), se puede decir que el intervalo de pH entre

7 y 9 es el más interesante para el Agua III y IV, mientras que el intervalo de pH entre 6 y 7 es el más adecuado para el Agua II.

6.2.1.4. Influencia de la dosis de coagulante.

La dosis de aluminio a aplicar a un agua residual, fundamentalmente depende del pH y la concentración de materia orgánica en suspensión presente en el agua. El intervalo más apropiado de pH está relacionado con la dosis de coagulante; cuanto mayor es la dosis del coagulante, más ancho es el intervalo del pH eficaz para la coagulación.

La dosis de coagulación afecta a la nucleación y al crecimiento del flóculo, y a los mecanismos de eliminación de materia orgánica (adsorción/neutralización o coagulación sweep-floc). El mecanismo que predomina para dosis bajas es la adsorción y neutralización de carga, mientras que el mecanismo que predomina para dosis altas es la precipitación del hidróxido de aluminio por coagulación sweep-floc.

Para realizar el estudio de la influencia de la dosis de coagulante sobre el proceso de coagulación, se utilizan las Aguas tipo II, III y IV, con distinta concentración de materia orgánica, como se había comentado en el apartado 5.2., variando la dosis de coagulante entre 33 y 133 mg/L de aluminio (Agua II) y entre 83 y 166 mg/L de aluminio (Agua III y IV). Las condiciones fijadas para las tres aguas fueron las siguientes: pH 5, velocidad de agitación 300 rpm, y tiempo de mezcla 5 minutos.

Los resultados obtenidos en los análisis del líquido claro del Agua II, III y IV se detallan en las Tablas 5.2.5., 5.2.10. y 5.2.15., respectivamente. A continuación, en las Figuras 6.2.18., 6.2.19. y 6.2.20. se muestran para las tres aguas, los resultados de reducciones de DQO, aromaticidad y polifenoles, respectivamente en ese orden, para distintas dosis de aluminio.

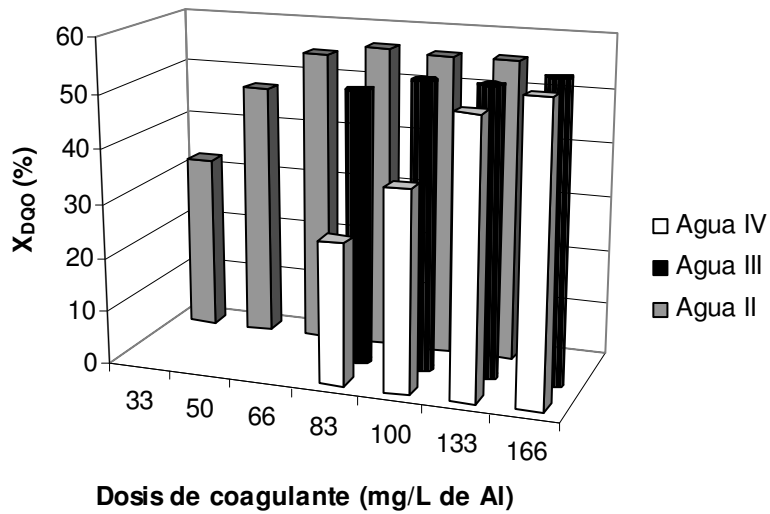


Figura 6.2.18. Influencia de la dosis de coagulante sobre la reducción de DQO. Coagulación con aluminio (CA-13 a CA-18 para Agua II; CA-30 a CA-33 para Agua III y CA-47 a CA-50 para Agua IV).

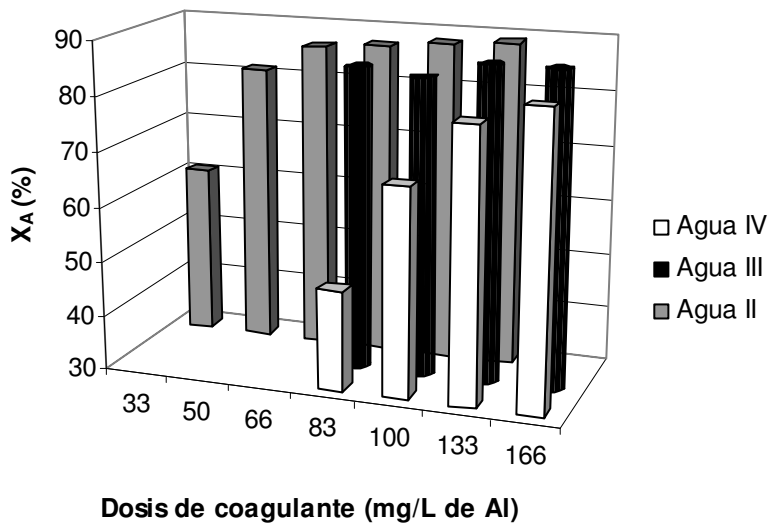


Figura 6.2.19. Influencia de la dosis de coagulante sobre la reducción de aromaticidad. Coagulación con aluminio (CA-13 a CA-18 para Agua II; CA-30 a CA-33 para Agua III y CA-47 a CA-50 para Agua IV).

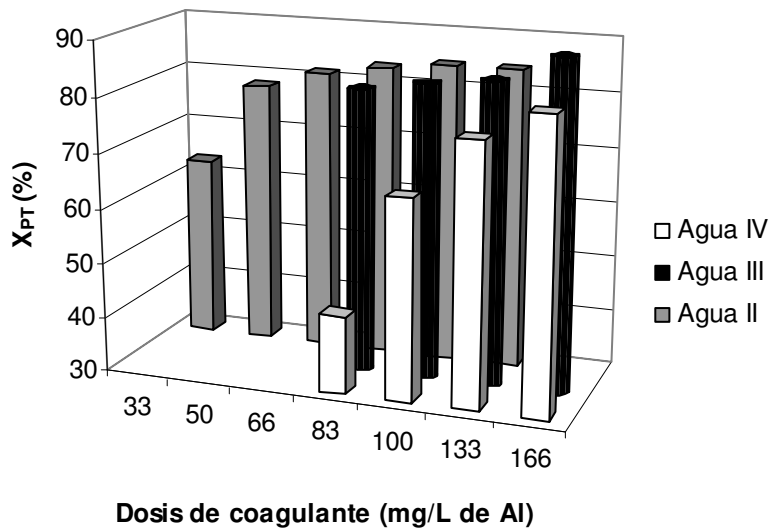


Figura 6.2.20. Influencia de la dosis de coagulante sobre la reducción de polifenoles totales. Coagulación con aluminio (CA-13 a CA-18 para Agua II; CA-30 a CA-33 para Agua III y CA-47 a CA-50 para Agua IV).

En las figuras anteriores, para el agua más diluida (Agua II), se observa que la tendencia en la reducción de DQO, aromaticidad y polifenoles totales es análoga para los tres parámetros, esto es, aumentando con la dosis de coagulante aplicada hasta 83 mg/L de Al^{3+} . A partir de este valor, la reducción obtenida para los tres parámetros se estabiliza en torno a 55%, 88% y 84%, respectivamente.

Para el Agua III, se puede comprobar que la reducción de los diferentes parámetros evaluados aumenta ligeramente al aumentar la dosis de coagulante empleada. Sin embargo, al doblar la dosis de reactivo (de 83 mg/L a 166 mg/L de Al^{3+}) se obtienen incrementos en la eliminación de DQO, aromaticidad y polifenoles totales muy pequeños: 5,5%, 3,6% y 7,5% respectivamente, indicando que no sería rentable, desde un punto de vista económico, utilizar dosis superiores a 83 mg/L.

Para el Agua IV, los resultados obtenidos indican que el porcentaje de reducción de los parámetros analizados aumentan con la dosis de

coagulante. Este incremento es mayor cuando se aumenta la dosis de Al^{3+} de 83 a 100 mg/L, que al pasar de 100 a 133 mg/L. De igual manera, el incremento es aún menos importante al aumentar la dosis de 133 a 166 mg/L. Por tanto, puede concluirse que la dosis óptima se desplaza hacia valores más elevados conforme aumenta la carga contaminante del agua residual.

Se puede deducir que hay una relación estequiométrica o casi estequiométrica entre la DQO, aromaticidad y polifenoles de las aguas residuales y la dosis del coagulante requerido para alcanzar un nivel adecuado de eliminación. En estas condiciones no es fácil determinar el mecanismo principal de desestabilización. Aunque valores altos de dosis de coagulante lleve a pensar en un mecanismo de coagulación sweep-floc, la influencia de la estequiometría o casi estequiometría observada hace pensar que el mecanismo de adsorción-neutralización de carga es el que predomina.

Por último, respecto a la reducción de materia orgánica, se puede observar en las Figuras 6.2.18., 6.2.19. y 6.2.20., que los valores de reducción de DQO, aromaticidad y polifenoles son siempre mayores en las aguas menos contaminadas (Agua II>Agua III>Agua IV). Esta dependencia observada también hace pensar que el mecanismo de la adsorción-neutralización de carga está actuando con importancia.

Se estudia la influencia de la dosis de coagulante sobre el SVI y la V_s (Agua tipo II). En el Agua III y IV se estudia esa influencia sobre los SST. Los resultados obtenidos se reflejan en las Figuras 6.2.21. y 6.2.22.

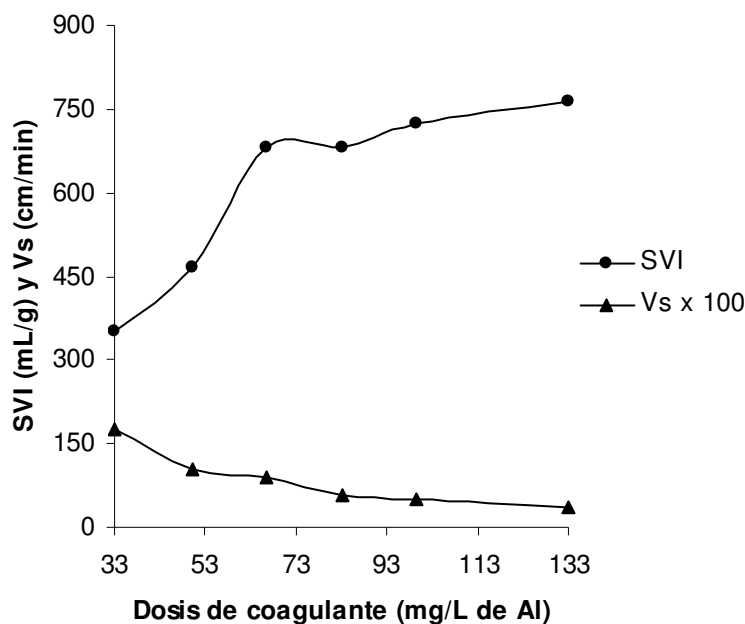


Figura 6.2.21. Influencia de la dosis de coagulante sobre el Índice Volumétrico de Lodos y la Velocidad de sedimentación para el Agua II. Coagulación con aluminio (CA-13 a CA-18).

En la Figura 6.2.21. se observa que a mayores dosis de coagulante los parámetros de sedimentabilidad empeoran, pues la sedimentación es más lenta y el volumen de lodos es mayor, obteniéndose un menor volumen de líquido clarificado. Así a modo de ejemplo, para el Agua II, con una dosis de 33 mg/L se obtiene una velocidad de 1,75 cm/min, muy superior al valor obtenido con la dosis más elevada (133 mg/L), donde la velocidad desciende hasta 0,35 cm/min.

A dosis elevadas de coagulante, se forman muchos coágulos de pequeño tamaño que tardan en sedimentar, y cuando sedimentan no compactan. Como se comentó anteriormente, estos numerosos coágulos si favorecen la eliminación de materia orgánica, pero no favorecen una sedimentación adecuada.

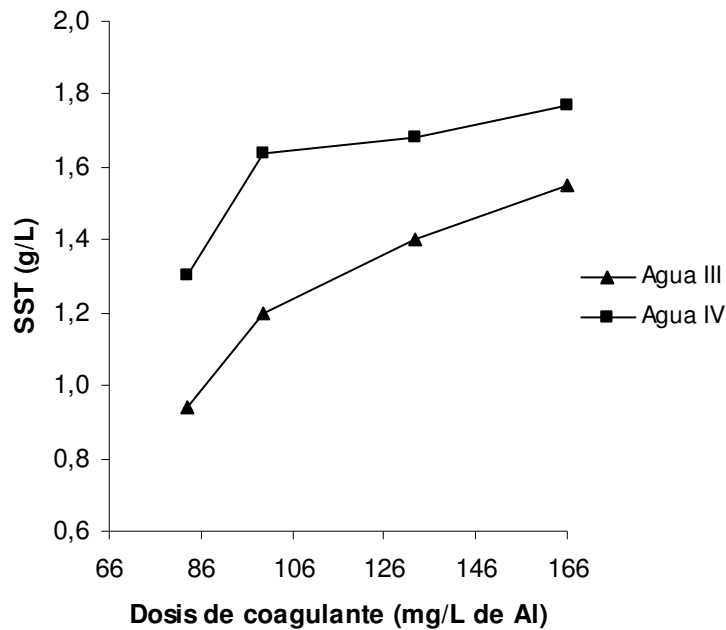


Figura 6.2.22. Influencia de la dosis de coagulante sobre los SST en el Agua III y IV. Coagulación con aluminio (CA-30 a CA-33 para Agua III y CA-47 a CA-50 para Agua IV).

En la Figura 6.2.22., como era de esperar, se observa que este parámetro aumenta cuando las dosis de coagulante son elevadas. Este efecto se aprecia más para dosis superiores a 100 mg/L de Al^{3+} .

En la Figura 6.2.23., los resultados parecen indicar que un aumento de la dosis de coagulante lleva consigo un aumento considerable del número de coágulos, aunque cada vez son más pequeños y estables en disolución, lo que conllevan un % Sedimentado mayor. Esta interpretación apoyaría los resultados obtenidos para el SVI en el Agua II.

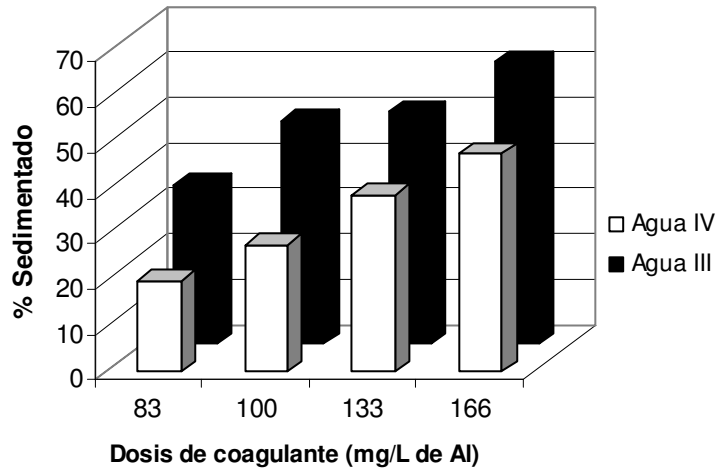


Figura 6.2.23. Influencia de la dosis de coagulante sobre el % Sedimentado en el Agua III y IV. Coagulación con aluminio (CA-30 a CA-33 para Agua III y CA-47 a CA-50 para Agua IV).

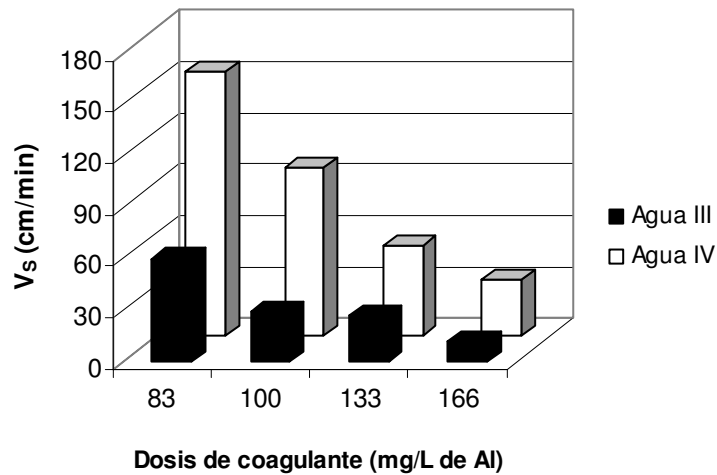


Figura 6.2.24. Influencia de la dosis de coagulante sobre la Vs en el Agua III y IV. Coagulación con aluminio (CA-30 a CA-33 para Agua III y CA-47 a CA-50 para Agua IV).

Como se puede apreciar en la Figura 6.2.24., un incremento de dosis de coagulante acarrea peores condiciones de sedimentabilidad, con una sedimentación más lenta.

De todo lo anterior se deduce que la sedimentación no está favorecida con altas dosis de coagulante, y que por tanto los valores de dosis recomendables para la sedimentación de las tres aguas estudiadas serían: 33 mg/L Al^{3+} en el Agua II y 83 mg/L Al^{3+} en las Aguas III y IV.

Los resultados obtenidos son consecuencia de la evolución de los núcleos formados al incrementar la dosificación del coagulante. Así la adición de una dosis moderada de coagulante produce una cantidad moderada de núcleos de coagulación, la cual consigue arrastrar la práctica totalidad de coloides en suspensión; sin embargo, al ir aumentando la concentración de aluminio, la cantidad de pequeños núcleos de coagulación sigue aumentando, pero no se consiguen formar coágulos pesados ni voluminosos. Esto se traduce en una menor velocidad de sedimentación, un menor porcentaje de agua clarificada (y por tanto un mayor % sedimentado) y un mayor SVI.

Al comparar estos resultados con los obtenidos en la parte de reducción de materia orgánica, se observa una tendencia contraria con la dosis de coagulante, pues dosis elevadas de coagulante favorecen una mayor eliminación de los parámetros estudiados (DQO, A y PT), mientras que los parámetros de sedimentabilidad empeoran al aumentar la dosis del reactivo coagulante. Como consecuencia de ello, en la selección de las condiciones óptimas habría que llegar a un compromiso entre los dos aspectos estudiados: reducción de materia orgánica y parámetros de sedimentabilidad.

6.3. COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN USANDO CLORURO FÉRRICO Y POLÍMEROS ORGÁNICOS.

Elegidas las condiciones óptimas de coagulación con cloruro férrico se lleva a cabo una serie de ensayos de coagulación-floculación combinando el mismo coagulante con cuatro floculantes distintos, de los cuales uno es catiónico (CM/75) y tres aniónicos (AM/1, AS/10 y AS/23).

En estos experimentos, y una vez establecidas las mejores condiciones de coagulación, se han buscado las variables operativas óptimas de floculación (velocidad de agitación, tiempo de mezcla, tipo de floculante y dosis de floculante). También, una vez definidas unas condiciones idóneas de floculación, se han realizado unas series experimentales variando la dosis de coagulante, con objeto de buscar una dosis óptima que minimice los gastos de reactivo coagulante.

Con el tratamiento de coagulación-floculación se intenta mejorar el proceso de depuración, eliminando la mayor cantidad de materia orgánica, y dosificar de forma óptima los reactivos utilizados, disminuyendo los costes del proceso.

6.3.1. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES OPERATIVAS Y PARÁMETROS DE SEDIMENTABILIDAD.

Según lo expuesto en Resultados, apartado 5.3., todos los experimentos se llevaron a cabo sobre el Agua III manteniendo constantes el volumen de reacción (1 litro) y la temperatura (20 °C). Las variables de operación que se modificaron fueron el tipo de floculante (un catiónico y tres aniónicos), dosis de coagulante (400-1000 mg/L), tiempo de mezcla en floculación (5-30 minutos), velocidad de agitación en floculación (40-80 rpm) y dosis de floculante (10-100 mg/L).

6.3.1.1. Influencia de la dosis de coagulante.

En el Agua III, se estudia la influencia de la dosis de coagulante en el proceso de coagulación-floculación, con objeto de economizar la cantidad de reactivo añadido. Para ello, en este agua se modificó la dosis de coagulante entre 400-1000 mg/L, y se fijaron las siguientes condiciones de coagulación: pH 7, velocidad de agitación 300 rpm y tiempo de mezcla 5 minutos. Con respecto a las condiciones de floculación, se fijaron las siguientes variables operativas: velocidad de agitación 40 rpm, tiempo de mezcla 5 minutos, floculante aniónico (AM/1) y dosis de floculante 10 mg/L. El análisis del líquido claro se detalla en la Tabla 5.3.2. Se estudiaron las reducciones de DQO, aromaticidad y polifenoles en el Agua III, a fin de establecer la influencia de la dosis de coagulante en el proceso de coagulación-floculación (véase Figura 6.3.1.).

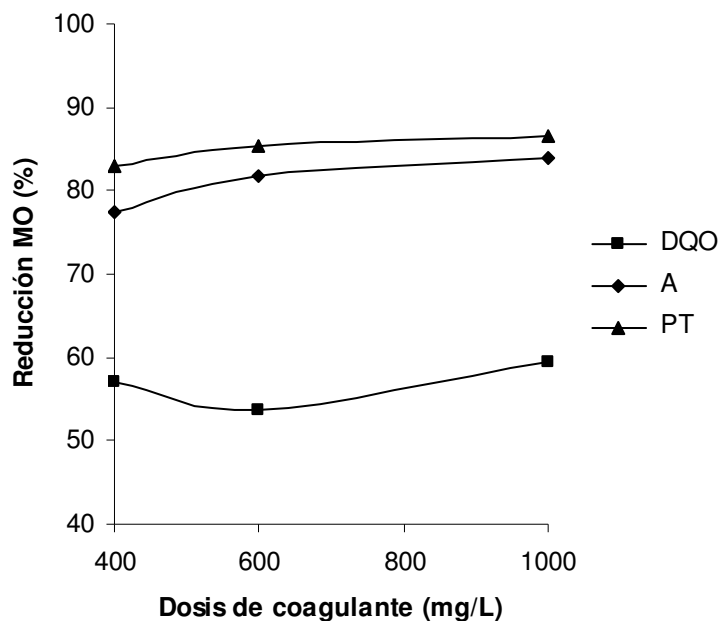


Figura 6.3.1. Influencia de la dosis de coagulante en la reducción de materia orgánica. Coagulación (hierro)-floculación (CFF-1 a CFF-2).

En la Figura 6.3.1., se observa que el aumento de la dosis de coagulante de 400 a 1000 mg/L no supone una mejoría importante en la

reducción de materia orgánica. Por lo tanto, se puede afirmar que con una dosis de coagulante de 400 mg/L se obtienen buenos resultados de eliminación de materia orgánica.

Por otro lado, se estudió la influencia sobre los parámetros de sedimentabilidad (V_s , SVI y % Sedimentado) de la dosis de coagulante en el Agua III. En las Figuras 6.3.2., 6.3.3. y 6.3.4. queda reflejado dicho estudio.

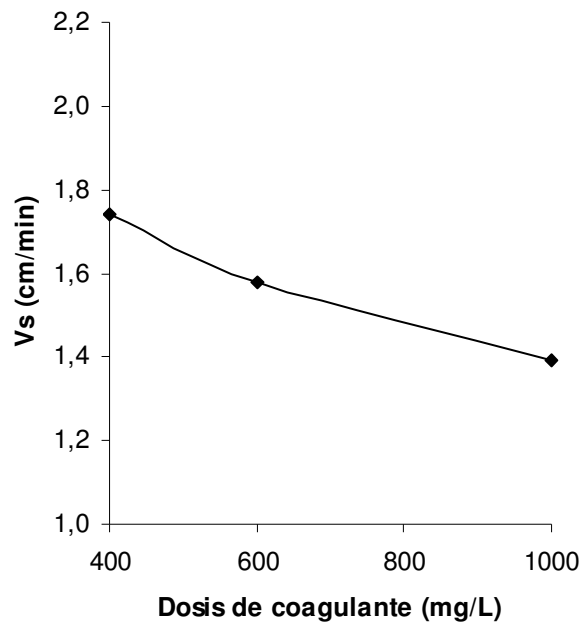


Figura 6.3.2. Influencia de la dosis de coagulante sobre la V_s . Coagulación (hierro)-floculación (CFF-1 a CFF-2).

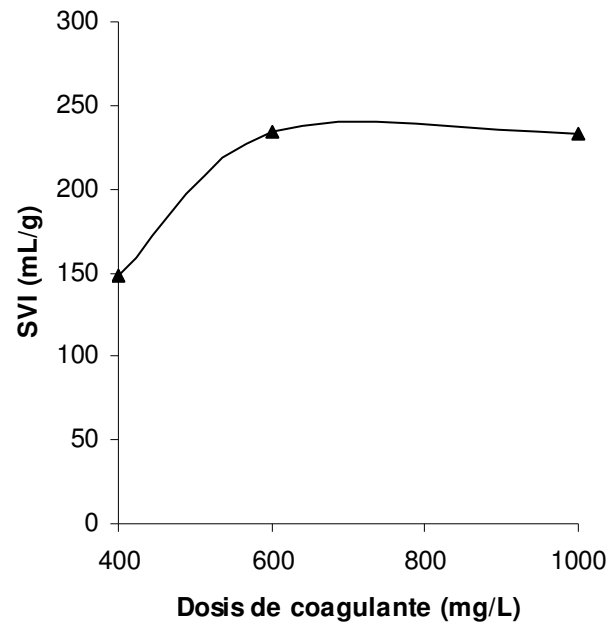


Figura 6.3.3. Influencia de la dosis de coagulante sobre SVI. Coagulación (hierro)-floculación (CFF-1 a CFF-2).

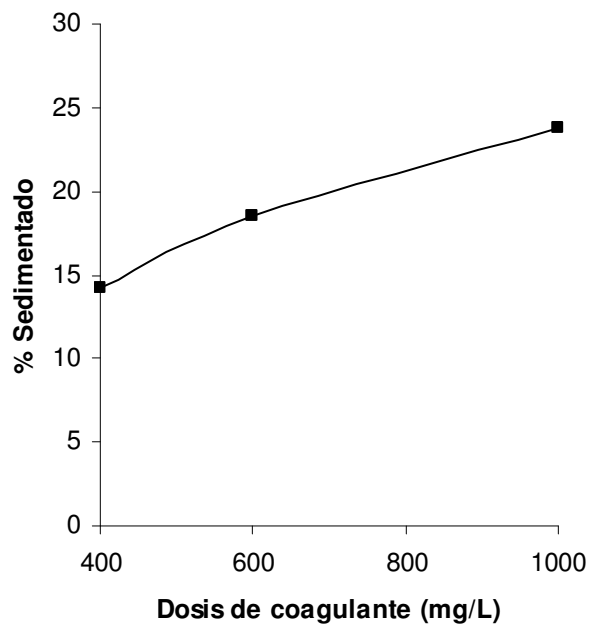


Figura 6.3.4. Influencia de la dosis de coagulante sobre el % Sedimentado. Coagulación (hierro)-floculación (CFF-1 a CFF-2).

Según queda reflejado en las Figuras 6.3.2. a 6.3.4., una dosis de coagulante elevada (1000 mg/L) conlleva un gran volumen de lodos y sedimentos, y una baja velocidad de sedimentación; por el contrario una dosis de coagulante baja (400 mg/L), mejora el proceso de sedimentación, pues el volumen de lodos es mucho menor, además de mejorar la cinética del proceso.

En vista de los resultados obtenidos, se puede concluir diciendo que dosis bajas de coagulante, disminuye el coste del reactivo coagulante y mejora el proceso de eliminación de materia orgánica y sedimentación en el tratamiento de coagulación-floculación.

6.3.1.2. Influencia de la dosis de floculante.

Como ya se ha comentado, en la presente investigación se han utilizado tres floculantes aniónicos (AM/1, AS/10 y AS/23) y un floculante catiónico (CM/75). Se estudia la dosis idónea de floculante que mejore el proceso de coagulación-floculación. Para ello en los floculantes AM/1, CM/75 y AS/10 se modificó la dosis entre 10-100 mg/L, mientras que en el floculante aniónico AS/23, las dosis utilizadas están en el rango de 1-100 mg/L.

Las condiciones de coagulación fijadas fueron: dosis de coagulante 1000 mg/L, pH 7, velocidad de agitación 300 rpm y tiempo de mezcla 5 minutos. En cuanto a las condiciones de floculación, se fijan las siguientes variables operativas: velocidad de agitación 40 rpm y tiempo de mezcla 5 minutos. Terminado el proceso de coagulación-floculación, se realizó el análisis del líquido claro obteniéndose los resultados que se detallan en las Tablas 5.3.3. a 5.3.6.

➤ **Floculante aniónico AM/1**

Se estudiaron las reducciones de DQO, aromaticidad y polifenoles en el Agua III, con objeto de establecer la influencia de la dosis de floculante AM/1 en el proceso de coagulación-floculación (véase Figura 6.3.5.).

Según muestra la Figura 6.3.5., una dosis de 100 mg/L de floculante provoca la mayor reducción de DQO. Sin embargo, se observa que no existen muchas diferencias entre los valores de reducción obtenidos para las distintas dosis de floculante. Una dosis de 40 mg/L de floculante conlleva valores de reducciones de DQO, aromaticidad y polifenoles muy cercanos a los obtenidos con la dosis de 100 mg/L.

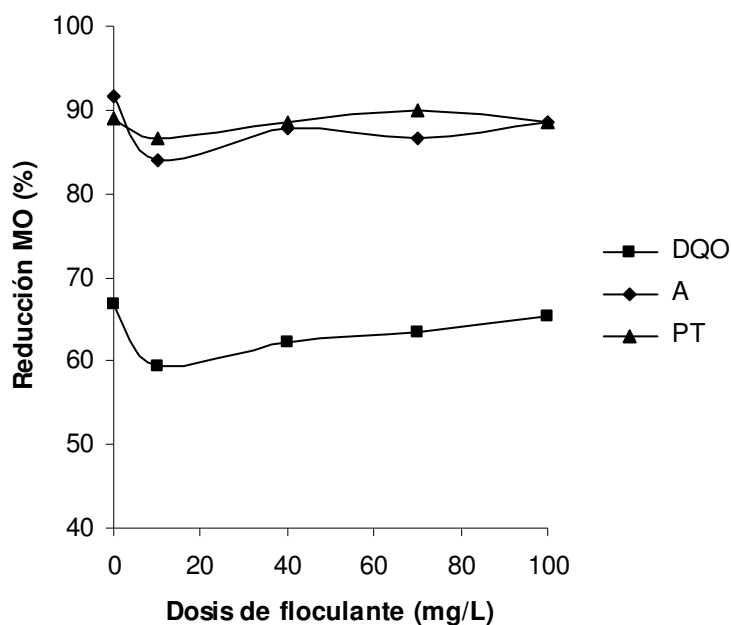


Figura 6.3.5. Influencia de la dosis del floculante AM/1 sobre la reducción de materia orgánica. Coagulación (hierro)-floculación (CFF-4 a CFF-7).

Por otra parte, estudiando la influencia de la dosis de floculante sobre la sedimentación, en la Figura 6.3.6., se observa claramente que el uso de floculante mejora la velocidad de sedimentación. Como se refleja en dicha

figura, en el proceso de coagulación la velocidad de sedimentación es 0,2 cm/min, mientras que en el proceso de coagulación-floculación utilizando la dosis más baja de floculante (10 mg/L), se alcanza una velocidad mucho más elevada, del orden de 1,4 cm/min. Una mayor dosis de floculante, provoca un agrupamiento de los coágulos mucho más efectivo, formándose flóculos más pesados que sedimentan a una velocidad mucho mayor.

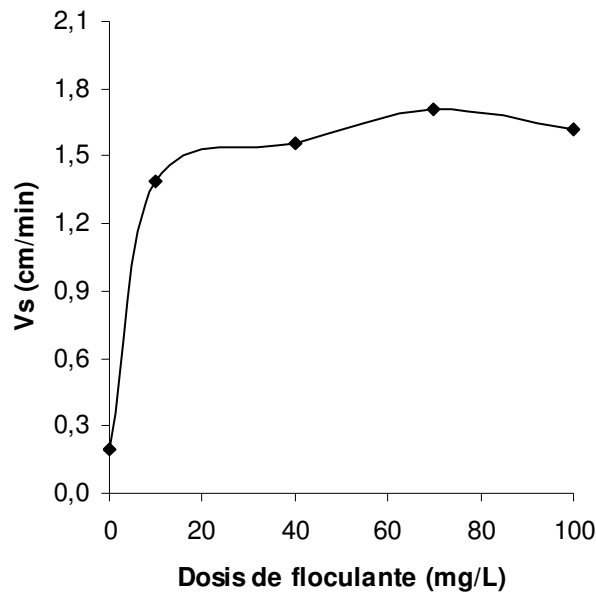


Figura 6.3.6. Influencia de la dosis de floculante AM/1 sobre la Vs. Coagulación (hierro)-floculación (CFF-4 a CFF-7).

Por último, se estudia la influencia de la dosis del floculante AM/1 sobre el % Sedimentado (Figura 6.3.7.) y el Índice Volumétrico de Lodos (Figura 6.3.8.).

Según muestra la Figura 6.3.7., al igual que ocurría con la velocidad de sedimentación, se observa que el floculante favorece el proceso de sedimentación disminuyendo el porcentaje de sedimentos. Una dosis de floculante de 10 mg/L mejora mucho el proceso, obteniéndose un menor porcentaje de sedimentos. El floculante actúa agrupando los coágulos presentes en el agua, originándose flóculos pesados que sedimentan

rápidamente y provocan sedimentos más compactos, disminuyendo así el % Sedimentado. La Figura 6.3.7. también refleja que con dosis mayores de floculante, no se obtienen mejoras en cuanto al % Sedimentado.

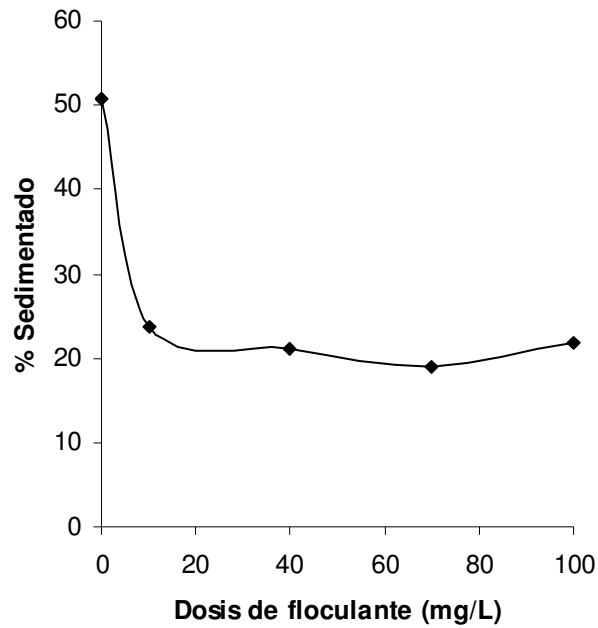


Figura 6.3.7. Influencia de la dosis de floculante AM/1 sobre el % Sedimentado. Coagulación (hierro)-floculación (CFF-4 a CFF-7).

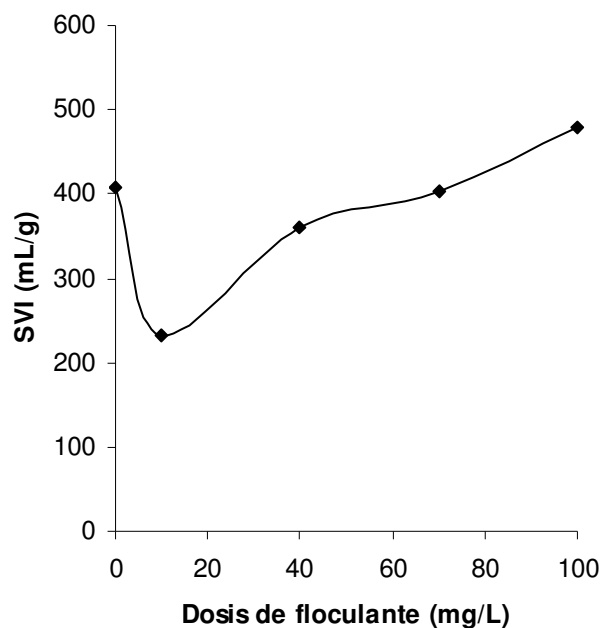


Figura 6.3.8. Influencia de la dosis de floculante AM/1 sobre el SVI. Coagulación (hierro)-floculación (CFF-4 a CFF-7).

En cuanto al SVI, la Figura 6.3.8. muestra la influencia de la dosis de floculante sobre este parámetro. Una dosis de 10 mg/L de AM/1 sería la más favorable, ya que con esa dosis se obtendría un volumen menor de lodos (casi la mitad).

En vista de los resultados obtenidos para el floculante AM/1, se puede decir que con una dosis de 10 mg/L se obtienen buenos resultados en general, evitando el uso de mayor cantidad de reactivo floculante.

➤ **Floculante catiónico CM/75**

En un principio, se estudia la influencia de la dosis de floculante sobre las reducciones de DQO, aromaticidad y polifenoles en el Agua III, en el proceso de coagulación-floculación (véase Figura 6.3.9.). Se observa que para las dosis ensayadas, la dosis de 10 mg/L resulta ser la mejor en cuanto a reducción de materia orgánica. A partir de 40 mg/L, el proceso de

coagulación-floculación empeora obteniéndose un líquido clarificado de peores características.

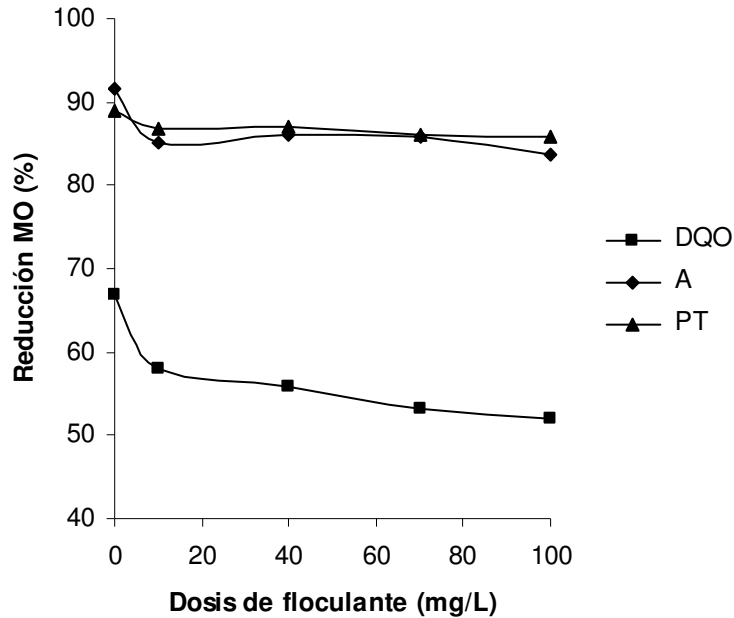


Figura 6.3.9. Influencia de la dosis de floculante CM/75 sobre la reducción de materia orgánica. Coagulación (hierro)-floculación (CFF-8 a CFF-11).

Por otro lado, se estudia la influencia de la dosis del floculante CM/75 sobre la V_s , la cual se refleja en la Figura 6.3.10.

Al igual que lo observado con el floculante AM/1, el agente floculante mejora con claridad la cinética del proceso, obteniéndose valores de velocidad de sedimentación más elevados (veáse Figura 6.13.10.). Sin embargo, se puede observar que al variar la dosis de floculante CM/75, no se aprecian diferencias entre los valores de velocidad de sedimentación.

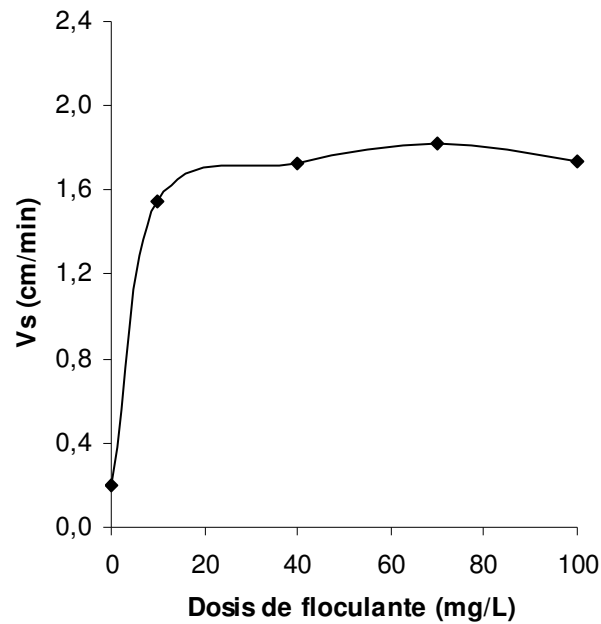


Figura 6.3.10. Influencia de la dosis de floculante CM/75 sobre la Vs. Coagulación (hierro)-floculación (CFF-8 a CFF-11).

Estudiando la influencia de la dosis de floculante sobre el % Sedimentado, en la Figura 6.3.11. se observa que con una dosis de 10 mg/L se mejora mucho el proceso de sedimentación, pues se obtienen sedimentos mucho más compactos que ocasionan un % de sedimentos menor.

Dosis de floculantes mayores no producen variaciones significativas en el % Sedimentado, encontrándose todos los valores alrededor del 20 %.

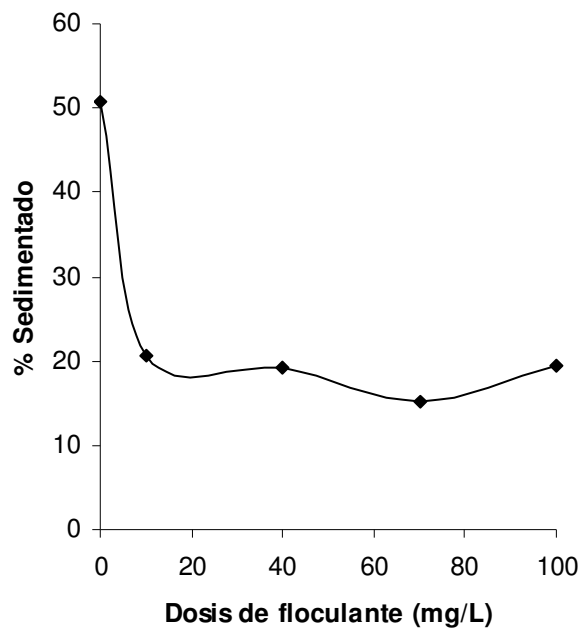


Figura 6.3.11. Influencia de la dosis de floculante CM/75 sobre el % Sedimentado. Coagulación (hierro)-floculación (CFF-8 a CFF-11).

De los resultados obtenidos para este floculante CM/75, podemos afirmar que con una dosis de 10 mg/L se mejora considerablemente el proceso de coagulación-floculación.

➤ **Floculante aniónico AS/10**

En un principio, se estudian las reducciones de DQO, aromaticidad y polifenoles en el Agua III, para ver la influencia que sobre estos parámetros tiene la dosis de floculante AS/10 (véase Figura 6.3.12.).

En la Figura 6.3.12., se observa que con dosis bajas del floculante AS/10 se obtienen las mayores reducciones de DQO, siendo la dosis de floculante de 10 mg/L la más recomendable. En cuanto a la aromaticidad y polifenoles, a partir de 70 mg/L, las reducciones obtenidas son ligeramente mayores.

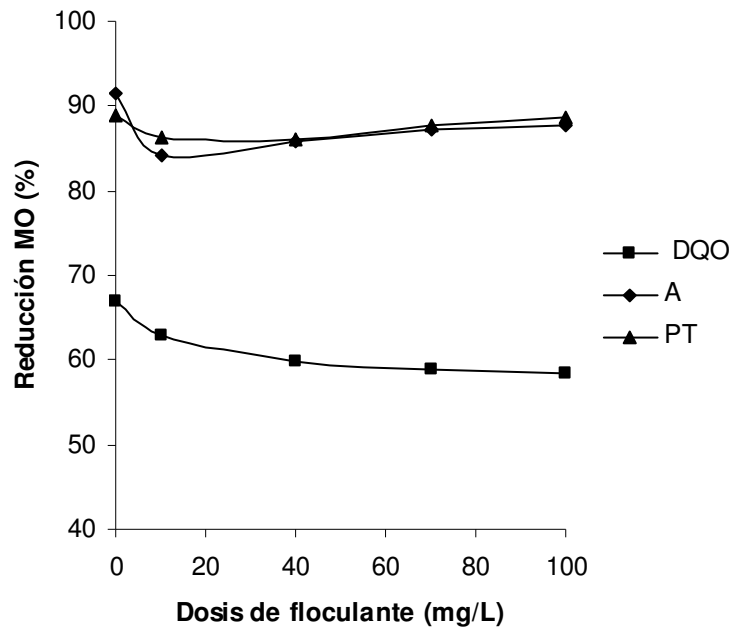


Figura 6.3.12. Influencia de la dosis de floculante AS/10 sobre la reducción de materia orgánica. Coagulación (hierro)-floculación (CFF-12 a CFF-15).

Respecto a la influencia de la dosis de floculante AS/10 sobre la V_s y % Sedimentado (ver Figuras 6.3.13. y 6.3.14.), se vuelve a confirmar lo comentado anteriormente, con el floculante se forman flóculos más grandes y pesados que favorecen una sedimentación más rápida.

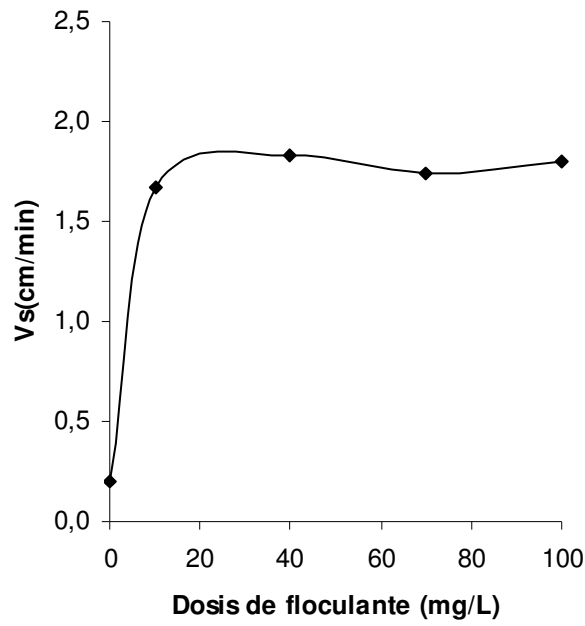


Figura 6.3.13. Influencia de la dosis de floculante AS/10 sobre la Vs. Coagulación (hierro)-floculación (CFF-12 a CFF-15).

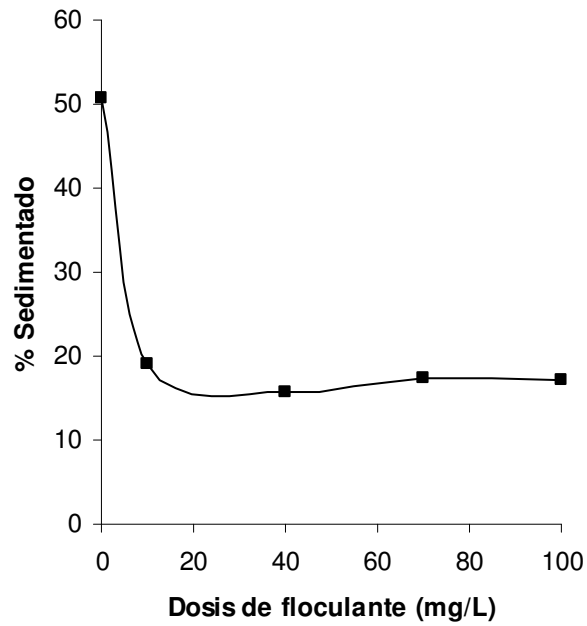


Figura 6.3.14. Influencia de la dosis de floculante AS/10 sobre el % Sedimentado. Coagulación (hierro)-floculación (CFF-12 a CFF-15).

Como puede observarse en las Figuras 6.3.13. y 6.3.14., con una dosis baja de floculante se consigue una velocidad de sedimentación casi diez veces mayor, y un % de sedimentos alrededor del 15 %.

➤ **Floculante aniónico AS/23**

En vista de los resultados anteriores, en los cuales la dosis de 10 mg/L favorece el proceso de coagulación-floculación, en este caso se amplió el rango de concentraciones de floculante entre 1-100 mg/L, con objeto de encontrar la dosis idónea y más económica que haga efectivo el proceso de coagulación-floculación. Finalizado el proceso, se realizaron los análisis en el líquido claro obteniéndose los resultados que se detallan en las Tablas 5.3.6. y 5.3.7.

En un principio, y como se ha venido haciendo con los floculantes anteriores, se estudia las reducciones de DQO, aromaticidad y polifenoles en el Agua III, para ver la influencia de la dosis de floculante AS/23 (véase Figura 6.3.15.).

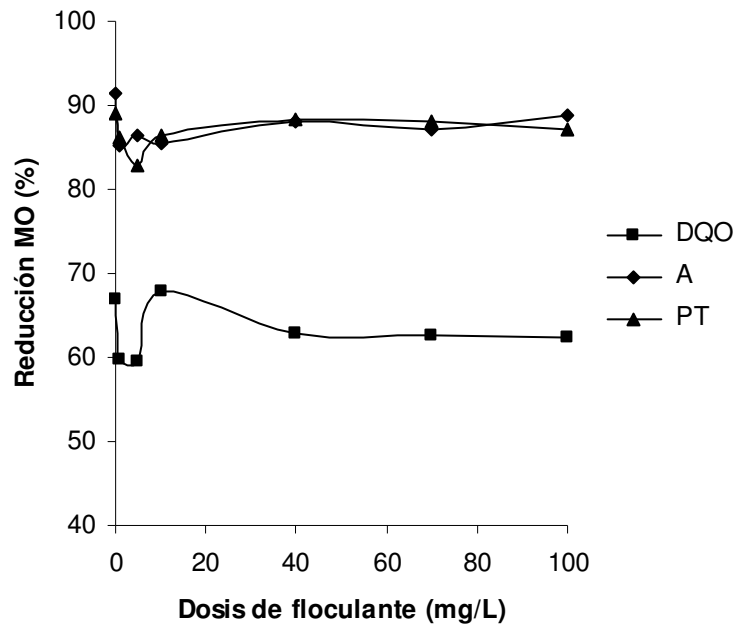


Figura 6.3.15. Influencia de la dosis de floculante AS/23 sobre la reducción de materia orgánica. Coagulación (hierro)-floculación (CFF-16 a CFF-21).

Como refleja la Figura 6.3.15., con una dosis de 10 mg/L se obtiene la mayor reducción de DQO. En cuanto a la aromaticidad y los polifenoles, los valores de reducciones de estos parámetros son muy similares en el rango de 10-100 mg/L de floculante, no existiendo una diferencia apreciable. Sin embargo, empleando dosis de floculante inferiores a 10 mg/L, no existe una diferencia apreciable en ambos parámetros.

Por otra parte, estudiando la influencia de la dosis de floculante sobre la Vs (Figura 6.3.16.), se observa que conforme la dosis de floculante es mayor, la Vs es más elevada, no existiendo una diferencia muy acusada entre 10-100 mg/L. Entre 1-10 mg/L las diferencias si son más importantes.

Como se ha visto anteriormente con otros floculantes y como se refleja en la Figura 6.3.16., el proceso de sedimentación mejora bastante, en cuanto a velocidad de sedimentación al añadir el agente floculante.

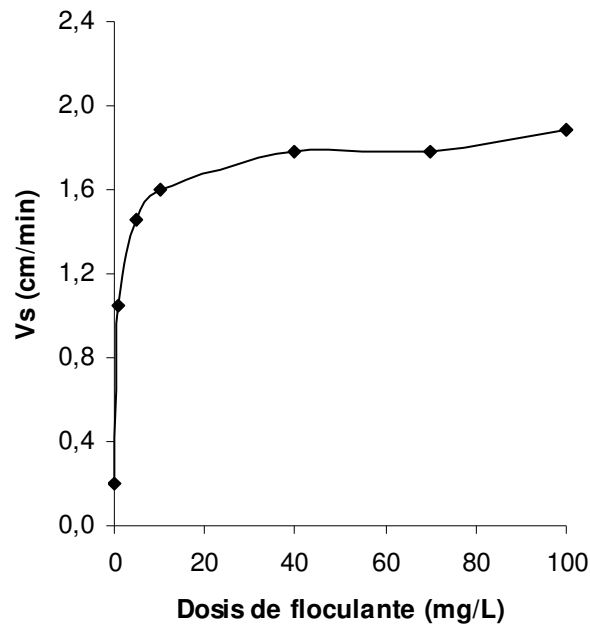


Figura 6.3.16. Influencia de la dosis de floculante AS/23 sobre la Vs. Coagulación (hierro)-floculación (CFF-16 a CFF-21).

Por último, se estudia la influencia de la dosis de floculante sobre el % Sedimentado y sobre el SVI. Según la Figura 6.3.17., dosis elevadas de floculante mejoran notablemente el proceso de sedimentación, obteniéndose sedimentos más compactos.

También, se puede observar que con una dosis de 1 mg/L se consigue reducir de 50 a un 20 % los sedimentos, demostrando la capacidad del floculante para aglomerar coágulos y favorecer una buena sedimentación.

Al estudiar la influencia de la dosis de floculante sobre el SVI (ver Figura 6.3.18.), se observa que a partir de una dosis de floculante de 40 mg/L se obtendría menor volumen de lodos. Así, y en vista de los resultados obtenidos, se podría afirmar que para el floculante AS/23 una dosis de 10 mg/L es la idónea, pues se obtiene un líquido clarificado con buenas características, se mejora la cinética del proceso y se disminuye el volumen de sedimentos.

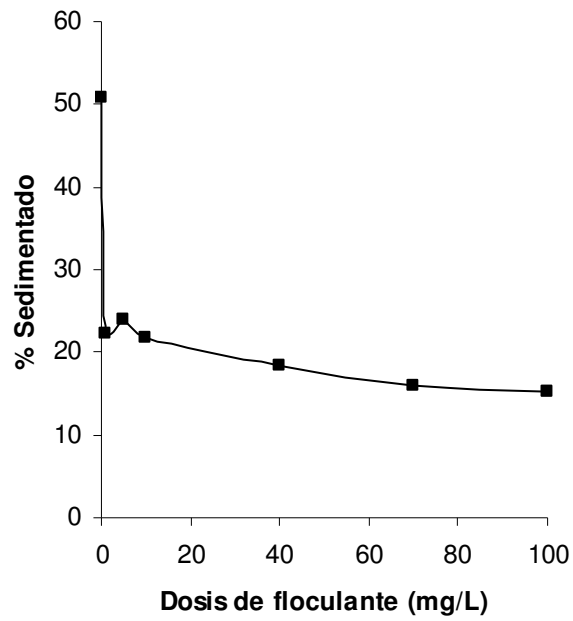


Figura 6.3.17. Influencia de la dosis de floculante AS/23 sobre el % Sedimentado. Coagulación (hierro)-floculación (CFF-16 a CFF-21).

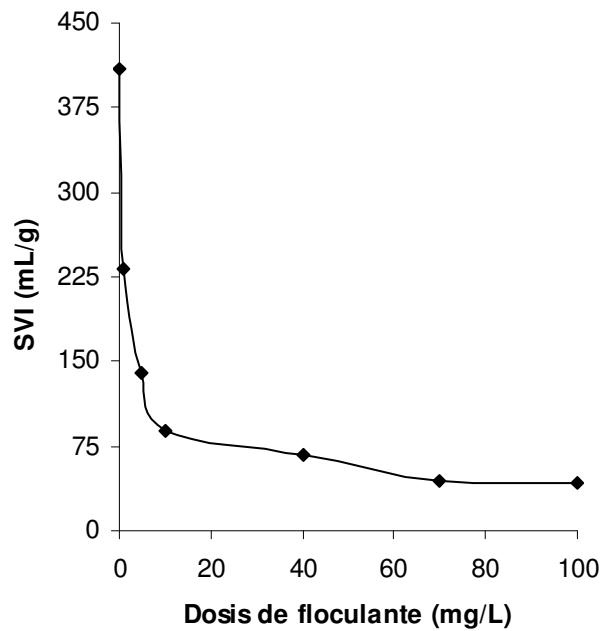


Figura 6.3.18. Influencia de la dosis de floculante AS/23 sobre SVI. Coagulación (hierro)-floculación (CFF-16 a CFF-21).

6.3.1.3. Influencia del tipo de floculante.

Una vez estudiada la influencia de la dosis de floculante sobre diferentes parámetros, se procedió a comparar los distintos floculantes utilizados, con objeto de elegir el idóneo en la depuración de las aguas residuales resultantes de la industria corchera. Para ello, y en vista de los resultados obtenidos anteriormente, se fija una concentración de 10 mg/L de floculante y se mantienen las siguientes condiciones:

- ✓ **Coagulación:** pH 7, tiempo de mezcla 5 minutos, velocidad de agitación 300 rpm y dosis de coagulante 1000 mg/L FeCl₃.

- ✓ **Floculación:** tiempo de mezcla 5 minutos y velocidad de agitación 40 rpm.

En primer lugar, y una vez establecidas las condiciones operativas, se estudian las reducciones de DQO, aromaticidad y polifenoles en el Agua III, con objeto de elegir el floculante idóneo en el proceso de coagulación-floculación (véase Figura 6.3.19.). Según refleja la Figura 6.3.19., el floculante con el que se obtiene una reducción de DQO más elevada es el AS/23. En cuanto a las reducciones de aromaticidad y polifenoles, no se aprecian diferencias significativas entre los diferentes floculantes utilizados.

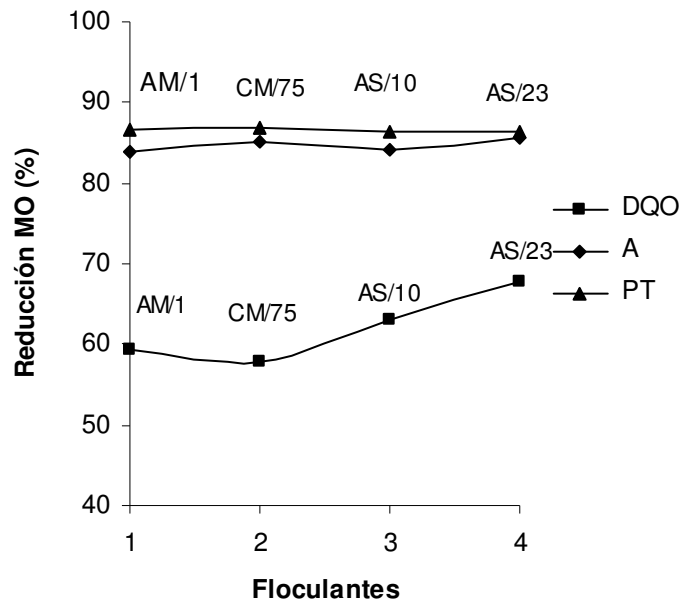


Figura 6.3.19. Reducción de la materia orgánica para cada floculante. Coagulación (hierro)-floculación (CFF-4, CFF-8, CFF-12 y CFF-18).

Por otro lado, se estudió la Vs detallándose los resultados obtenidos en la Figura 6.3.20.

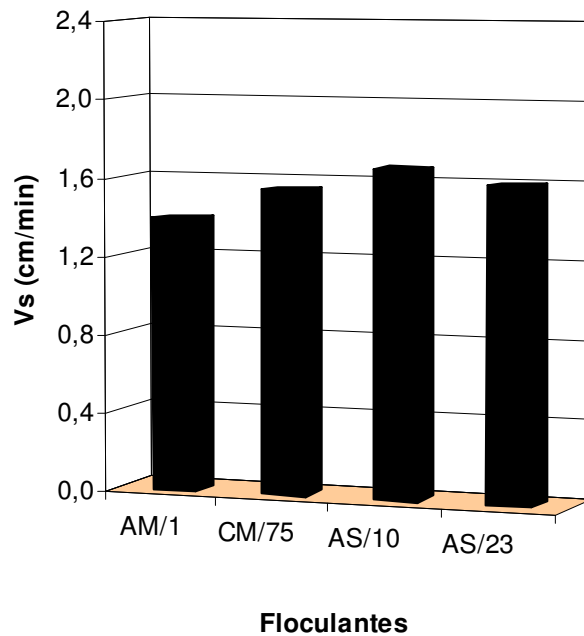


Figura 6.3.20. Comparativa entre floculantes basada en la Vs. Coagulación (hierro)-floculación (CFF-4, CFF-8, CFF-12 y CFF-18).

La Figura 6.3.20. pone de manifiesto que el floculante que mejora la sedimentación es el AS/10, seguido del floculante AS/23, CM/75 y el AM/1, en ese orden. También se puede observar en las Figuras 6.3.19. y 6.3.20., que con los floculantes aniónicos sólidos (AS/10 y AS/23), se obtienen mejores resultados respecto a la reducción de materia orgánica y la sedimentación, que con los floculantes líquidos aniónico y catiónico (AM/1 y CM/75).

Por otro lado, es importante la elección del floculante que produzca menor volumen de lodos y sedimentos. En las Figuras 6.3.21 y 6.3.22, se detallan los resultados obtenidos en cuanto a % Sedimentado e SVI para los distintos floculantes utilizados.

En la Figura 6.3.21., se observa que el AS/10 es el floculante con el que se obtiene menor % de sedimentos, seguido muy de cerca por el floculante catiónico CM/75. No obstante, también se puede observar, que los valores del % Sedimentado de los cuatro floculantes son muy similares, en torno al 20 %.

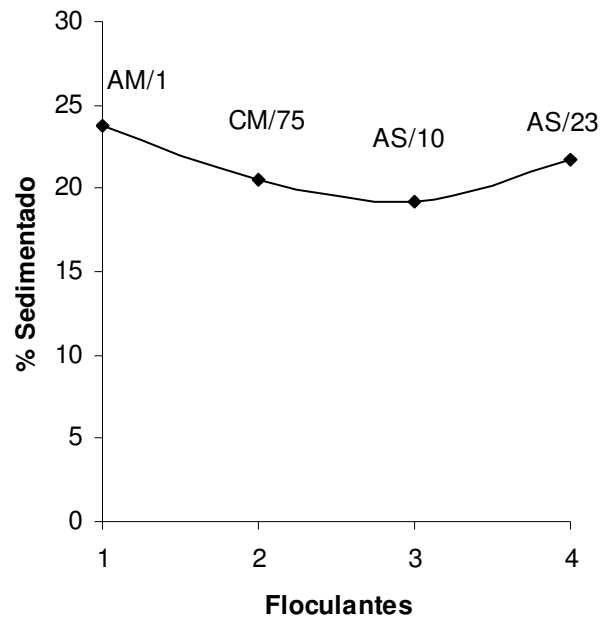


Figura 6.3.21. Comparación entre floculantes según el % Sedimentado. Coagulación (hierro)-floculación (CFF-4, CFF-8, CFF-12 y CFF-18).

En la Figura 6.3.22. se observa que con el floculante aniónico sólido AS/23 se obtiene un volumen de lodos muy inferior a los volúmenes que se obtienen con el resto de floculantes.

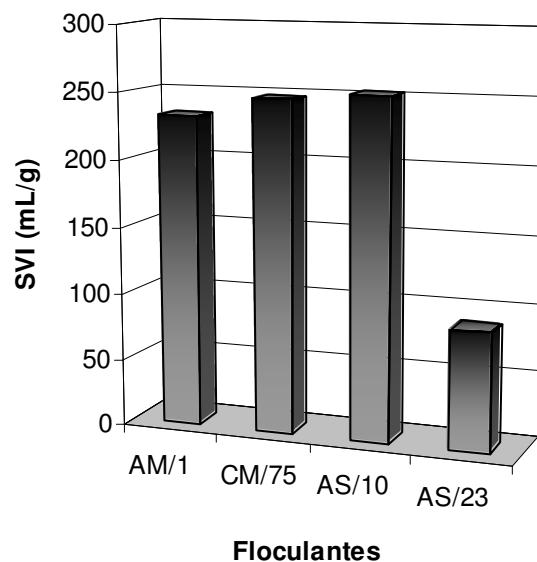


Figura 6.3.22. Comparativa entre floculantes según el SVI. Coagulación (hierro)-floculación (CFF-4, CFF-8, CFF-12 y CFF-18).

Según los resultados obtenidos, se puede afirmar que el floculante AS/23 es el más recomendable de los floculantes estudiados, pues presenta unas propiedades que le hacen idóneo para el proceso de coagulación-floculación, mejorando las características del líquido clarificado y produciendo un menor volumen de lodos y sedimentos. También aparece el floculante AS/10 como una alternativa, pues se mejoran algunos parámetros como la V_s , y se obtienen reducciones de materia orgánica muy cercanas a las obtenidas con el floculante AS/23.

6.3.1.4. Influencia del tiempo de mezcla en floculación.

En esta sección se estudia la influencia del tiempo de mezcla en la fase de floculación. Para ello, en el Agua III se varía el tiempo de mezcla en 5, 15 y 30 minutos y se fijan las siguientes condiciones: pH 7, velocidad de agitación 300 rpm, tiempo de mezcla 5 minutos y dosis de coagulante 1000 mg/L (coagulación); y velocidad de agitación 40 rpm, pH 7 y dosis de floculante AS/23 10 mg/L. Los resultados obtenidos en los análisis del líquido claro se detallan en la Tabla 5.3.9. A continuación, en la Figura 6.3.23. se muestra los resultados de reducciones de DQO, aromaticidad y polifenoles en el Agua III para distintos tiempos de mezcla.

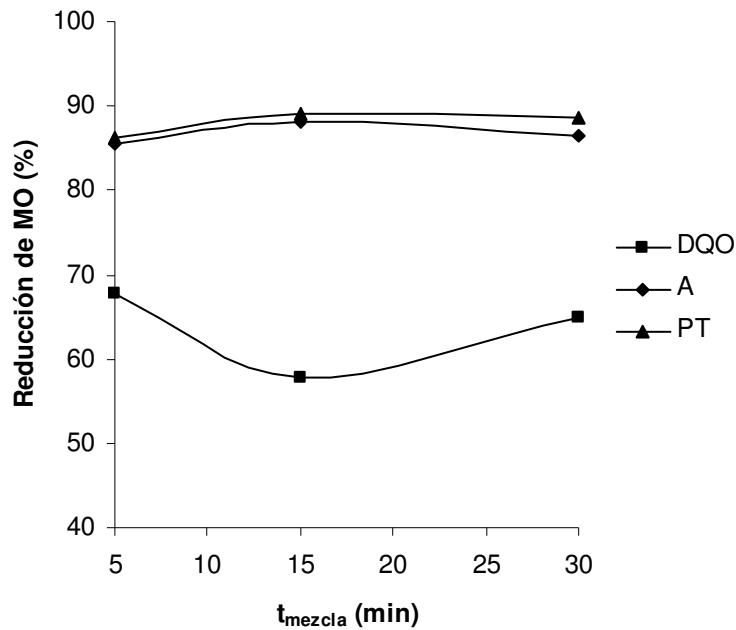


Figura 6.3.23. Influencia del tiempo de mezcla de floculación sobre la reducción de materia orgánica. Coagulación (hierro)-floculación (CFF-25 a CFF-27).

En la Figura 6.3.23., se pone de manifiesto que para un tiempo de mezcla de 5 minutos, la reducción de DQO es ligeramente mayor que la conseguida para otros tiempos de mezcla. En cambio, para tiempos de mezcla elevados, se favorece la eliminación de compuestos aromáticos y polifenólicos. Como se comentó en apartados anteriores, un excesivo tiempo de mezcla puede llevar a la rotura de los flóculos ya formados, resultando, como consecuencia de ello, una pérdida en la eficiencia del proceso. Por ello, el tiempo de mezcla de 5 minutos parece el más idóneo.

Las Figuras 6.3.24., 6.3.25. y 6.3.26. reflejan la influencia del tiempo de mezcla sobre el % Sedimentado, Sólidos en Suspensión Totales (SST) y Velocidad de sedimentación (V_s). En estas figuras, se puede observar que para un tiempo de mezcla de 30 minutos, se consigue un menor porcentaje de sedimentos, valores más bajos de SST y una V_s mayor. De cara al diseño de un sedimentador, este tiempo de mezcla de floculación es más favorable para el proceso de sedimentación.

Con lo cual, un tiempo de mezcla elevado (30 minutos) es óptimo para llevar a cabo el proceso de floculación, ya que favorece la sedimentación más rápida de los flóculos, sin embargo, el arrastre de materia orgánica es ligeramente superior con el tiempo de mezcla de 5 minutos.

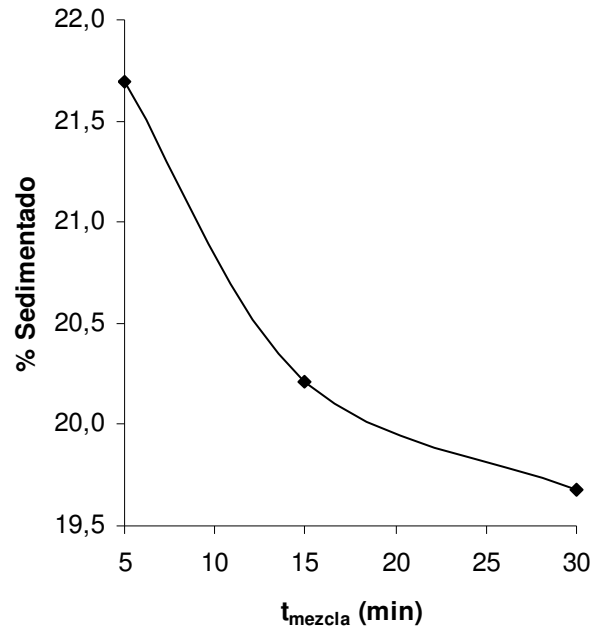


Figura 6.3.24. Influencia del tiempo de mezcla de floculación sobre el % Sedimentado. Coagulación (hierro)-floculación (CFF-25 a CFF-27).

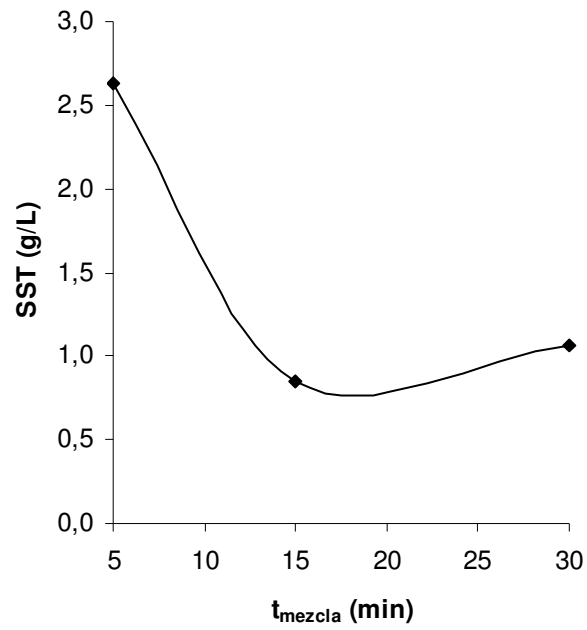


Figura 6.3.25. Influencia del tiempo de mezcla de floculación sobre los SST. Coagulación (hierro)-floculación (CFF-25 a CFF-27).

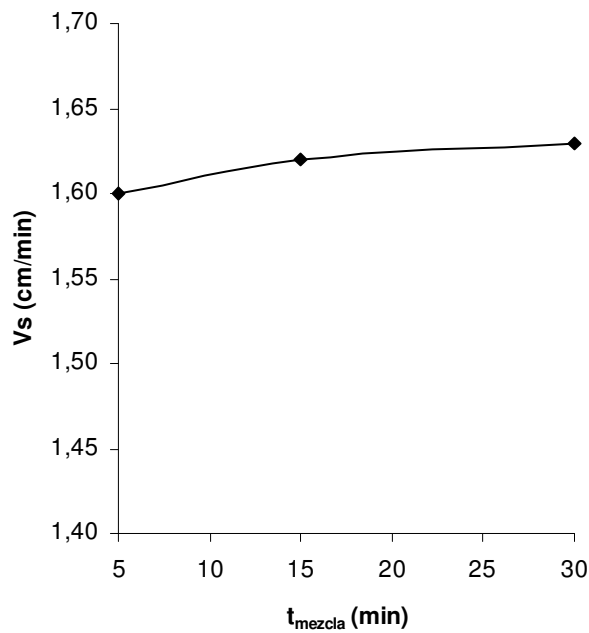


Figura 6.3.26. Influencia del tiempo de mezcla de floculación sobre la V_s . Coagulación (hierro)-floculación (CFF-25 a CFF-27).

6.3.1.5. Influencia de la velocidad de agitación en floculación.

En los apartados 6.1. y 6.2. se ha estudiado la influencia de la velocidad de agitación en coagulación, viendo que una adecuada agitación es necesaria tanto en el momento de dosificación del agente coagulante como en el proceso de formación y engorde del flóculo. En esta sección se estudia la influencia de la velocidad de agitación en floculación sobre el Agua III, variando la velocidad entre 20-60 rpm. Las condiciones fijadas fueron las siguientes: tiempo de mezcla 5 minutos, velocidad de agitación 300 rpm, pH 7 y dosis de coagulante 1000 mg/L (coagulación); y tiempo de mezcla 5 minutos, pH 7, dosis de floculante AS/23 10 mg/L (floculación). Los resultados obtenidos en los líquidos sobrenadantes se detallan en las Tablas 5.3.8.

La Figura 6.3.27. muestra las reducciones de DQO, aromaticidad y polifenoles que se produce en el Agua III a diferentes velocidades de agitación. En esta figura se pone de manifiesto que con la velocidad de 40 rpm, se consigue una mayor eliminación de DQO. En cambio, las reducciones de aromaticidad y polifenoles alcanzadas son muy similares para las tres velocidades estudiadas.

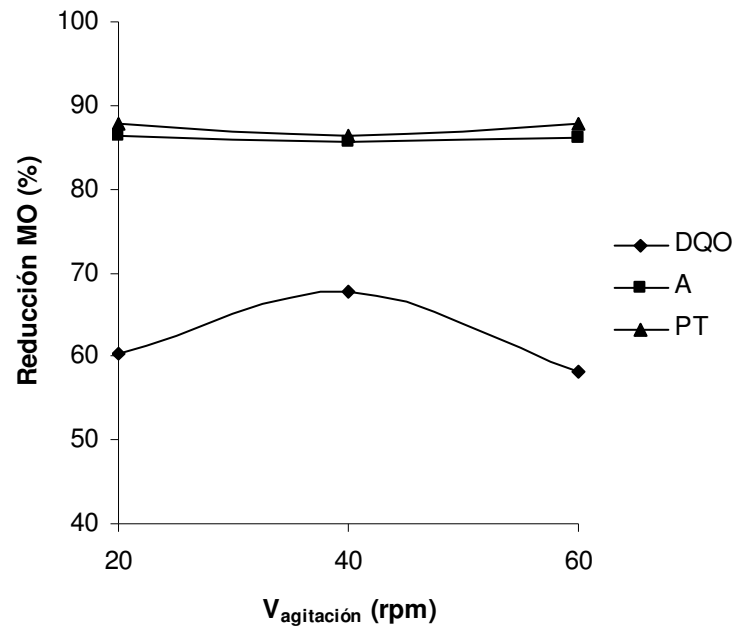


Figura 6.3.27. Influencia de la velocidad de agitación en floculación sobre la reducción de materia orgánica. Coagulación (hierro)-floculación (CFF-22 a CFF-24).

De cara al diseño de un sedimentador, se analiza la influencia de la velocidad de agitación en floculación sobre el SVI y el % Sedimentado. A modo de ejemplo, en las Figura 6.3.28. y 6.3.29., quedan reflejados los valores de SVI y el % Sedimentado para cada velocidad de agitación en el Agua III.

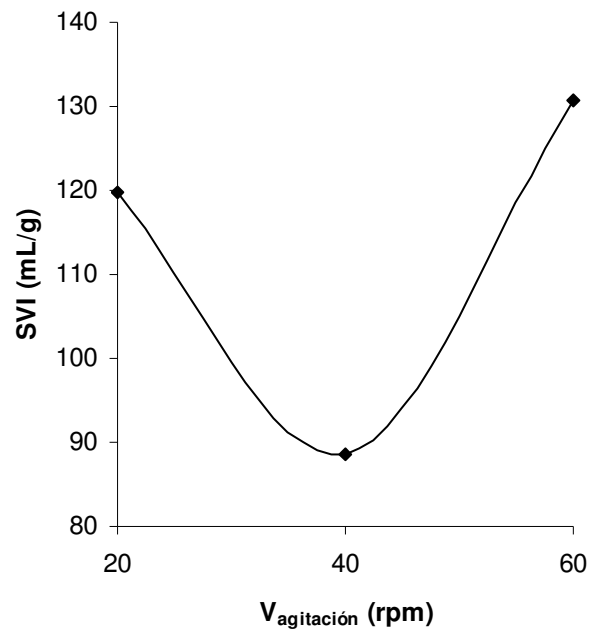


Figura 6.3.28. Influencia de la velocidad de agitación en floculación sobre el SVI. Coagulación (hierro)-floculación (CFF-22 a CFF-24).

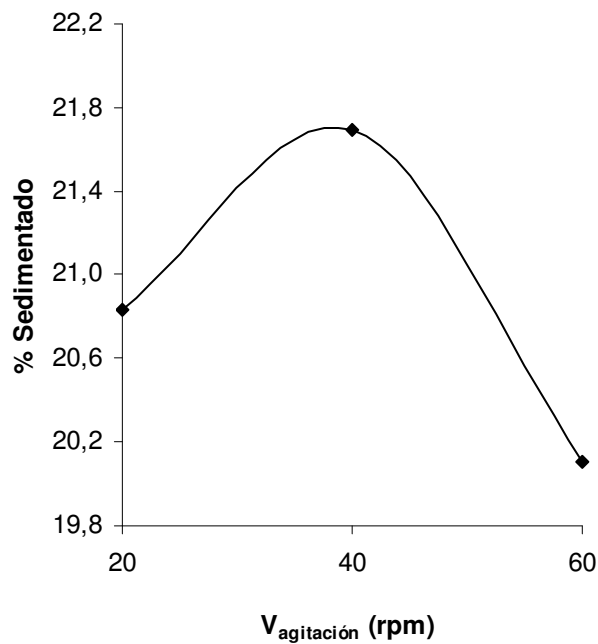


Figura 6.3.29. Influencia de la velocidad de agitación en floculación sobre el % Sedimentado. Coagulación (hierro)-floculación (CFF-22 a CFF-24).

La Figura 6.3.28. refleja una menor compactación de los lodos formados a 40 rpm, aumentando dicha compactación para las velocidades de 20 rpm y 60 rpm. En la Figura 6.3.29. se puede observar que velocidad de agitación de 40 rpm conlleva un porcentaje de sedimentos ligeramente superior al resto de velocidades, estando las tres velocidades en torno a un 20% de sedimentos. Con lo cual, a tenor de los resultados obtenidos se puede decir que con una velocidad de 40 rpm en la floculación, se obtienen mejores reducciones de materia orgánica y condiciones más favorables para el proceso de sedimentación.

6.4. COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN (SULFATO DE ALUMINIO /POLÍMEROS ORGÁNICOS).

En este apartado, y una vez establecidas las condiciones de coagulación más favorables, se han realizado una serie de experimentos con objeto de buscar las variables operativas óptimas de floculación (tipo de floculante y dosis de floculante). También, una vez definidas unas condiciones idóneas de floculación, se han realizado unas series experimentales variando la dosis de coagulante y la velocidad de agitación en coagulación, con objeto de estudiar la influencia de ambos parámetros en el proceso posterior de floculación.

En el capítulo de Resultados, apartado 5.4., se mostraron los resultados obtenidos en los experimentos de coagulación-floculación sobre el Agua III y IV.

6.4.1. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES OPERATIVAS Y PARÁMETROS DE SEDIMENTABILIDAD.

En todos los experimentos (veáse apartado 5.4.) se mantuvieron constantes las siguientes variables: volumen de reacción 1 litro, tiempo de mezcla de coagulación 5 minutos, velocidad de agitación de floculación 40 rpm y la temperatura 20 °C. Las variables de operación que se modificaron en los experimentos llevados a cabo fueron las siguientes:

- Agua III→ tipo de floculante (un catiónico y tres aniónicos), dosis de coagulante (33-83 mg/L de Al), velocidad de agitación en coagulación (50-300 rpm) y dosis de floculante (5-70 mg/L).
- Agua IV→ dosis de floculante AS/23 (1-40 mg/L).

6.4.1.1. Influencia del tipo de floculante.

Del mismo modo que se hizo en el apartado 6.3., en estas series experimentales se han utilizado tres floculantes aniónicos (AM/1, AS/10 y AS/23) y un floculante catiónico (CM/75), con objeto de elegir el más adecuado para el proceso de floculación. Las condiciones de coagulación fijadas fueron: dosis de coagulante 83 mg/L de Al, pH 5, velocidad de agitación 300 rpm y tiempo de mezcla 5 minutos.

En cuanto a las condiciones de floculación, se fijan las siguientes variables operativas: velocidad de agitación 40 rpm, tiempo de mezcla 5 minutos y dosis de floculante 10 mg/L. Terminado el tratamiento de coagulación-floculación, se realizó el análisis del líquido claro obteniéndose los resultados que se detallan en las Tablas 5.4.5. En la Figura 6.4.1. se estudia la influencia del tipo de floculante sobre la reducción de materia orgánica en el Agua III.

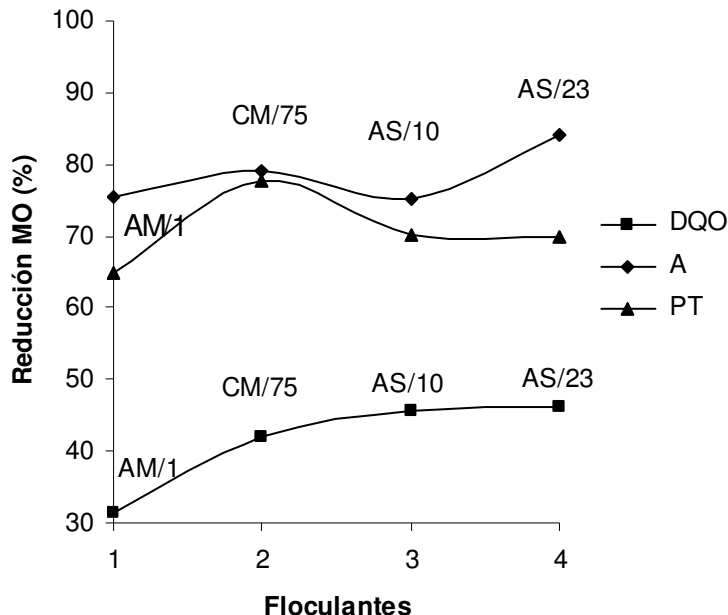


Figura 6.4.1. Influencia del tipo de floculante sobre la reducción de materia orgánica en el Agua III. Coagulación (aluminio)-floculación (CAF-13 a CAF-16).

De la figura anterior se desprende que el floculante AS/23 provoca una mayor reducción en la mayoría de los parámetros estudiados, seguido del floculante CM/75.

Se estudia la influencia del floculante en la sedimentación viendo dos parámetros de sedimentabilidad, la Vs y el SVI, mostrándose los resultados obtenidos en las Figuras 6.4.2. y 6.4.3.

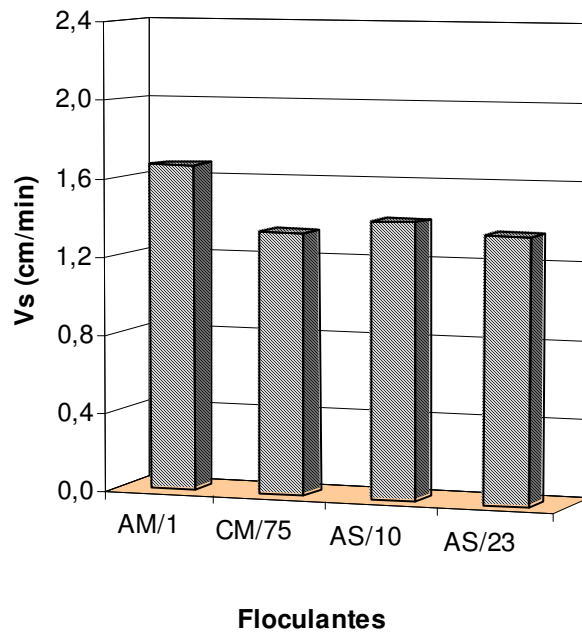


Figura 6.4.2. Influencia del tipo de floculante sobre la Vs en el Agua III. Coagulación (aluminio)-floculación (CAF-13 a CAF-16).

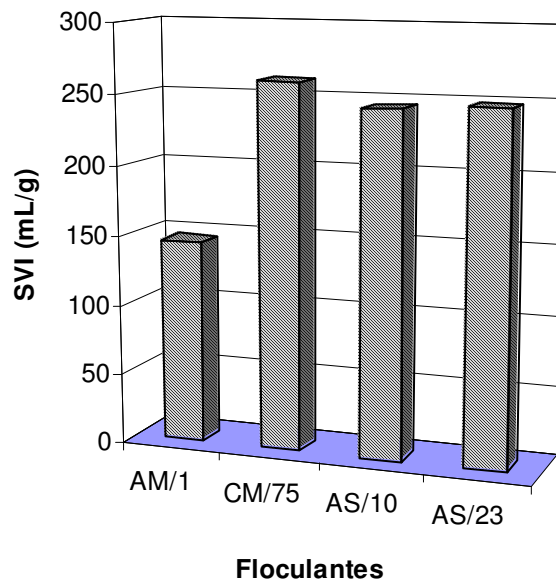


Figura 6.4.3. Influencia del tipo de floculante sobre el SVI en el Agua III. Coagulación (aluminio)-floculación (CAF-13 a CAF-16).

De las Figuras 6.4.2. y 6.4.3. se desprende que el floculante aniónico AM/1 es el más idóneo para la sedimentación, pues los flóculos formados son de un tamaño considerable que sedimentan rápidamente y ocupan poco volumen. Los resultados de los parámetros de sedimentabilidad en el resto de floculantes son similares, pues acarrean un mayor volumen de lodos que sedimentan a una velocidad de sedimentación lenta.

Por tanto, se puede afirmar que el floculante idóneo para la eliminación de materia orgánica es el polímero AS/23, mientras que el floculante que favorece una buena sedimentación es el floculante AM/1.

6.4.1.2. Influencia de la dosis de floculante.

En este apartado, se investiga la dosis de floculante que mejore el proceso de coagulación-floculación. Para ello se modificó la dosis del floculante aniónico AS/23 en el Agua III entre 5-70 mg/L y en el Agua IV

entre 1-40 mg/L. Las condiciones de coagulación fijadas en ambas aguas fueron: dosis de coagulante 83 mg/L de Al, pH 5, velocidad de agitación 300 rpm y tiempo de mezcla 5 minutos. En cuanto a las condiciones de floculación en las Aguas III y IV, se fijan las siguientes variables operativas: velocidad de agitación 40 rpm y tiempo de mezcla 5 minutos. Terminado el proceso de coagulación-floculación, se realizó el análisis del líquido claro obteniéndose los resultados que se detallan en las Tablas 5.4.3. a 5.4.7.

➤ *Agua III*

Para estudiar la influencia de la dosis de floculante AS/23 sobre el proceso de floculación se varía la dosis de floculante entre 5-70 mg/L. En la Figura 6.4.4. se muestran los resultados obtenidos de reducción de DQO, aromaticidad y polifenoles totales para las distintas dosis de floculante empleadas. Se puede observar que hay un punto donde la dosis de floculante favorece una reducción de materia orgánica mayor. Con 10 mg/L del floculante AS/23 se obtienen buenos resultados de eliminación de materia orgánica. Dosis superiores a 10 mg/L no provocan mejorías en la depuración del agua.

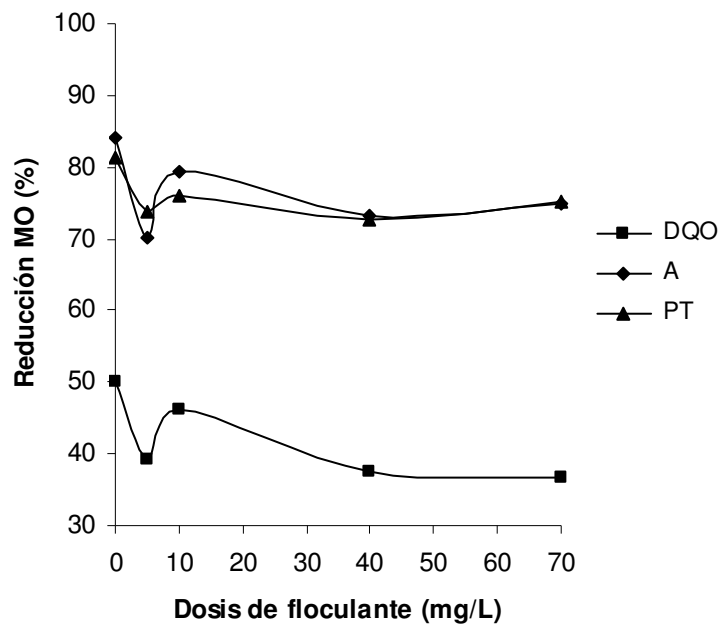


Figura 6.4.4. Influencia de la dosis de floculante AS/23 sobre la reducción de materia orgánica en el Agua III. Coagulación (aluminio)-floculación (CAF-5 a CAF-8).

Estudiando la influencia de la dosis de floculante sobre dos parámetros de sedimentabilidad, como es la V_s (Figura 6.4.5.) y % Sedimentado (Figura 6.4.6.), se observa que dosis elevadas de floculante favorecen un menor porcentaje de sedimentos y una velocidad de sedimentación mayor.

Como era de esperar, al añadir el floculante se consigue agrupar los coágulos formando unos flóculos de mayor peso que al sedimentar lo hacen de forma más rápida y compacta.

De las Figuras 6.4.5. y 6.4.6., también se desprende que con dosis de floculante entre 10-70 mg/L se obtienen valores de V_s (~1,5 cm/min) y % de Sedimentos (~18%) muy similares, por lo que se puede concluir que con 10 mg/L se consigue una buena eliminación de materia orgánica, así como una buena sedimentación.

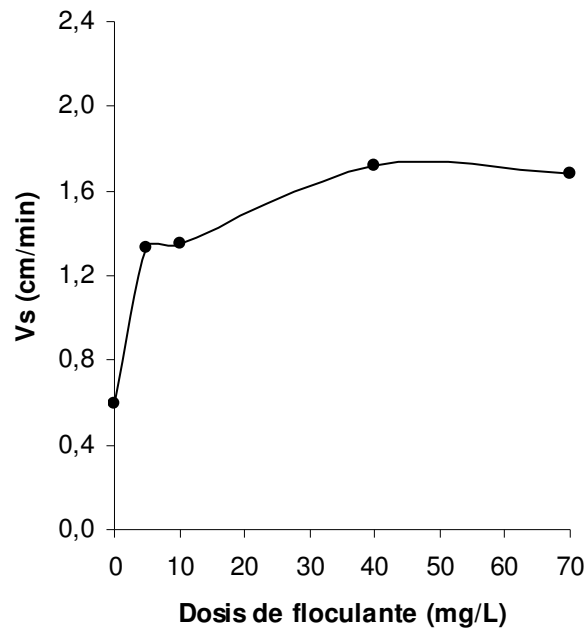


Figura 6.4.5. Influencia de la dosis de floculante AS/23 sobre la Vs en el Agua III. Coagulación (aluminio)-floculación (CAF-5 a CAF-8).

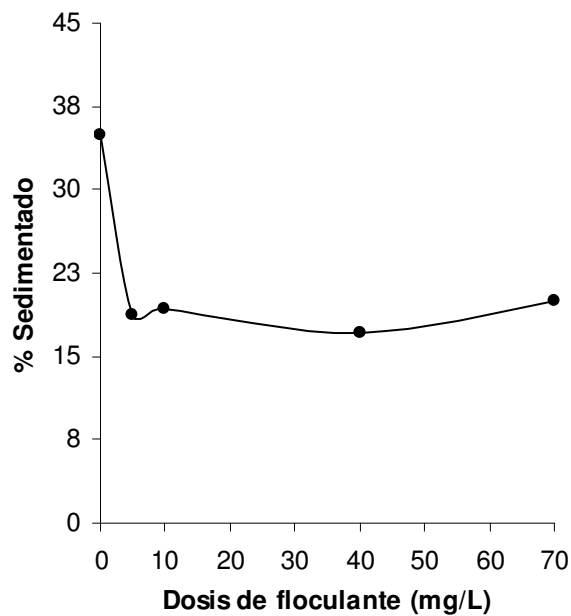


Figura 6.4.6. Influencia de la dosis de floculante AS/23 sobre el % Sedimentado en el Agua III. Coagulación (aluminio)-floculación (CAF-5 a CAF-8).

➤ *Agua IV*

Se realizó también una serie de ensayos en el Agua IV para ver la influencia de la dosis de floculante sobre el proceso de floculación. Para ello se varía la dosis de floculante AS/23 entre 1-40 mg/L. En la Figura 6.4.7. se muestran los resultados obtenidos de reducción de materia orgánica para las distintas dosis de floculante empleadas. En esta figura se puede ver que con una dosis de floculante de 40 mg/L se alcanzan las mejores reducciones de DQO, aromaticidad y polifenoles, sin embargo, con una dosis de 10 mg/L se obtienen unos resultados de reducción de materia orgánica muy similares (55% para DQO, 68% para la aromaticidad y 64% para los polifenoles totales).

En el estudio de la influencia de la dosis de floculante (AS/23) sobre el SVI (Figura 6.4.8.), se refleja que en el rango comprendido entre 1-10 mg/L, se dan unas condiciones de sedimentabilidad similares. Empleando dosis de floculante superiores a 10 mg/L, se favorece la formación de flóculos que sedimentan ocupando un mayor volumen de lodos. Con lo cual, y en vista de los resultados obtenidos, se puede afirmar que la dosis de floculante de 10 mg/L es la idónea para conseguir resultados óptimos de depuración y sedimentabilidad.

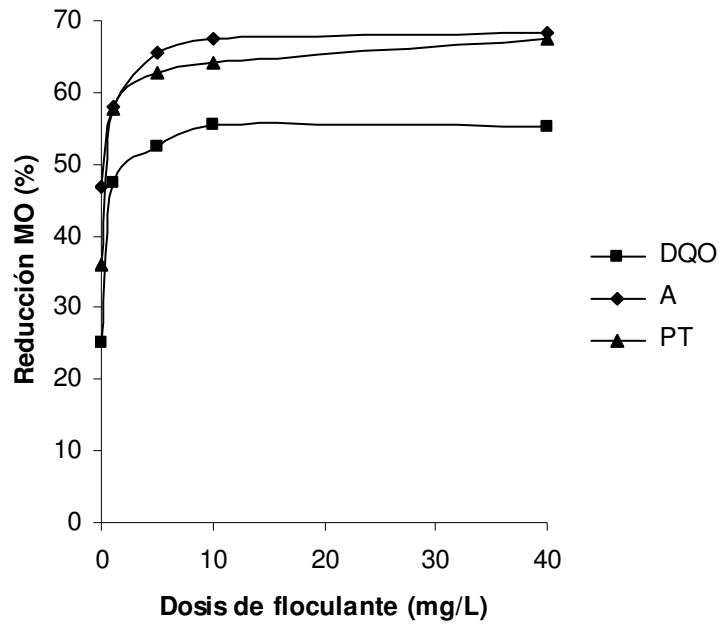


Figura 6.4.7. Influencia de la dosis de floculante AS/23 sobre la reducción de materia orgánica en el Agua IV. Coagulación (aluminio)-floculación (CAF-17 a CAF-20).

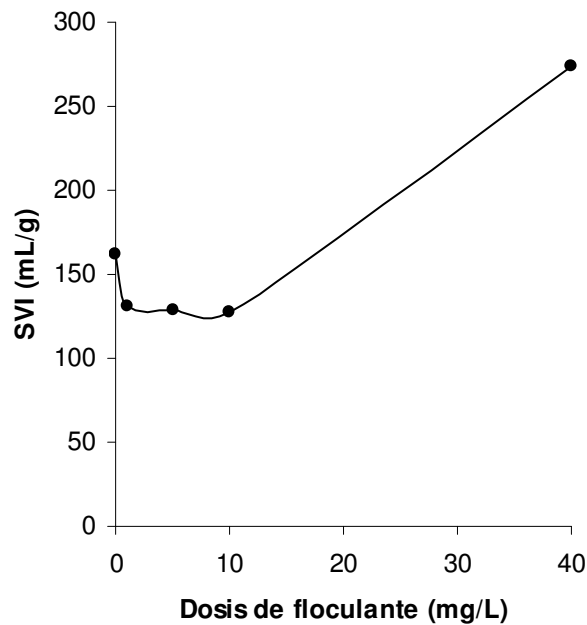


Figura 6.4.8. Influencia de la dosis de floculante AS/23 sobre el SVI en el Agua IV. Coagulación (aluminio)-floculación (CAF-17 a CAF-20).

6.4.1.3. Influencia de la dosis de coagulante sobre la floculación.

En el Agua III se estudia la influencia de la dosis de coagulante en el proceso de coagulación-floculación, con objeto de economizar la cantidad de coagulante añadido. Para ello, en este agua se modificó la dosis de coagulante entre 33-83 mg/L de Al, y se fijaron las siguientes condiciones de coagulación: pH 7, velocidad de agitación 300 rpm y tiempo de mezcla 5 minutos.

Con respecto a las condiciones de floculación, se fijaron las siguientes variables operativas: velocidad de agitación 40 rpm, tiempo de mezcla 5 minutos y dosis de floculante AS/23 10 mg/L. El análisis del líquido claro ofreció los siguientes resultados, que se detallan en la Tabla 5.4.2.

Se estudiaron las reducciones de DQO, aromaticidad y polifenoles en el Agua III, a fin de establecer la influencia de la dosis de coagulante en el proceso de coagulación-floculación (véase Figura 6.4.9.).

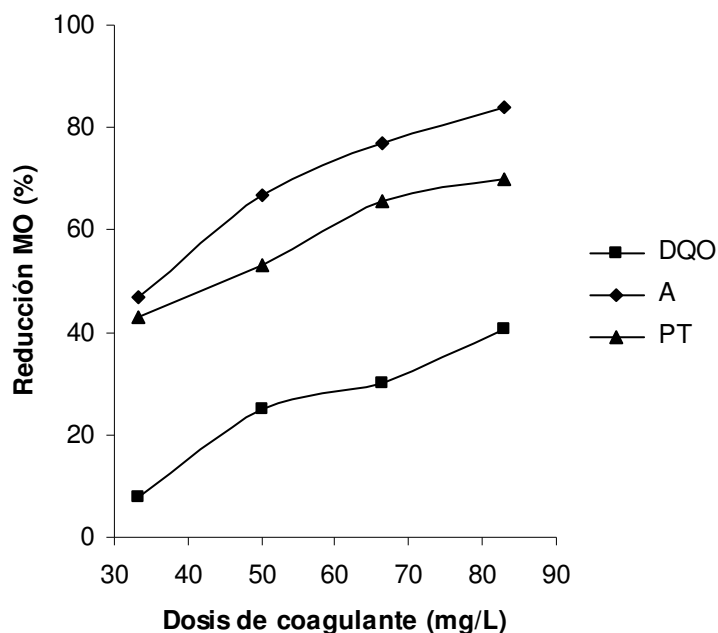


Figura 6.4.9. Influencia de la dosis de aluminio sobre la reducción de materia orgánica en el Agua III. Coagulación (aluminio)-floculación (CAF-1 a CAF-4).

Como era de esperar, y según los resultados obtenidos los apartados 6.1. y 6.2., dosis de coagulante elevadas provocan la formación de numerosos coágulos, favoreciendo una gran eliminación de materia orgánica debido a la mayor superficie de contacto de los coágulos.

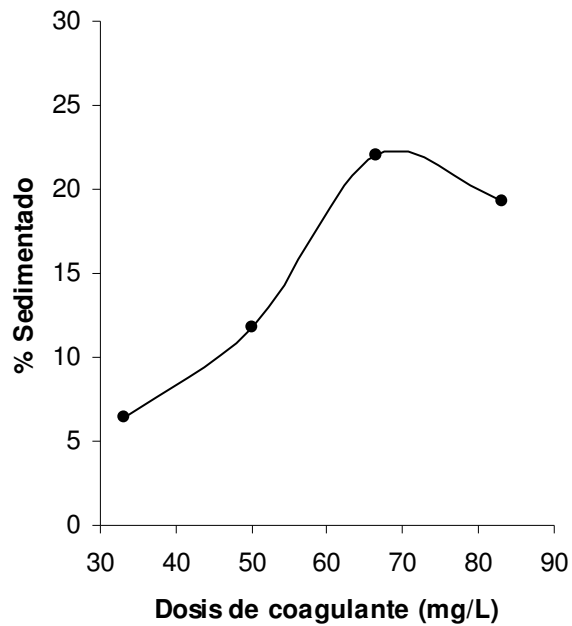


Figura 6.4.10. Influencia de la dosis de aluminio sobre el % Sedimentado en el Agua III. Coagulación (aluminio)-floculación (CAF-1 a CAF-4).

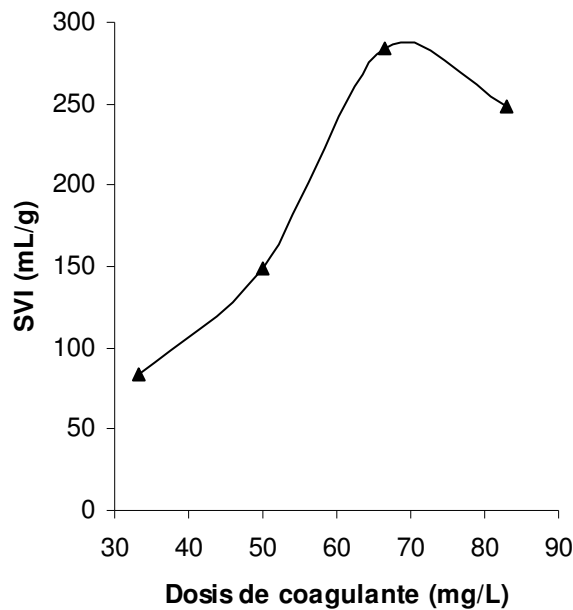


Figura 6.4.11. Influencia de la dosis de aluminio sobre el SVI en el Agua III. Coagulación (aluminio)-floculación (CAF-1 a CAF-4).

En el estudio de la influencia de la dosis de coagulante sobre el % Sedimentado (Figura 6.4.10.) y SVI (Figura 6.4.11.), se observa que dosis altas de coagulante provocan núcleos más pequeños y numerosos que al sedimentar ocasionan más sedimentos y un menor volumen de líquido clarificado, aunque este líquido clarificado sea de mejores características.

Se puede decir que la variación de dosis de coagulante no provoca ningún efecto sobre el proceso de coagulación-floculación distinto al visto en los apartados 6.1 y 6.2., por lo que se pueden tomar como válidas las conclusiones de los apartados 6.1.1.4. 6.2.1.4. y 6.3.1.1.

6.4.1.4. Influencia de la velocidad de agitación en coagulación.

En este apartado se trata de estudiar la influencia de la velocidad de agitación de coagulación sobre el tratamiento combinado coagulación-

floculación. Este estudio se realiza en el Agua tipo III fijando las siguientes condiciones de coagulación:

- ✓ tiempo de mezcla: 5 minutos.
- ✓ pH: 7
- ✓ dosis de coagulante: 83 mg/L de Al.

Respecto a las condiciones de floculación fijadas fueron:

- ✓ tiempo de mezcla: 5 minutos.
- ✓ Velocidad de agitación: 40 rpm.
- ✓ dosis de floculante: 10 mg/L de floculante AS/23.

Se varió la velocidad de agitación desde un valor de 50-300 rpm. Los resultados obtenidos en el líquido sobrenadante se detallan en la Tabla 5.4.4. La Figura 6.4.12. muestra las reducciones de DQO, aromaticidad y polifenoles a diferentes velocidades de mezcla en coagulación. Se observa que para velocidades de agitación inferiores a 200 rpm se alcanzan valores de reducción de materia orgánica muy parecidos, obteniéndose mayores reducciones para la velocidad de 300 rpm. A esta velocidad se favorece la dispersión de coagulante, ocasionando una mejora en la eficiencia del proceso de coagulación-floculación.

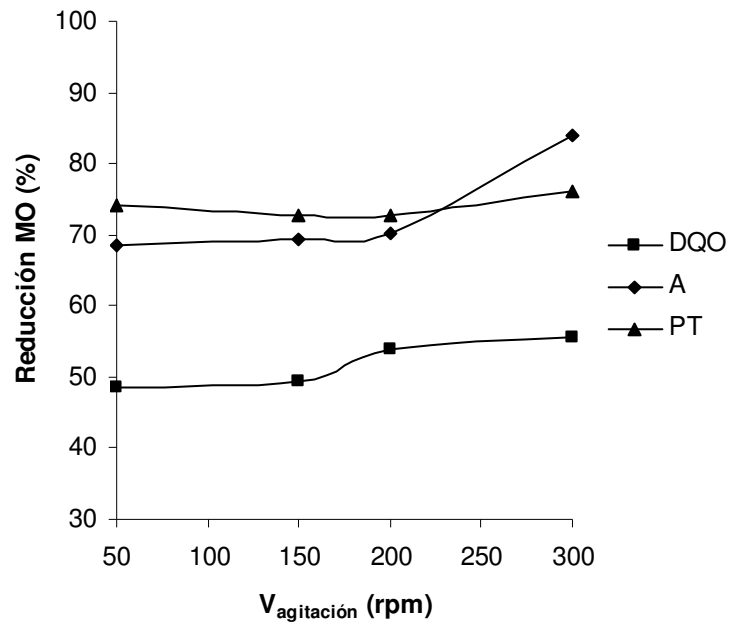


Figura 6.4.12. Influencia de la velocidad de agitación de coagulación sobre la reducción de materia orgánica en el Agua III. Coagulación (aluminio)-floculación (CAF-9 a CAF-12).

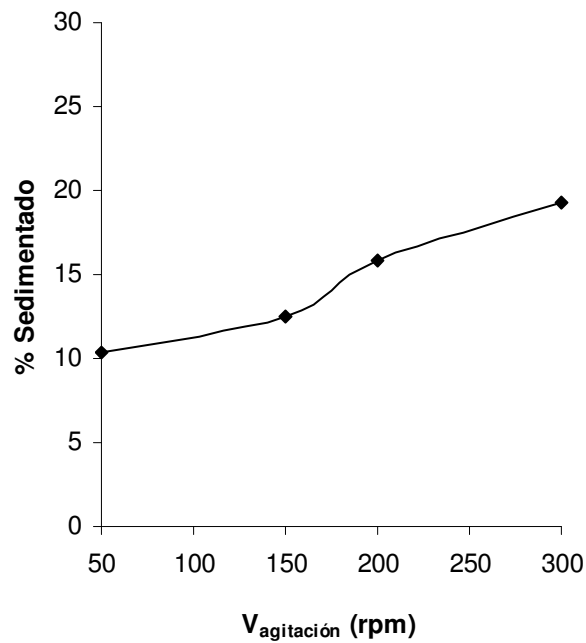


Figura 6.4.13. Influencia de la velocidad de agitación en coagulación sobre el % Sedimentado en el Agua III. Coagulación (aluminio)-floculación (CAF-9 a CAF-12).

Estudiando la influencia de la velocidad de agitación en coagulación sobre el % Sedimentado (Figura 6.4.13.), se observa que conforme aumenta la velocidad de agitación, las condiciones de sedimentabilidad empeoran alcanzándose porcentajes más altos de sedimentos.

Esto se debe a que velocidades altas favorecen una dispersión adecuada del coagulante que favorece la formación de numerosos coágulos de pequeño tamaño, que provocan una eliminación de materia orgánica eficiente, pero que acarrea una sedimentación más lenta y voluminosa.

6.5. OXIDACIÓN MEDIANTE REACTIVO DE FENTON.

6.5.1. PARÁMETROS OBJETO DE ESTUDIO Y VARIABLES OPERATIVAS.

Los parámetros objeto de estudio en las distintas experiencias de oxidación química mediante reactivo Fenton fueron los siguientes: DQO, concentración remanente de peróxido de hidrógeno, polifenoles totales y aromaticidad. Los resultados obtenidos sobre el Agua IV, para cada serie experimental, se expusieron en las tablas del Capítulo 5.

Por otra parte, las variables operativas modificadas inicialmente, y cuya influencia sobre la reacción se va a poner de manifiesto, son la concentración inicial de peróxido de hidrógeno y la concentración inicial de sal ferrosa, pH y temperatura, así como el modo de adicionar los reactivos (en una, dos, tres fracciones y de manera continua). También se realizó un ensayo utilizando Cu^{2+} en lugar de Fe^{2+} .

A modo de resumen, en la Tabla 6.5.1. se especifican las series experimentales realizadas, reflejando los valores correspondientes de las variables de operación, así como de las reducciones alcanzadas en la DQO para dos tiempos de reacción (1 min. y 150 min.).

Otro parámetro interesante, que de forma global proporciona una medida de la contaminación de un agua residual, es el contenido en compuestos aromáticos, el cual puede determinarse midiendo la absorbancia de la muestra a una longitud de onda de 254 nm. La Tabla 6.5.2. muestra los valores de la reducción alcanzada en la aromaticidad considerando dos tiempos de reacción.

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Otro de los parámetros analizados fue la concentración de polifenoles totales. En la Tabla 6.5.3. aparecen, a modo de síntesis, las reducciones alcanzadas para los polifenoles totales en todos los experimentos realizados.

Tabla 6.5.1. Reducciones alcanzadas para la DQO. Oxidación mediante reactivo de Fenton.

Expto.	[H ₂ O ₂] _o	[Fe ²⁺] _o	DQO _o	X _{DQO}	X _{DQO}
				(1 min)	(150 min)
F-1	0,06	0,020	3748	13	17
F-2	0,20	0,020	3702	39	46
F-3	0,60	0,020	3792	31	64
F-4	1,00	0,020	3503	48	79
F-5	0,20	0,001	3600	27	40
F-6	0,20	0,002	4073	24	51
F-7	0,20	0,020	3702	42	64
F-8	0,20	0,200	3535	59	60
F-9 ⁽¹⁾	0,20	0,020	3415	34	54
F-10 ⁽²⁾	0,20	0,020	3569	55	66
F-11 ⁽³⁾	0,20	0,020	3317	46	61
F-12 ⁽⁴⁾	0,20	0,020	3475	47	54
F-13 ⁽⁵⁾	0,20	0,020	3493	36	42
F-14 ⁽⁶⁾	0,20	0,020	3872	36	61
F-15 ⁽⁷⁾	0,20	0,020	3428	15	67
F-16 ⁽⁸⁾	0,20	0,020	3703	2	60
F-17 ⁽⁹⁾	0,20	0,020	3024	34	74
	mol/L	mol/L	mg/L	%	%

(1, 2,3) Experimentos a temperatura variable (10, 20 y 40 °C).

(4,5) Experimentos a pH variable (5 y 7).

(6, 7,8) Experimentos adicionando los reactivos de distinta forma (dos, tres fracciones y de manera continua).

(9) Experimento que utiliza cobre en lugar de hierro.

Tabla 6.5.2. Reducciones obtenidas para la aromaticidad. Oxidación mediante reactivo de Fenton.

Expto.	[H ₂ O ₂] _o	[Fe ²⁺] _o	A	X _A (1 min)	X _A (150 min)
F-1	0,06	0,020	5603	1	8
F-2	0,20	0,020	5156	55	81
F-3	0,60	0,020	5117	58	90
F-4	1,00	0,020	5049	65	97
F-5	0,20	0,001	5282	41	62
F-6	0,20	0,002	4591	41	73
F-7	0,20	0,020	5156	55	81
F-8	0,20	0,200	5350	74	77
F-9 ⁽¹⁾	0,20	0,020	5195	6	34
F-10 ⁽²⁾	0,20	0,020	4358	53	70
F-11 ⁽³⁾	0,20	0,020	4640	21	51
F-12 ⁽⁴⁾	0,20	0,020	5996	24	36
F-13 ⁽⁵⁾	0,20	0,020	5768	10	30
F-14 ⁽⁶⁾	0,20	0,020	5935	2	83
F-15 ⁽⁷⁾	0,20	0,020	4981	0	86
F-16 ⁽⁸⁾	0,20	0,020	5785	1	53
F-17 ⁽⁹⁾	0,20	0,020	4426	73	80
	mol/L	mol/L	mg/L	%	%

(1, 2,3) Experimentos a temperatura variable (10, 20 y 40 °C).

(4,5) Experimentos a pH variable (5 y 7).

(6, 7,8) Experimentos adicionando los reactivos de distinta forma (dos, tres fracciones y de manera continua).

(9) Experimento que utiliza cobre en lugar de hierro.

Tabla 6.5.3. Reducción obtenida para los polifenoles totales. Oxidación mediante reactivo de Fenton.

Expto.	[H ₂ O ₂] _o	[Fe ²⁺] _o	PT	X _{PT} (1 min)	X _{PT} (150 min)
F-1	0,06	0,020	356,5	1	7
F-2	0,20	0,020	426,2	69	74
F-3	0,60	0,020	485,5	78	93
F-4	1,00	0,020	586,5	90	98
F-5	0,20	0,001	587,2	79	90
F-6	0,20	0,002	480,0	74	90
F-7	0,20	0,020	426,2	69	74
F-8	0,20	0,200	498,4	77	78
F-9 ⁽¹⁾	0,20	0,020	414,7	72	81
F-10 ⁽²⁾	0,20	0,020	552,7	71	90
F-11 ⁽³⁾	0,20	0,020	421,8	85	72
F-12 ⁽⁴⁾	0,20	0,020	432,7	74	83
F-13 ⁽⁵⁾	0,20	0,020	454,4	76	80
F-14 ⁽⁶⁾	0,20	0,020	572,5	23	83
F-15 ⁽⁷⁾	0,20	0,020	403,7	3	86
F-16 ⁽⁸⁾	0,20	0,020	521,6	3	77
F-17 ⁽⁹⁾	0,20	0,020	507,1	89	95
	mol/L	mol/L	mg/L	%	%

(1, 2,3) Experimentos a temperatura variable (10, 20 y 40 °C).

(4,5) Experimentos a pH variable (5 y 7).

(6, 7,8) Experimentos adicionando los reactivos de distinta forma (dos, tres fracciones y de manera continua).

(9) Experimento que utiliza cobre en lugar de hierro.

Con respecto a la concentración remanente de peróxido de hidrógeno a lo largo de cada experimento, sigue una evolución similar a la DQO, es decir, un marcado descenso inicial seguido por una reducción muy suave durante el resto del experimento. En la Tabla 6.5.4. se presenta, a modo de

resumen, las series experimentales efectuadas así como la conversión alcanzada en el peróxido de hidrógeno para dos tiempos considerados.

Tabla 6.5.4. Conversión alcanzada para el peróxido de hidrógeno remanente. Oxidación mediante reactivo de Fenton.

Expto.	[H ₂ O ₂] _o	[Fe ²⁺] _o	X _{H2O2} (1 min)	X _{H2O2} (150 min)
F-1	0,06	0,020	90	99
F-2	0,20	0,020	76	99
F-3	0,60	0,020	51	99
F-4	1,00	0,020	39	99
F-5	0,20	0,001	14	43
F-6	0,20	0,002	10	66
F-7	0,20	0,020	76	99
F-8	0,20	0,200	86	95
F-9 ⁽¹⁾	0,20	0,020	20	40
F-10 ⁽²⁾	0,20	0,020	34	98
F-11 ⁽³⁾	0,20	0,020	45	99
F-12 ⁽⁴⁾	0,20	0,020	51	99
F-13 ⁽⁵⁾	0,20	0,020	51	90
F-14 ⁽⁶⁾	0,20	0,020	0	86
F-15 ⁽⁷⁾	0,20	0,020	0	83
F-16 ⁽⁸⁾	0,20	0,020	0	86
F-17 ⁽⁹⁾	0,20	0,020	9	22
	mol/L	mol/L	%	%

(1, 2,3) Experimentos a temperatura variable (10, 20 y 40 °C).

(4,5) Experimentos a pH variable (5 y 7).

(6, 7,8) Experimentos adicionando los reactivos de distinta forma (dos, tres fracciones y de manera continua).

(9) Experimento que utiliza cobre en lugar de hierro.

6.5.1.1. Influencia de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno.

Como se ha visto anteriormente, se han realizado una serie de experiencias modificando la dosis inicial de peróxido de hidrógeno desde 0,06 mol/L a 1 mol/L, manteniendo constante la dosis de Fe^{2+} (0,02 mol/L). Los parámetros analizados son DQO, aromaticidad, polifenoles totales y concentración remanente de peróxido de hidrógeno. Los resultados obtenidos se mostraron en las Tablas 5.5.3. a 5.5.6. correspondientes al Capítulo de Resultados.

En la Figura 6.5.1. se ha representado la evolución de la DQO normalizada con el tiempo. Tal como se observa, se produce un fuerte descenso inicial de la DQO en todos los experimentos llegándose a estabilizar su valor a partir de los 30 minutos de reacción, tiempos adicionales conducen ya a muy ligeros descensos de dicho parámetro. Por otro lado, como era de esperar, la concentración de peróxido de hidrógeno ejerce una influencia positiva en la reducción de la carga orgánica presente en el agua residual. Esto se pone de manifiesto en las reducciones alcanzadas, las cuales se mueven en un amplio intervalo, desde un 17% de reducción de DQO para el experimento F-1, hasta un 79% para el experimento F-4.

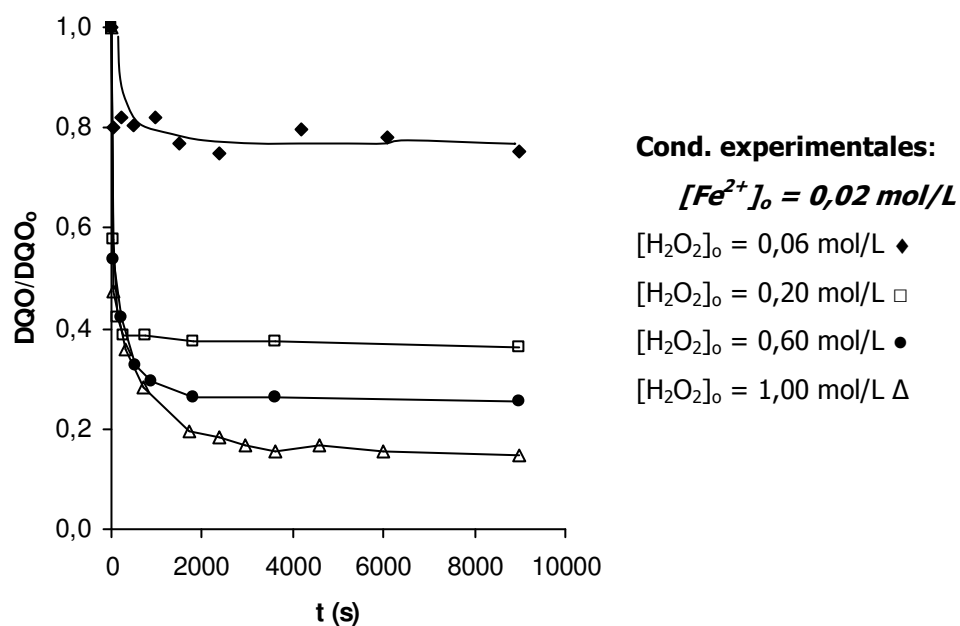


Figura 6.5.1. Influencia de la dosis inicial de peróxido de hidrógeno sobre la DQO normalizada. Oxidación mediante reactivo de Fenton (F-1 a F-4).

De la misma forma, en la Figura 6.5.2., se observa la influencia de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno sobre la aromaticidad normalizada. Como se puede apreciar, la dosis de peróxido ejerce un efecto positivo sobre la reducción de dicho parámetro, llegando a reducciones del 97% para el experimento F-4. En cambio el experimento con menor dosis de peróxido ($[H_2O_2]_0 = 0,06 \text{ mol/L}$) no consigue reducir este tipo de compuestos de una forma apreciable.

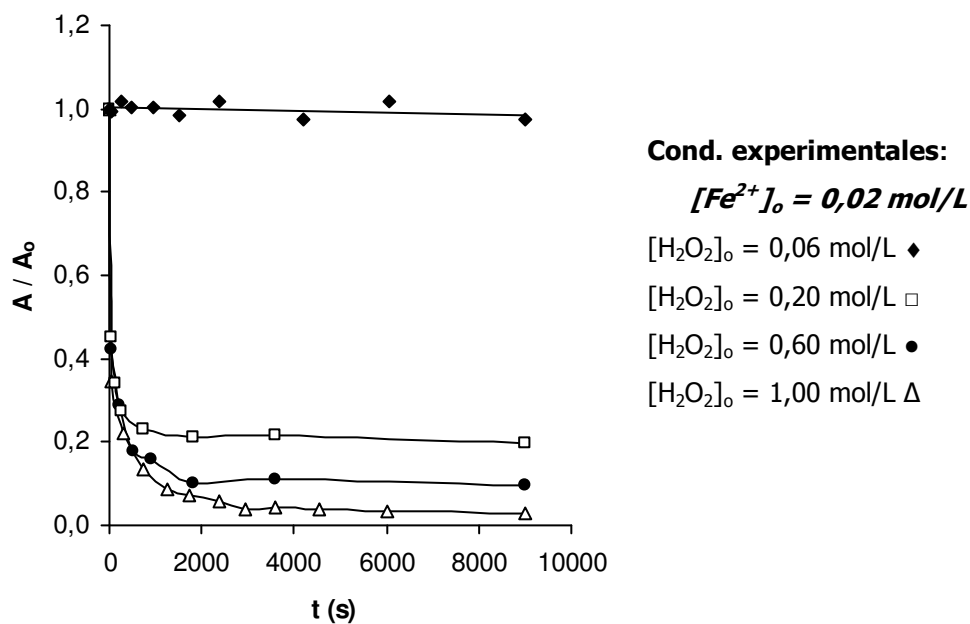


Figura 6.5.2. Influencia de la dosis inicial de peróxido de hidrógeno sobre la evolución de la concentración normalizada de compuestos aromáticos. Oxidación mediante reactivo de Fenton (F-1 a F-4).

Con respecto a la evolución de los polifenoles totales (ver Figura 6.5.3.), de forma general, se presenta un descenso muy acusado en los momentos iniciales de reacción, para luego realizarse de forma más sostenida, llegando en algunos casos a valores asintóticos prácticamente constantes.

Como puede apreciarse, la concentración de peróxido de hidrógeno ejerce un efecto positivo sobre la reducción de polifenoles llegando a alcanzar reducciones de hasta el 98% para el experimento con mayor concentración de este reactivo. En cambio, en el experimento con menor concentración de peróxido ($[H_2O_2]_o=0,06 \text{ mol/L}$), apenas se observa reducción alguna.

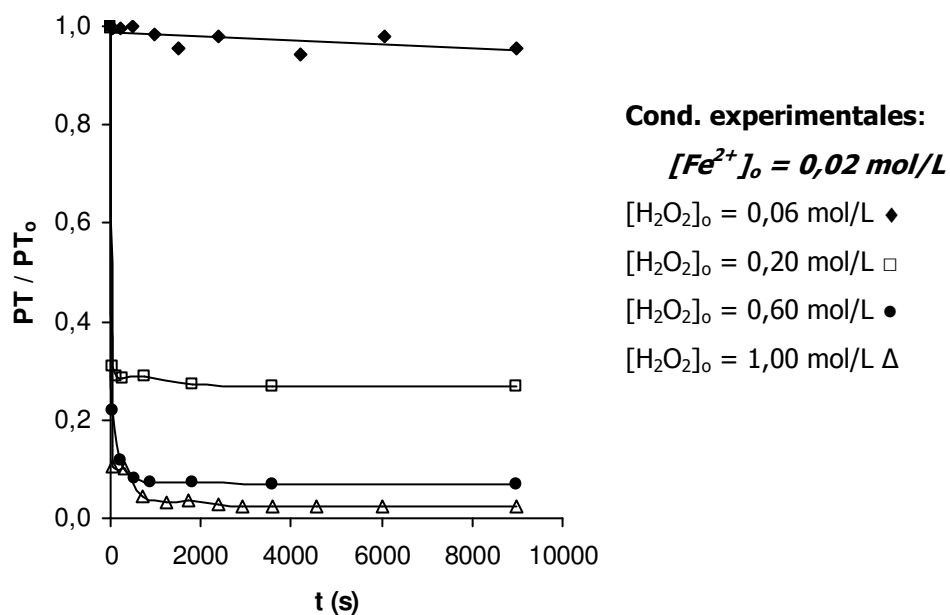


Figura 6.5.3. Influencia de la dosis inicial de peróxido de hidrógeno sobre la evolución de la concentración normalizada de compuestos fenólicos. Oxidación mediante reactivo de Fenton (F-1 a F-4).

En la siguiente Figura 6.5.4. se muestra la evolución que sigue la concentración normalizada de peróxido de hidrógeno en los experimentos en que se modificó su concentración inicial.

Puede observarse que a medida que disminuye la dosis inicial de peróxido de hidrógeno la reducción inicial alcanzada a 1 minuto es mayor, sin embargo a los 60 minutos la conversión fue prácticamente igual en todos los casos, llegando al 99%.

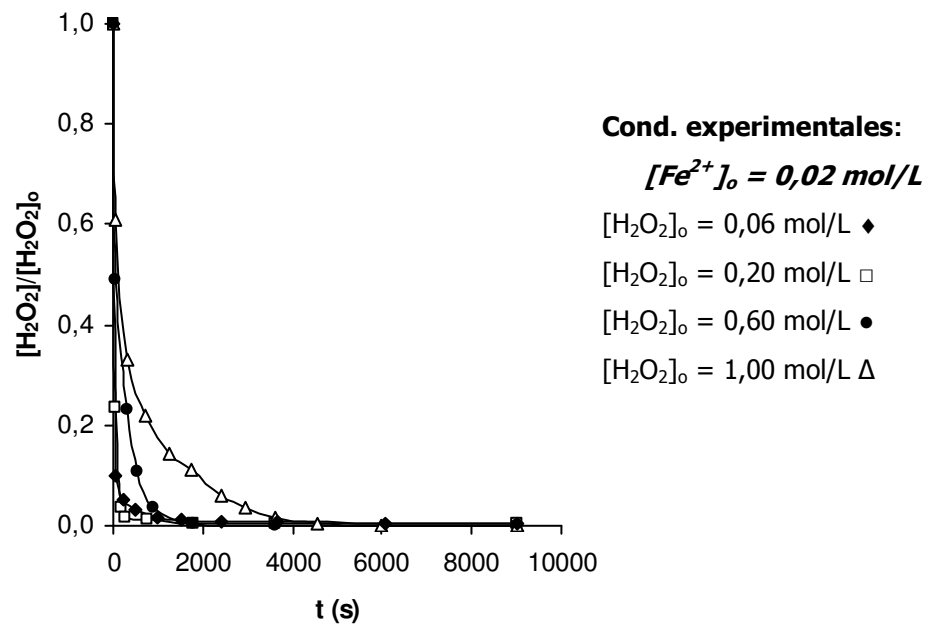


Figura 6.5.4. Influencia de la dosis inicial de peróxido de hidrógeno sobre la evolución de la concentración normalizada de peróxido de hidrógeno. Oxidación mediante reactivo de Fenton (F-1 a F-4).

6.5.1.2. Influencia de la concentración inicial de la sal ferrosa.

Análogamente a la serie experimental anterior, se llevaron a cabo experimentos con similares condiciones de operación pero modificando la concentración inicial de sal ferrosa (en el intervalo 0,001 – 0,2 mol/L) y manteniendo constante la concentración de peróxido de hidrógeno (0,2 mol/L). Los resultados obtenidos se mostraron en las Tablas 5.5.7. a 5.5.10. correspondientes al Capítulo de Resultados.

En la Figura 6.5.5. se ha representado la evolución de la concentración normalizada de DQO con el tiempo para esta serie experimental. Se puede apreciar el efecto positivo que ejerce esta variable sobre la reducción de la DQO. Con una concentración inicial de hierro (II) de sólo 0,001 mol/L la eliminación de materia orgánica ya fue considerable (27% en 1 min), para concentraciones del mismo orden aunque mayores se

alcanzan reducciones similares, en cambio para concentraciones de orden una o dos veces superior se alcanzó el doble de reducción, mostrándose por tanto el importante efecto de la concentración de este metal.

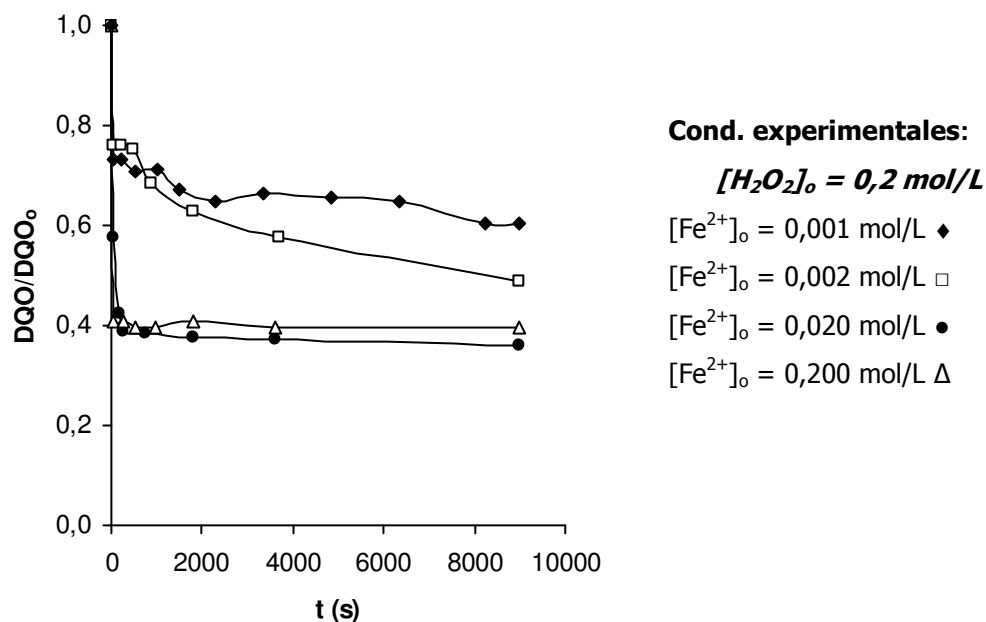
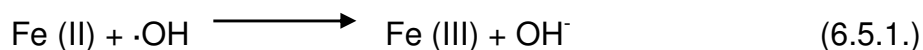


Figura 6.5.5. Influencia de la dosis inicial de sal ferrosa sobre la evolución de la DQO normalizada. Oxidación mediante reactivo de Fenton (F-5 a F-8).

Como puede observarse, una vez fijada la concentración de peróxido de hidrógeno en 0,2 mol/L, los mejores resultados se obtienen con una concentración de sal ferrosa de 0,02 mol/L, lo que supone una relación óptima de concentraciones ($[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0=10 \text{ mol/mol}$). Un aumento adicional de la dosis de Fe^{2+} hasta 0,2 mol/L no mejora (incluso empeora) los resultados anteriormente obtenidos. Esto pone de manifiesto lo mencionado con antelación en el Capítulo de Introducción, -un aumento adicional de concentración de sal ferrosa puede ser ineficaz-. Esto se debe a que un exceso de iones Fe^{2+} puede desactivar a los radicales $\cdot OH$ según la reacción:



Por tanto, puede concluirse que una relación molar $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 = 10$ mol/mol es la óptima para este tipo de agua residual.

De la Figura 6.5.6., se deduce el efecto positivo de la concentración inicial de sal ferrosa sobre la reducción de la aromaticidad. Al mismo tiempo se pone de manifiesto que el experimento que consigue una mayor reducción de la aromaticidad es aquel cuya relación molar $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0$ es igual a 10 mol/mol, alcanzándose en este caso la máxima reducción para esta serie experimental (81%). Esta misma observación también fue realizada para la DQO.

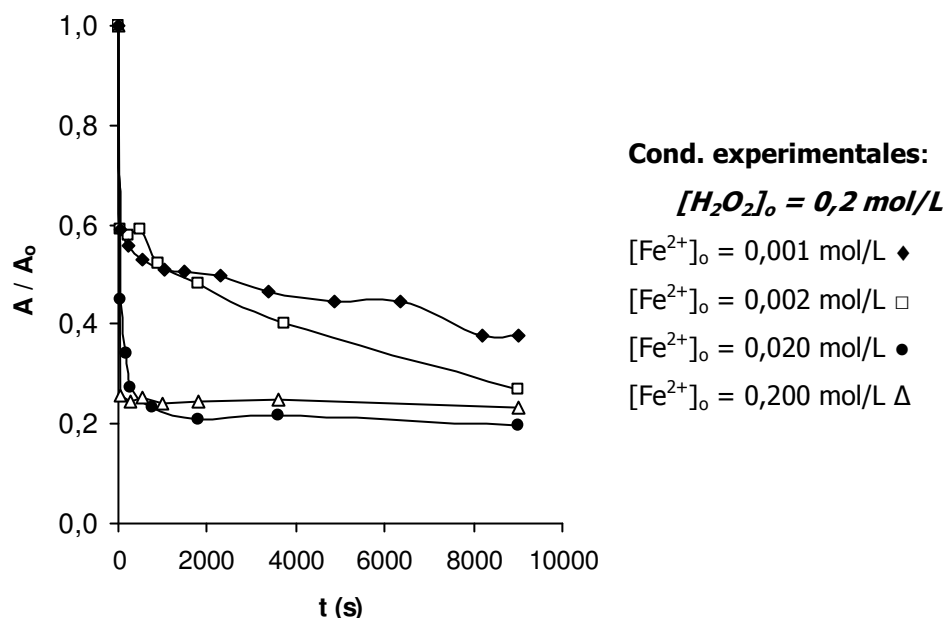


Figura 6.5.6. Influencia de la dosis inicial de sal ferrosa sobre la evolución de la concentración normalizada de compuestos aromáticos. Oxidación mediante reactivo de Fenton (F-5 a F-8).

Para el caso de los polifenoles, dicha relación molar consigue el mínimo de reducción. Dichas observaciones experimentales coinciden con el hecho de que con esta relación molar se consigue la velocidad máxima de descomposición de peróxido de hidrógeno. De forma similar al apartado anterior en la Figura 6.5.7., se aprecia un acusado descenso inicial de la

concentración inicial de polifenoles para después hacerlo más lentamente. En cambio, se observa que los experimentos en que se empleó menor concentración de sal ferrosa las reducciones alcanzadas en este parámetro fueron superiores que en los experimentos de mayor concentración de dicho reactivo. La reducción de polifenoles se encuentra para todos los experimentos de esta serie entre un 74% y un 90% para los 150 minutos de reacción.

Dicha influencia negativa de la concentración de sal ferrosa puede justificarse de la siguiente forma. Según se ha comprobado por otros autores (Beltrán y col., 2001), el peróxido de hidrógeno por sí solo posee una acción oxidante selectiva y muy eficaz en la degradación de estos compuestos fenólicos. Al incrementar la concentración de sal ferrosa, se acelera la destrucción de peróxido de hidrógeno para generar radicales libres ($\cdot\text{OH}$), agentes muy oxidantes pero poco selectivos, que se consumen reaccionando de una forma no selectiva con cualquier compuesto orgánico.

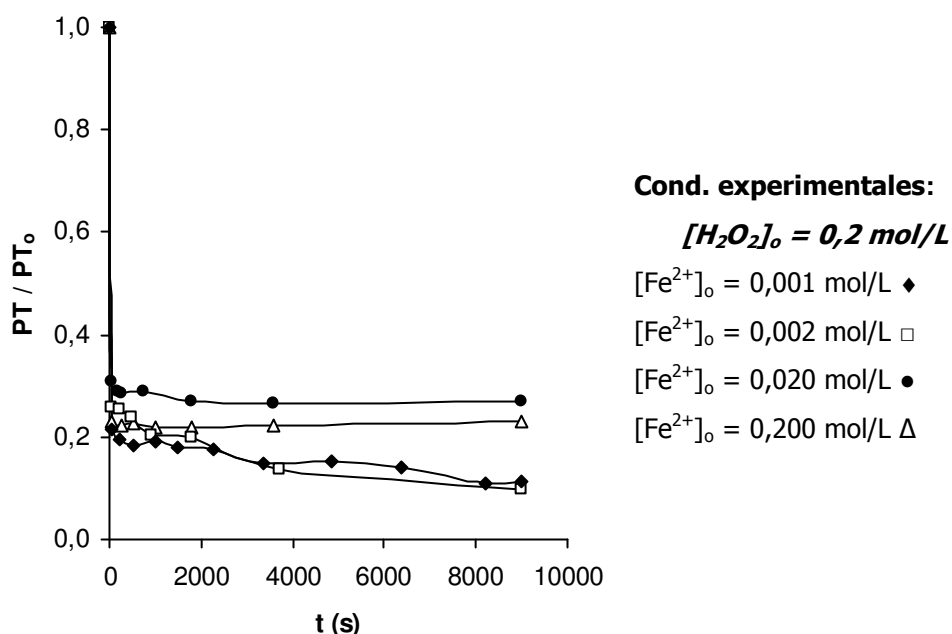


Figura 6.5.7. Influencia de la dosis inicial de sal ferrosa sobre la evolución de la concentración normalizada de compuestos fenólicos. Oxidación mediante reactivo de Fenton (F-5 a F-8).

El efecto final es, por tanto, una menor oxidación de compuestos fenólicos aunque una mayor reducción de la DQO. Como puede observarse en la Figura 6.5.7., el experimento con una relación molar $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 = 10$ mol/mol, posee el menor nivel de eliminación de compuestos polifenólicos. Los experimentos con una relación $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0 = 100-200$ mol/mol obtienen mejores resultados en la eliminación de estos compuestos.

La Figura 6.5.8. muestra la evolución de la concentración de peróxido de hidrógeno en los experimentos en que la concentración de sal ferrosa fue modificada. Para el experimento con menor dosis de catalizador (F-5), la conversión de peróxido de hidrógeno fue ya considerable (14%) en un minuto, sin embargo, para el experimento de mayor dosis de catalizador (0,2 mol/L) se alcanzó una conversión del 86 % en un minuto de reacción.

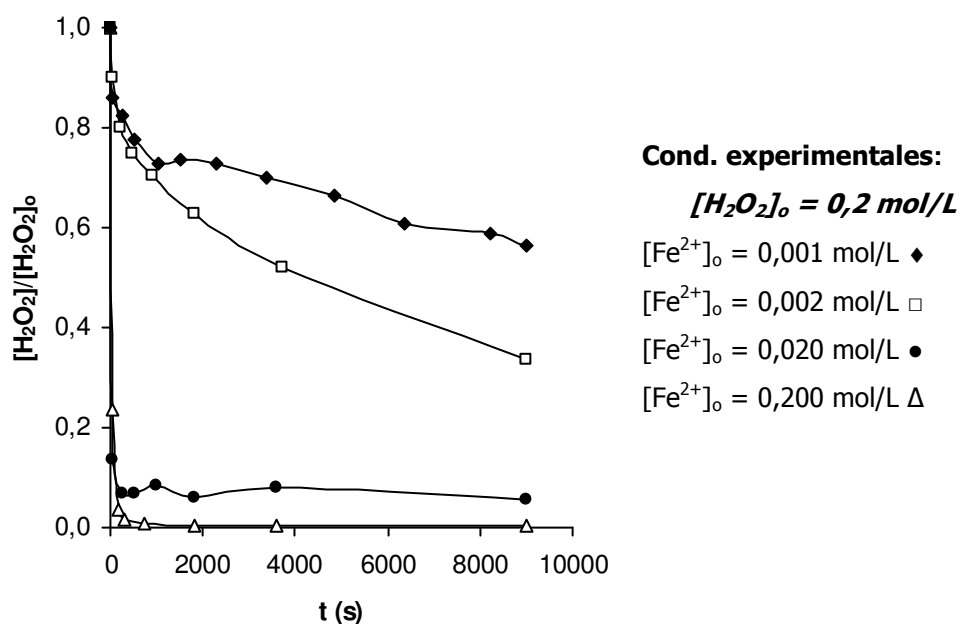


Figura 6.5.8. Influencia de la dosis inicial de sal ferrosa sobre la evolución de la concentración normalizada de peróxido de hidrógeno. Oxidación mediante el reactivo de Fenton (F-5 a F-8).

6.5.1.3. Influencia del pH.

Elegidas las concentraciones óptimas de sal ferrosa y peróxido de hidrógeno, se realizaron tres experimentos modificando el pH (3,5, 5 y 7) y manteniendo constante la concentración de peróxido de hidrógeno (0,2 mol/L) y la dosis de Fe^{2+} (0,02 mol/L). Los resultados obtenidos se mostraron en las Tablas 5.5.4., 5.5.14. y 5.5.15. correspondientes al Capítulo de Resultados.

Según se comentó en el Capítulo de Introducción, para que el reactivo de Fenton sea efectivo, es necesario que el pH del agua a tratar se encuentre entre 3 y 5. Valores superiores de pH ocasionan que el hierro precipite como hidróxido de hierro, inactivando el sistema y que el peróxido de hidrógeno descomponga hasta oxígeno. En la siguiente Figura 6.5.9. se representa la evolución de la concentración normalizada de DQO con el tiempo para esta serie experimental. De dicha figura se desprende que para el intervalo de pH comprendido entre 3 y 5, los valores de reducción de DQO son mayores que los valores alcanzados a pH 7.

De todas formas, hay que destacar la eficacia del sistema a valores de pH tan elevados. En otros casos, el sistema es completamente ineficaz a valores de pH 7. Este fenómeno parece deberse a procesos de complejación del hierro con los compuestos orgánicos del agua residual.

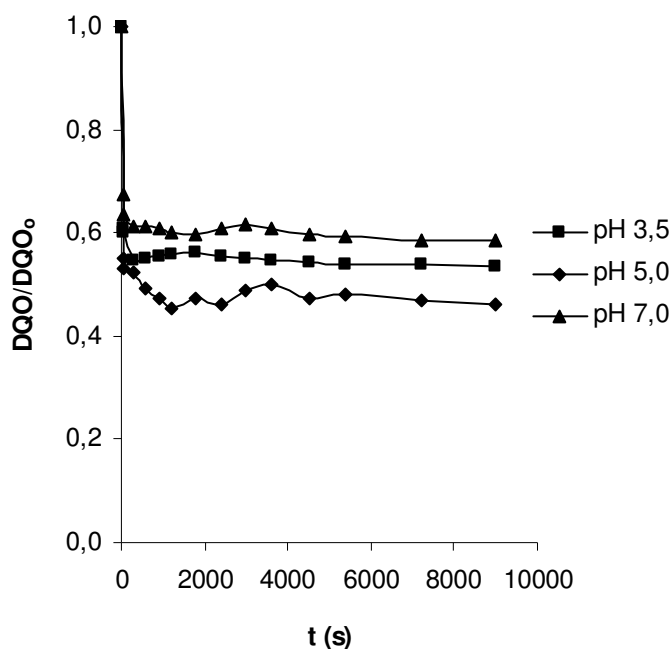


Figura 6.5.9. Influencia del pH sobre la concentración normalizada de DQO. Oxidación mediante reactivo de Fenton (F-2, F-12 y F-13).

En la Figura 6.5.10., se representa la influencia del pH sobre la evolución de la aromaticidad normalizada. Como se puede apreciar, a pH 3,5 se obtiene la máxima reducción de aromaticidad, llegando al nivel del 81% (experimento F-2).

Por último, se estudia la influencia de esta variable sobre la reducción de los compuestos polifenólicos. En la Figura 6.5.11. se muestra la evolución de este parámetro. Según se observa en la figura, a pH 5 y 7 se obtiene una mayor reducción de compuestos polifenólicos (83 y 80%, respectivamente). Sin embargo, la reducción de polifenoles conseguida a pH 3,5 es menor, aproximadamente de un 70 %.

Estos hechos están de acuerdo con otros resultados obtenidos en la presente investigación, que apoyan la hipótesis de que el peróxido de hidrógeno es un oxidante eficaz y más selectivo (que los radicales hidroxilo) en la destrucción de compuestos polifenólicos. En teoría, a pH 3,5 la descomposición de peróxido de hidrógeno hasta radicales debe ser máxima.

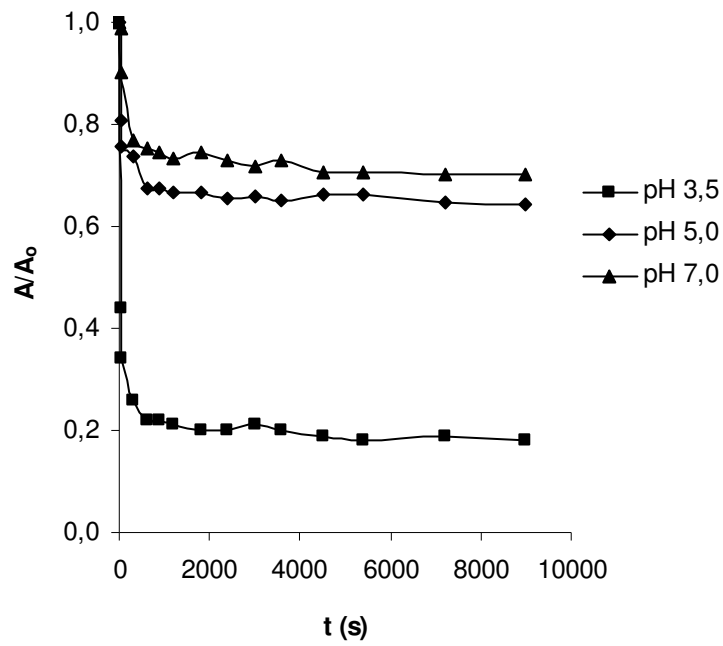


Figura 6.5.10. Influencia del pH sobre la concentración normalizada de aromaticidad. Oxidación mediante reactivo de Fenton (F-2, F-12 y F-13).

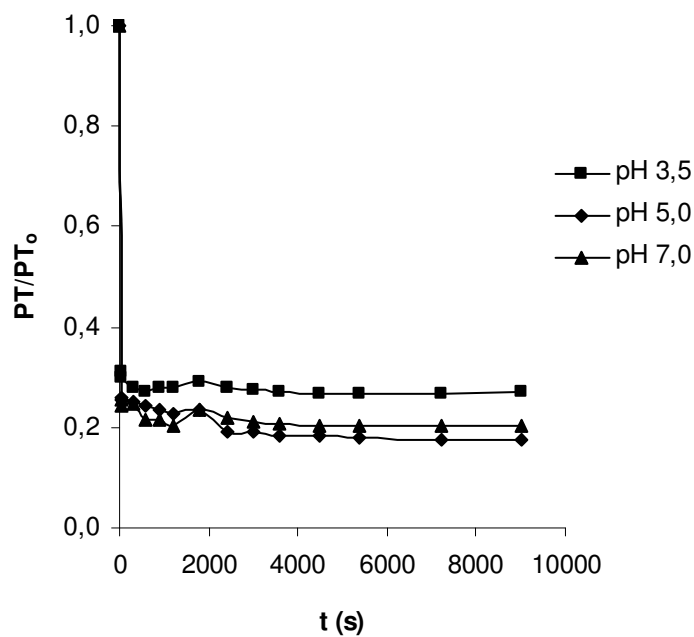


Figura 6.5.11. Influencia del pH sobre la concentración normalizada de polifenoles. Oxidación mediante reactivo de Fenton (F-2, F-12 y F-13).

En la Figura 6.5.12. se muestra la evolución de la concentración normalizada de peróxido de hidrógeno remanente a distintos tiempos y para ensayos realizados a distintos valores de pH. Como se puede apreciar en la figura, la mayor conversión del peróxido de hidrógeno se consigue en los experimentos F-2 (pH 3,5) y F-12 (pH 5,0), alcanzándose una conversión cercana al 99 %.

A la vista de los resultados obtenidos, se puede afirmar que en el rango de pH entre 3-5, la descomposición de peróxido de hidrógeno es mayor, generándose mas radicales hidroxilos que favorecen la eliminación de materia orgánica. En el rango de pH anterior se consigue la máxima eliminación de DQO y compuestos aromáticos. En cambio los niveles de eliminación de compuestos polifenólicos son ligeramente superiores en el rango 5-7.

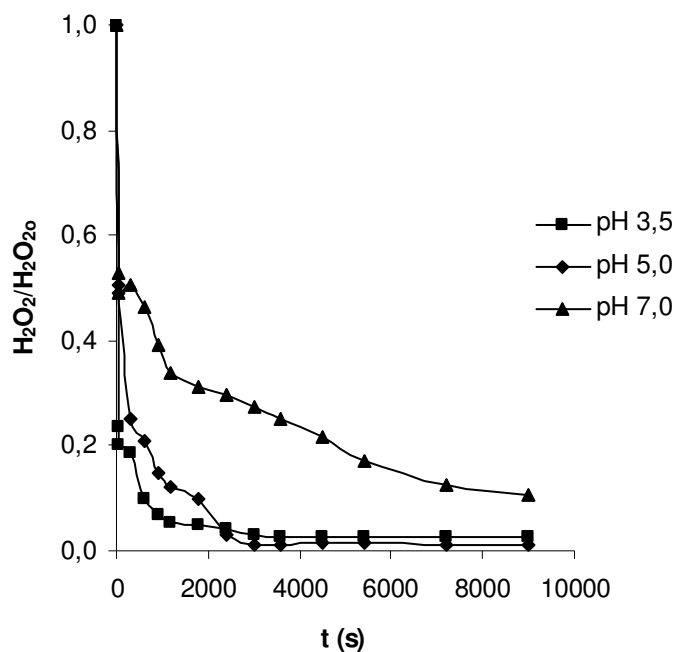


Figura 6.5.12. Influencia del pH sobre la concentración normalizada de peróxido de hidrógeno. Oxidación mediante reactivo de Fenton (F-2, F-12 y F-13).

6.5.1.4. Influencia de la temperatura.

En el reactivo de Fenton la velocidad de reacción aumenta con la temperatura, con un efecto más pronunciado a temperaturas menores de 20 °C. Sin embargo, cuando las temperaturas aumentan de 30 a 40 °C, la eficacia del reactivo disminuye. Esto es debido a la descomposición acelerada del peróxido de hidrógeno. Desde el punto de vista práctico, la mayor parte de las aplicaciones comerciales de este reactivo ocurren a temperaturas menores a 30°C.

En este apartado se realizaron una serie de ensayos modificando la temperatura: 10, 20, 30 y 40°C. Para ello se mantiene constante el pH a 3,5, la concentración de peróxido de hidrógeno (0,2 mol/L) y la dosis de Fe²⁺ (0,02 mol/L). Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 5.5.9., 5.5.11., 5.5.12. y 5.5.13. correspondientes al Capítulo de Resultados.

En las Figuras 6.5.13., 6.5.14. y 6.5.15. se representan las evoluciones de las concentraciones normalizadas de DQO, compuestos aromáticos y compuestos polifenólicos con el tiempo para esta serie experimental.

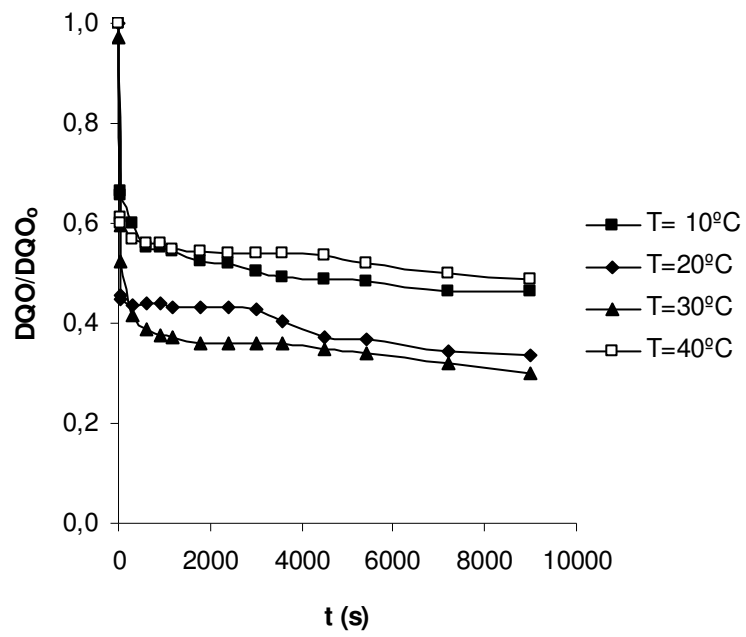


Figura 6.5.13. Influencia de la temperatura sobre la evolución de la DQO. Oxidación mediante reactivo de Fenton (F-2, F-9, F-10 y F-11).

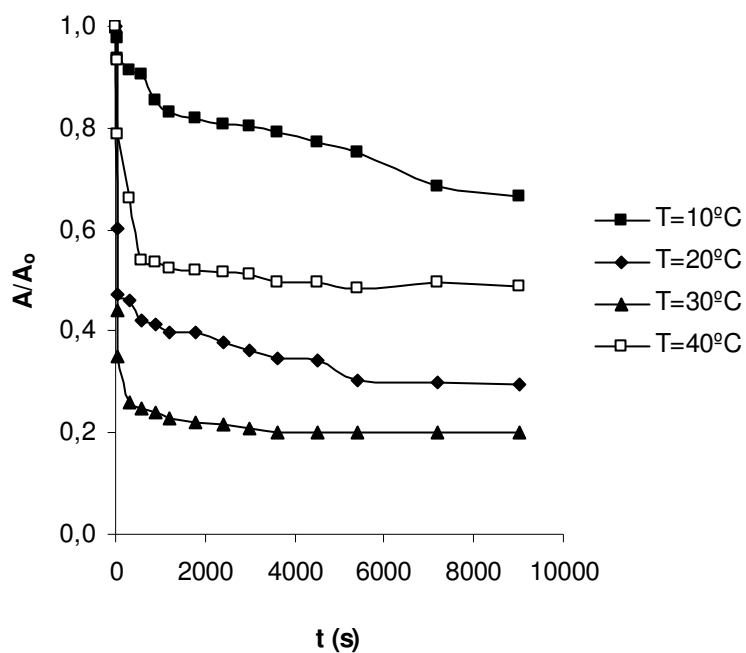


Figura 6.5.14. Influencia de la temperatura sobre los compuestos aromáticos. Oxidación mediante reactivo de Fenton (F-2, F-9, F-10 y F-11).

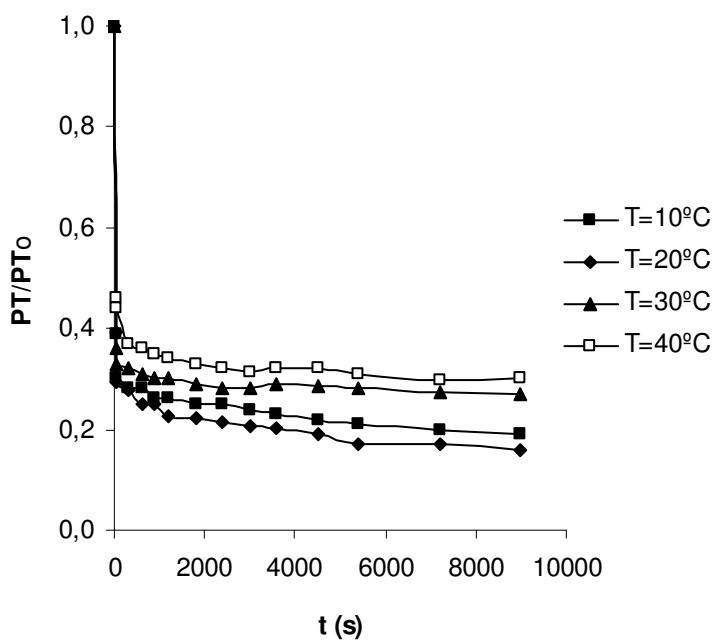
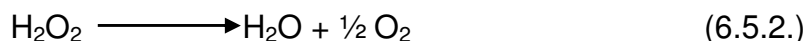


Figura 6.5.15. Influencia de la temperatura sobre los compuestos polifenólicos. Oxidación mediante reactivo de Fenton (F-2, F-9, F-10 y F-11).

Según se observa en las figuras anteriores, con el rango de temperatura de 20-30°C se consiguen los mejores resultados de reducción de DQO, aromaticidad y polifenoles. A partir de dicho rango, parece ser que los procesos de descomposición del peróxido son considerables, disminuyendo la eficacia del proceso según la siguiente reacción:



En la Figura 6.5.16. se estudia la evolución del peróxido a distintos tiempos, con objeto de ver la concentración de peróxido remanente que queda en el reactor. Como era de esperar, a temperaturas elevadas (30-40°C) la velocidad de descomposición del peróxido es considerablemente mayor. Probablemente, a estas temperaturas el proceso de descomposición del peróxido de hidrógeno hasta oxígeno es importante.

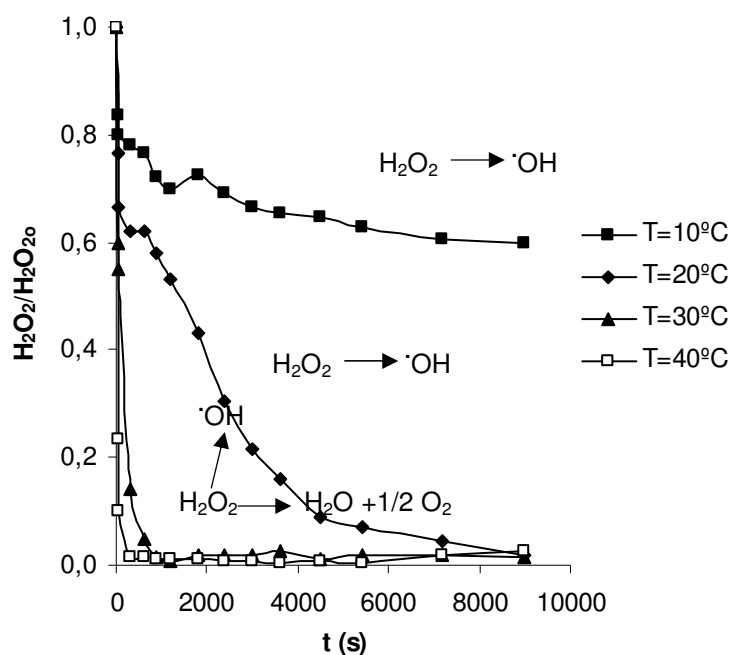


Figura 6.5.16. Influencia de la temperatura sobre la evolución de la concentración normalizada de peróxido de hidrógeno. Oxidación mediante reactivo de Fenton (F-2, F-9, F-10 y F-11).

A una temperatura baja como es la de 10°C, la velocidad de reacción es menor, y se puede observar que no reacciona todo el peróxido. Con la temperatura de 20°C se observa que el peróxido no reacciona en los primeros minutos de reacción, si no que se consume conforme transcurre el experimento, reaccionando casi todo al final del proceso. A estas temperaturas bajas, el peróxido de hidrógeno se descompone catalíticamente, por acción del Fe^{2+} , hacia la producción de radicales hidroxilo según la reacción:



Con lo cual, se puede afirmar que la temperatura de 20°C es óptima para llevar a cabo este proceso.

6.5.1.5. Influencia de la manera de agregar los reactivos.

Se realizaron cuatro ensayos utilizando las mismas cantidades de reactivos (F-7, F-14, F-15 y F-16), $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0,2 \text{ mol/L}$ y $[\text{Fe}^{2+}]_0=0,02 \text{ mol/L}$, pero fraccionando la dosis añadida de reactivo (de peróxido y de sal ferrosa) en dos porciones (F-14), tres porciones (F-15) y de manera continua (F-16).

En el experimento F-14, se adicionan los reactivos en dos porciones, a tiempo 0 y 60 minutos, mientras que en el experimento F-15, las porciones de reactivos se añaden a tiempo 0, 60 y 120 minutos. En el ensayo realizado de manera continua, se añaden ambos reactivos de forma continua desde el inicio de reacción mediante una bomba peristáltica cuyo caudal es 0,22 mL/min. Se calculó de manera que terminase la adición una hora antes de que acabase el experimento, con objeto de que se consuman las últimas porciones de reactivos.

En la Figura 6.5.17. se muestra, a modo de comparación, la evolución temporal de la DQO normalizada para los cuatro experimentos. De dicha figura, se desprende que con una adición de reactivos al principio del experimento, se produce toda la eliminación de DQO en los instantes iniciales. Sin embargo, adiciones fraccionadas favorecen que se generen radicales hidroxilo en distintos tiempos del proceso, consiguiéndose al final del experimento mejores resultados de eliminación.

La adición continua de los reactivos no provoca valores de reducción óptimos. Los mejores resultados se consiguen adicionando ambos reactivos en tres fracciones 0, 60 y 120 minutos. Parece ser que la adición continua no consigue alcanzar concentraciones suficientes de ambos reactivos para producir suficientes radicales hidroxilo. Es como si se generaran radicales, pero no en concentraciones adecuadas como para eliminar materia orgánica refractaria.

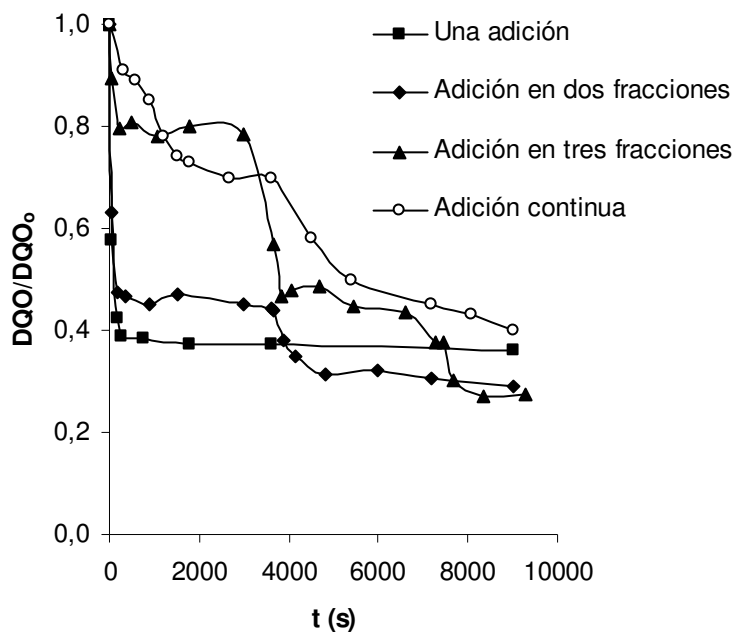


Figura 6.5.17. Influencia de la adición de reactivos sobre la concentración normalizada de DQO. Oxidación mediante reactivo de Fenton (F-7, F-14, F-15 y F-16).

En la Figura 6.5.18. se muestra, a modo de comparación, la evolución temporal de la aromaticidad en el experimento F-7, en los experimentos equivalentes con adición fraccionada de los reactivos y en el experimento de adición continua. Como puede observarse, sigue la misma tendencia que la DQO, es decir, una reducción inicial mayor para el experimento F-7 y reducciones progresivas de compuestos aromáticos según el modo de adición, fraccionada o continua.

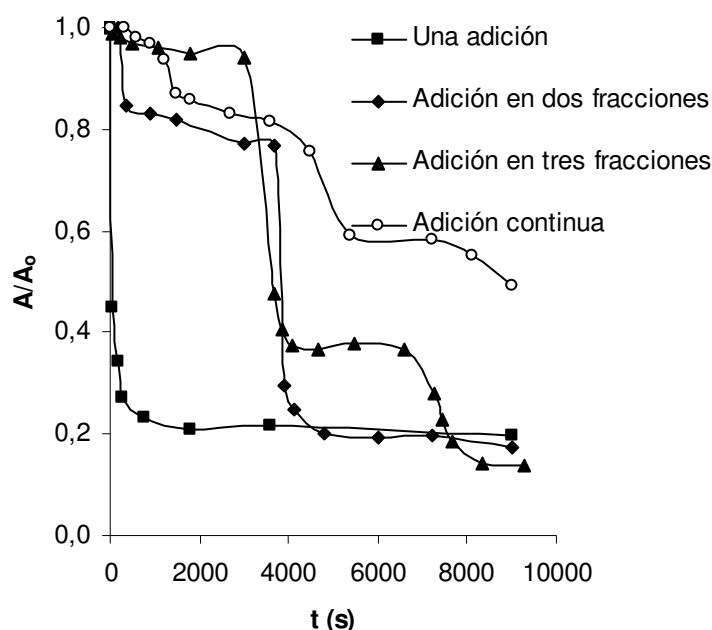


Figura 6.5.18. Influencia de la adición de reactivos sobre la evolución la aromaticidad. Oxidación mediante reactivo de Fenton (F-7, F-14, F-15 y F-16).

Nuevamente, las mayores reducciones se dan en la adición fraccionada, donde se alcanza reducciones de compuestos aromáticos del 83% y 86% para las adiciones en dos y tres fracciones, respectivamente. Con la adición continua, por la misma razón que se comentó en el caso de la DQO, no se consiguen buenos resultados de reducción.

En la Figura 6.5.19. se expone la influencia de la adición de reactivos sobre la evolución de compuestos polifenólicos. Nuevamente, se aprecia una tendencia similar a la registrada en la DQO y la aromaticidad. De la misma manera que ocurría en las figuras anteriores, adicionando los reactivos de manera fraccionada, en dos y tres fracciones, se consiguen mayores reducciones de polifenoles totales, 83% (en dos fracciones) y 86% (en tres fracciones).

Por último en la Figura 6.5.20. se analiza la influencia del modo de adicionar reactivos sobre la evolución de la concentración de peróxido remanente. Se deduce que la conversión de peróxido de hidrógeno es prácticamente la misma en los experimentos F-7, F-14 y F-15. Sin embargo, la conversión de peróxido de hidrógeno es menor adicionando los reactivos de manera continua.

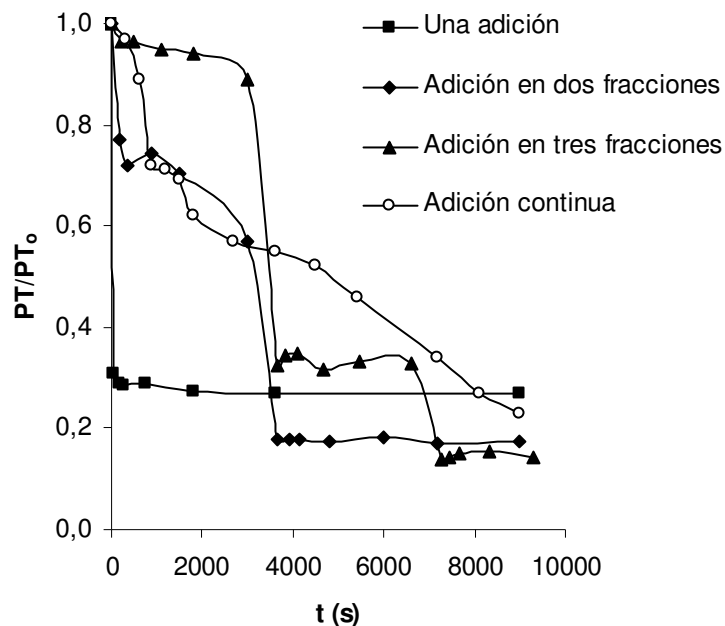


Figura 6.5.19. Influencia de la adición de reactivos sobre los compuestos polifenólicos. Oxidación mediante reactivo de Fenton (F-7, F-14, F-15 y F-16).

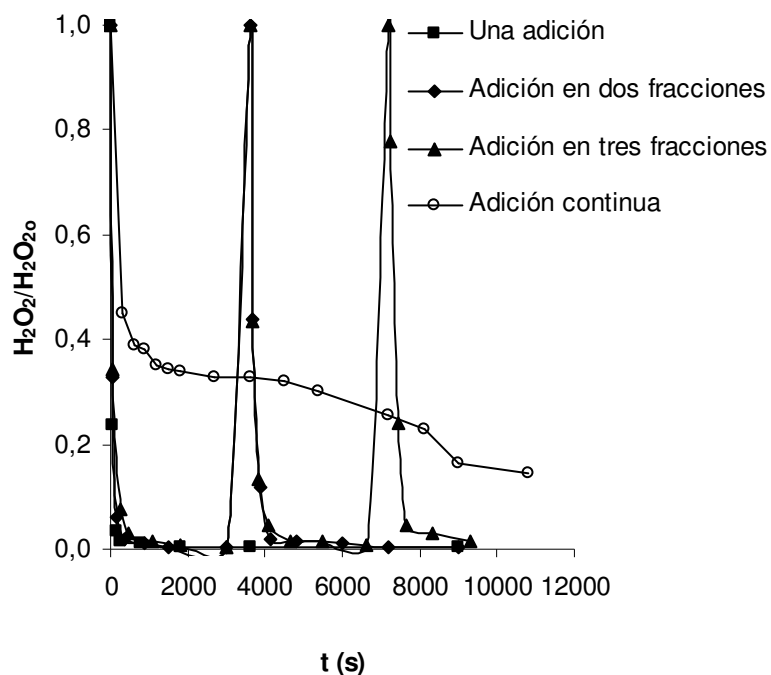


Figura 6.5.20. Influencia de la adición de reactivos sobre la evolución de la concentración remanente de peróxido de hidrógeno. Oxidación mediante reactivo de Fenton (F-7, F-14, F-15 y F-16).

6.5.1.6. Influencia del cobre.

En el reactivo de Fenton se añade sal de Fe^{2+} , normalmente como FeSO_4 , aunque se pueden añadir otras fuentes de Fe^{2+} o Fe^{3+} . En este apartado se compara la capacidad catalítica del ion Fe^{2+} y del ion Cu^{2+} (como CuSO_4). Como ya se ha visto en otros trabajos, ambos metales poseen actividad catalítica para provocar la homólisis de la molécula de peróxido de hidrógeno.

Para ello, se realizaron dos ensayos utilizando las concentraciones óptimas de peróxido de hidrógeno, pH y temperatura. Las condiciones a las que se realizaron ambos experimentos fueron a 20°C , pH 3,5 y concentración de peróxido de hidrógeno de 0,2 mol/L. La concentración de

ion metálico fue de 0,02 mol/L. Los resultados obtenidos se mostraron en las Tablas 5.5.9. y 5.5.19. correspondientes al Capítulo de Resultados. En las Figuras 6.5.21., 6.5.22. y 6.5.23. se han representado las reducciones de DQO, aromaticidad y polifenoles con el tiempo, para los dos tipos de iones empleados.

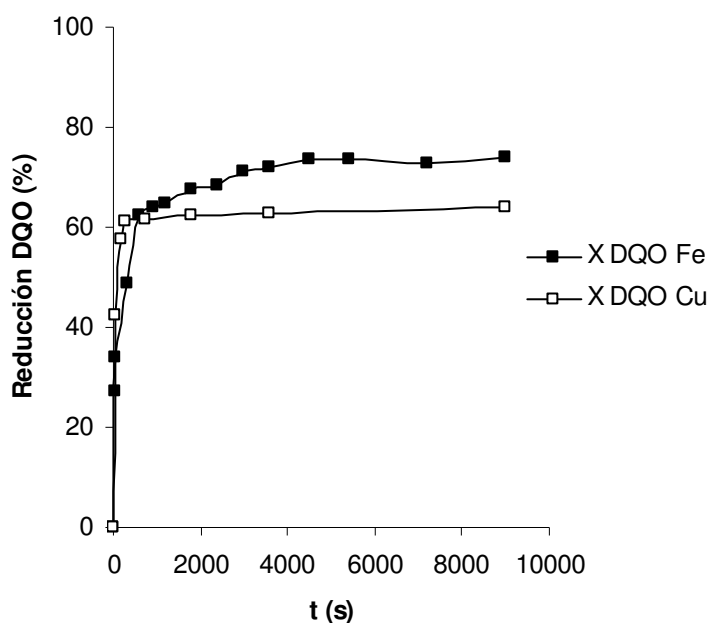


Figura 6.5.21. Influencia del ion metálico empleado como catalizador sobre la reducción de DQO. Oxidación mediante reactivo de Fenton (F7 y F17).

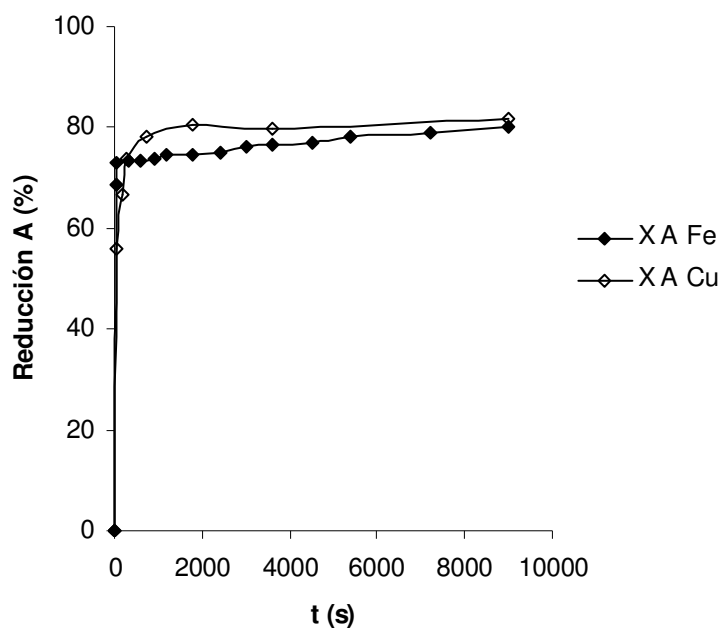


Figura 6.5.22. Influencia del ion metálico empleado como catalizador sobre la reducción de la aromaticidad. Oxidación mediante reactivo de Fenton (F7 y F17).

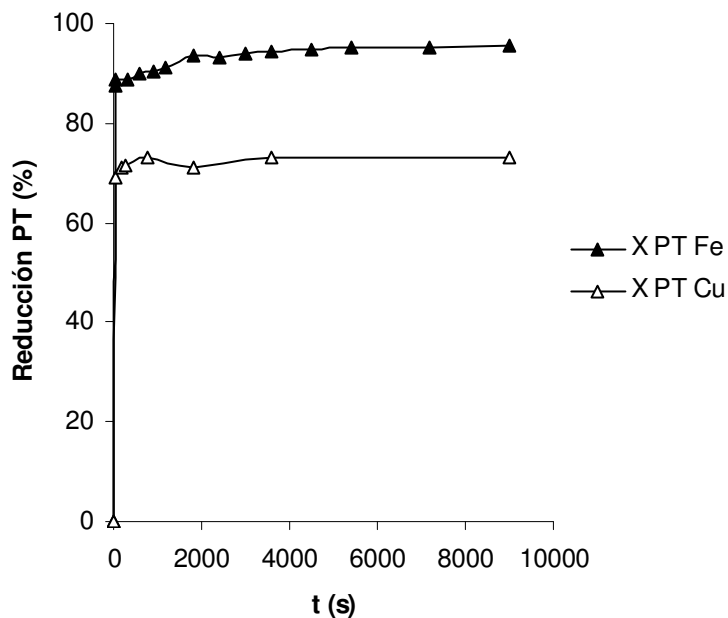


Figura 6.5.23. Influencia del ion metálico empleado como catalizador sobre la reducción de compuestos polifenólicos. Oxidación mediante reactivo de Fenton (F7 y F17).

Según se observa en las figuras anteriores, con la sal de hierro se consiguen mayores reducciones de DQO y polifenoles, mientras que con la sal de cobre se obtiene una reducción de aromaticidad ligeramente superior.

En la siguiente Figura 6.5.24. se estudia la influencia del tipo de ion catalizador sobre la reducción de la concentración de peróxido de hidrógeno. Como se puede apreciar en la figura, en el ensayo que utiliza sulfato de hierro como sal, se observa que el peróxido reacciona desde el principio con el Fe^{2+} obteniéndose conversiones de peróxido cercanas al 100%. Sin embargo, al emplear sulfato de cobre como sal, se observa que la capacidad catalítica del Cu^{2+} es mucho menor, pues la conversión de peróxido es tres veces menor (22%). Aunque en términos de eficacia el Fe^{2+} es mejor catalizador en la homólisis del peróxido de hidrógeno, desde el punto de vista económico, la utilización del Cu^{2+} puede suponer un avance importante. Realmente, la cantidad de peróxido consumido en la reacción es tres veces inferior para conseguir unos resultados muy similares.

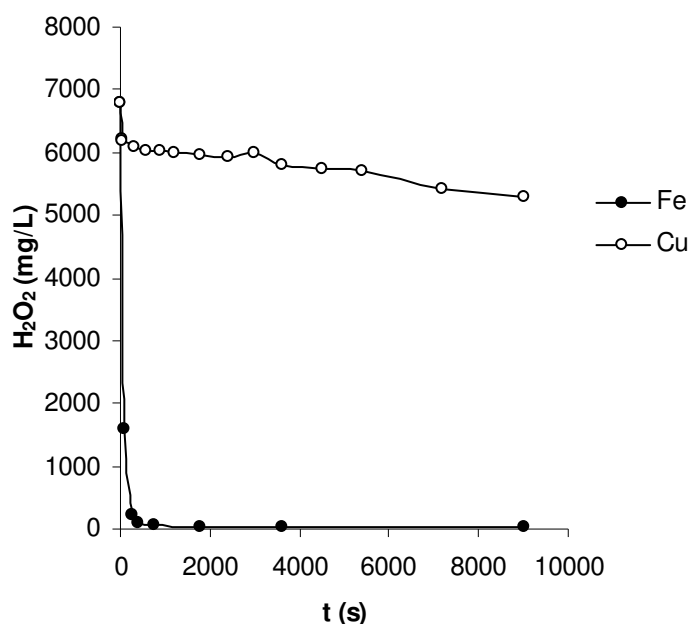


Figura 6.5.24. Influencia del ion metálico empleado como catalizador sobre la reducción de peróxido de hidrógeno. Oxidación mediante reactivo de Fenton (F7 y F17).

6.5.2. ESTEQUIOMETRÍA DEL PROCESO DE OXIDACIÓN MEDIANTE REACTIVO DE FENTON.

Un parámetro fundamental para la aplicación práctica de este sistema de oxidación es el conocimiento de la cantidad de DQO eliminada por gramo de peróxido de hidrógeno, es decir, la estequiometría de la reacción, la cual puede determinarse mediante las ecuaciones siguientes:

$$z = [\text{DQO}_0 - \text{DQO}_t] \text{ (mg/L)} / [\text{H}_2\text{O}_{20} - \text{H}_2\text{O}_{2t}] \text{ (mg/L)} \quad (6.5.4.)$$

$$z = [\text{DQO}_t] \text{ (mg/L)} / [\text{H}_2\text{O}_{2t}] \text{ (mg/L)} \quad (6.5.5.)$$

Gráficamente, una representación de ambas concentraciones a lo largo del tiempo, debería dar lugar a una recta de pendiente z . Es decir:

$$[\text{DQO}_0 - \text{DQO}_t] = z \cdot [\text{H}_2\text{O}_{20} - \text{H}_2\text{O}_{2t}] + c \quad (6.5.6.)$$

$$[\text{DQO}_t] = z \cdot [\text{H}_2\text{O}_{2t}] + c \quad (6.5.7.)$$

donde c es una constante.

Según la ecuación (6.5.7.), para un experimento dado, una representación gráfica de la $[\text{DQO}_t]$ (mg/L) frente a la concentración de peróxido de hidrógeno (mg/L) para todos los tiempos de reacción, debe conducir a una línea recta de pendiente z . Las Figuras 6.5.25. a 6.5.32. muestran la representación gráfica de la ecuaciones 6.5.6. y 6.5.7. para todos los experimentos realizados.

Puede observarse que los puntos se ajustan satisfactoriamente a una línea recta de pendiente z , en todos los casos. Un ajuste por mínimos cuadrados se empleó para calcular el valor de z en cada experimento. En las Tablas 6.5.5. a 6.5.13., se muestran los valores del coeficiente estequiométrico, z , para las series de experimentos realizados.

6.5.2.1. Influencia de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno.

Para la determinación del coeficiente estequiométrico en las series experimentales en las que se modificó la concentración inicial de peróxido, se representa en la Figura 6.5.25. la DQO eliminada (DQO_t) con la dosis de peróxido de hidrógeno consumida (H_2O_{2t}). En la Tabla 6.5.5. se muestran los valores de z obtenidos para distintas concentraciones iniciales de peróxido.

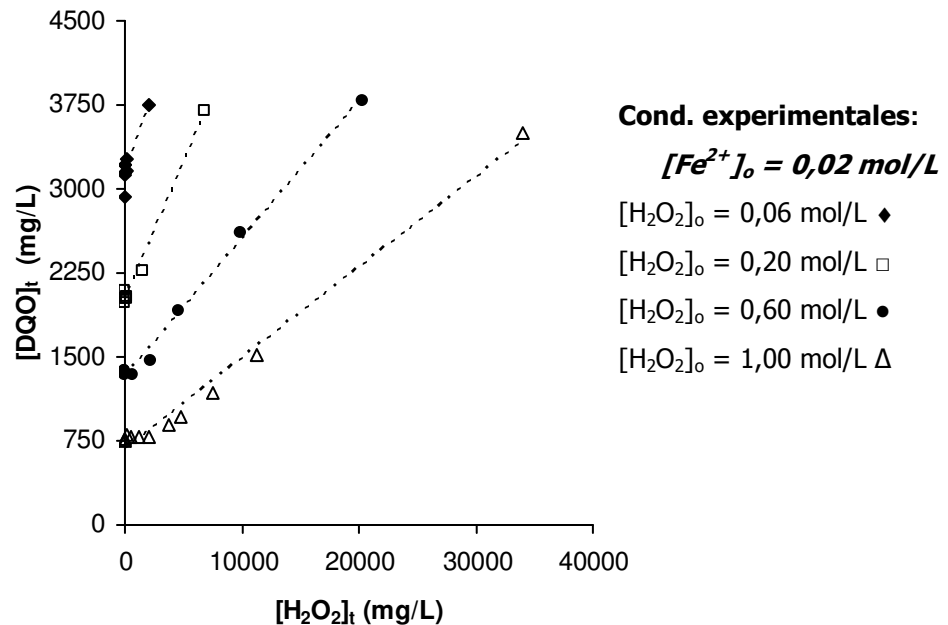


Figura 6.5.25. Determinación del coeficiente estequiométrico, z , para la serie experimental en que la concentración inicial de peróxido de hidrógeno fue modificada. Oxidación mediante reactivo de Fenton (F-1 a F-4).

Tabla 6.5.5. Valores de z para la serie experimental en que la dosis inicial de peróxido de hidrógeno fue modificada.

($[\text{Fe}^{2+}]_0=0,02 \text{ mol/L}$, $T=20^\circ\text{C}$ y $\text{pH}=3,5$)

Expto.	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ (mol/L)	z (g DQO/g H_2O_2)
F-1	0,06	0,305
F-2	0,20	0,252
F-3	0,60	0,122
F-4	1,00	0,081

Puede observarse que la dosis más elevada de peróxido de hidrógeno utilizada consigue la mayor reducción de la DQO, pero el más bajo coeficiente estequiométrico de reacción. Es decir, hay un descenso en la eficacia del peróxido de hidrógeno. La razón puede ser que esas altas concentraciones de peróxido de hidrógeno generan radicales libres que a su vez pueden reaccionar con el peróxido de hidrógeno según la reacción:



generando especies que son menos reactivas que el radical hidroxilo, como el radical perhidroxilo, $\text{HO}_2\cdot$, el cual a su vez también puede atrapar al radical hidroxilo según la reacción:



Esta reacción de competencia de radicales libres con la DQO y el peróxido de hidrógeno será naturalmente menos importante para concentraciones más bajas del reactivo. Además, otra razón quizás más importante, es que para conseguir una mayor reducción de DQO (con mayor dosis de peróxido de hidrógeno) el coeficiente estequiométrico debe disminuir debido a que la materia orgánica remanente es cada vez más refractaria a los oxidantes.

6.5.2.2. Influencia de la concentración inicial de sal ferrosa.

La siguiente Figura 6.5.26. muestra como varía la DQO con la concentración de peróxido de hidrógeno para los distintos tiempos de reacción. En la Tabla 6.5.6. se muestran los valores de z obtenidos para distintas concentraciones de sal ferrosa, manteniendo constante la concentración de peróxido de hidrógeno.

Para la relación molar $[\text{Fe}^{2+}]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ igual a 1/10, se obtiene un coeficiente estequiométrico de 0,252 g DQO/ g H_2O_2 , sin embargo un aumento posterior de la concentración de hierro (II) disminuye dicho coeficiente estequiométrico. La concentración de sal ferrosa 0,02 mol/L es la que favorece una mayor reducción de materia orgánica y una eficacia adecuada en el uso del peróxido de hidrógeno.

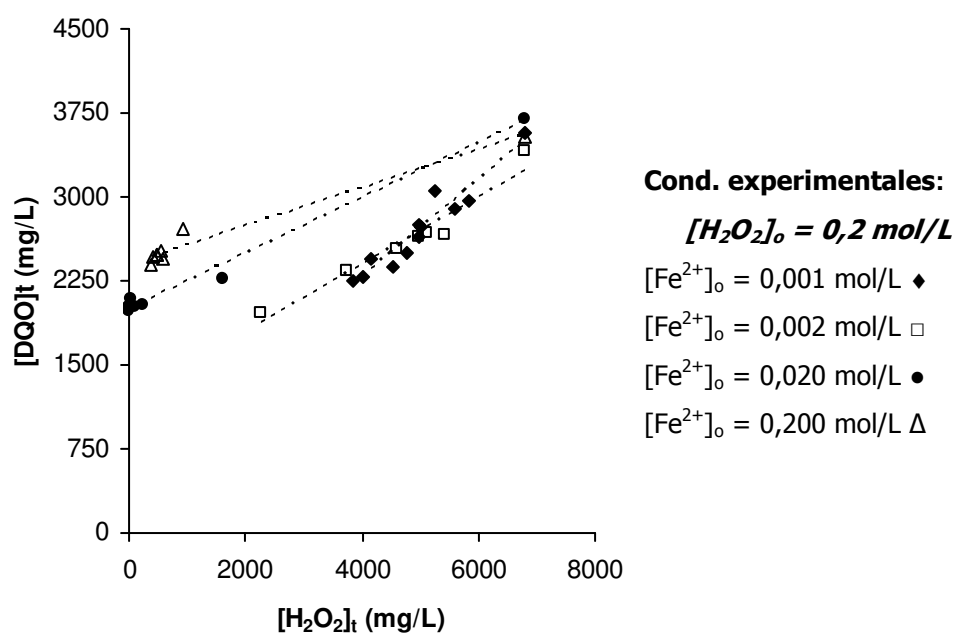


Figura 6.5.26. Determinación del coeficiente estequiométrico, z , para la serie experimental en que la concentración inicial de sal ferrosa fue modificada. Oxidación mediante reactivo de Fenton (F-5 a F-8).

Tabla 6.5.6. Valores de z para la serie experimental en que la dosis inicial de sal ferrosa fue modificada.
($[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0,2 \text{ mol/L}$, $T=20^\circ\text{C}$ y $\text{pH}=3,5$)

Expto.	$[\text{Fe}^{2+}]_0$ (mol/L)	z (g DQO/g H_2O_2)
F-5	0,001	0,433
F-6	0,002	0,297
F-7	0,020	0,252
F-8	0,200	0,167

6.5.2.3. Influencia del la manera de adicionar los reactivos.

Con objeto de determinar el coeficiente estequiométrico para la serie experimental en la que modifica la forma de adicionar reactivos, en las Figuras 6.5.27., 6.5.28. y 6.5.29. se muestra como varía el valor de la DQO con la concentración de peróxido de hidrógeno para los distintos tiempos de reacción.

En la siguiente figura (Figura 6.5.27.) se determina el coeficiente estequiométrico en dos experimentos: añadiendo los reactivos en una sola adición y añadiendo los reactivos de forma continua por medio de una bomba peristáltica.

Para determinar el coeficiente z en la adición continua, se ha representado la DQO frente a la concentración de peróxido, teniendo en cuenta el caudal de la bomba que añade los reactivos y el tiempo de la reacción. En la Tabla 6.5.7. se muestran los valores de z obtenidos para el ensayo en el que se añade los reactivos de una sola vez y para el ensayo en el que se añaden los reactivos de forma continua.

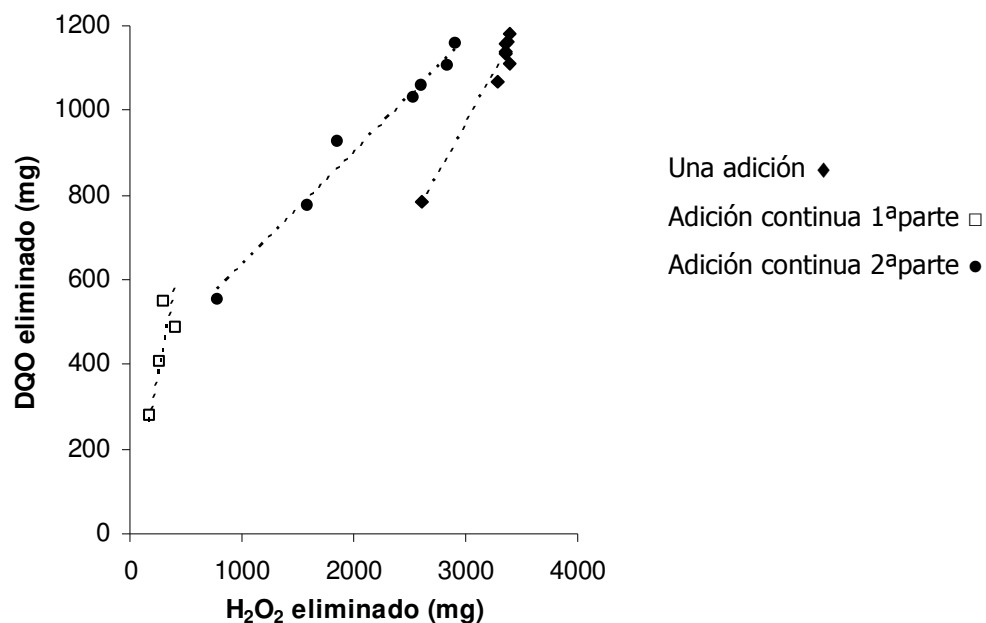


Figura 6.5.27. Determinación del coeficiente estequiométrico, z , para la serie experimental en la que se adicionan los reactivos de una sola vez y de manera continua. Oxidación mediante reactivo de Fenton (F-7 y F-17).

Tabla 6.5.7. Valores de z para la serie experimental en la que se añaden los reactivos de una sola vez y de manera continua. ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0,2 \text{ mol/L}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0=0,02 \text{ mol/L}$, $T=20^\circ\text{C}$ y $\text{pH}=3,5$)

Expto.	Modo de adición	z (g DQO/g H_2O_2)
F-7	Una sola vez	0,469
F-17	De forma continua 1ª parte	1,442
	De forma continua 2ª parte	0,269

Como se puede observar en la Figura 6.5.27., la eficacia del peróxido para eliminar DQO es muy elevada en el primer tramo de reacción (0 a 45 minutos) del experimento de adición continua, obteniéndose un coeficiente

estequiométrico de 1,442 g DQO/g H₂O₂. Sin embargo, en el segundo tramo de reacción (45 a 180 minutos) el coeficiente es mucho más bajo. Esto puede ser debido a los productos que se han ido generando en la reacción, que son cada vez más refractarios.

La Figura 6.5.28. muestra como varía el valor de la DQO eliminada ($DQO_0 - DQO_t$) con la concentración de peróxido de hidrógeno consumida ($H_2O_{20} - H_2O_{2t}$) para los distintos tiempos de reacción. En esta figura se determina el coeficiente estequiométrico en dos experimentos: añadiendo los reactivos en una sola adición y añadiendo los reactivos de forma fraccionada, en dos fracciones (a 0 y a 45 minutos).

De los resultados obtenidos, se puede afirmar que adicionando los reactivos en dos fracciones, la eficacia del peróxido para eliminar materia orgánica es mayor, pues su coeficiente estequiométrico medio es más alto que añadiendo los reactivos en una sola adición. Al adicionar los reactivos en el minuto 45 (2ª fracción), el coeficiente estequiométrico disminuye debido a la presencia de los subproductos más refractarios.

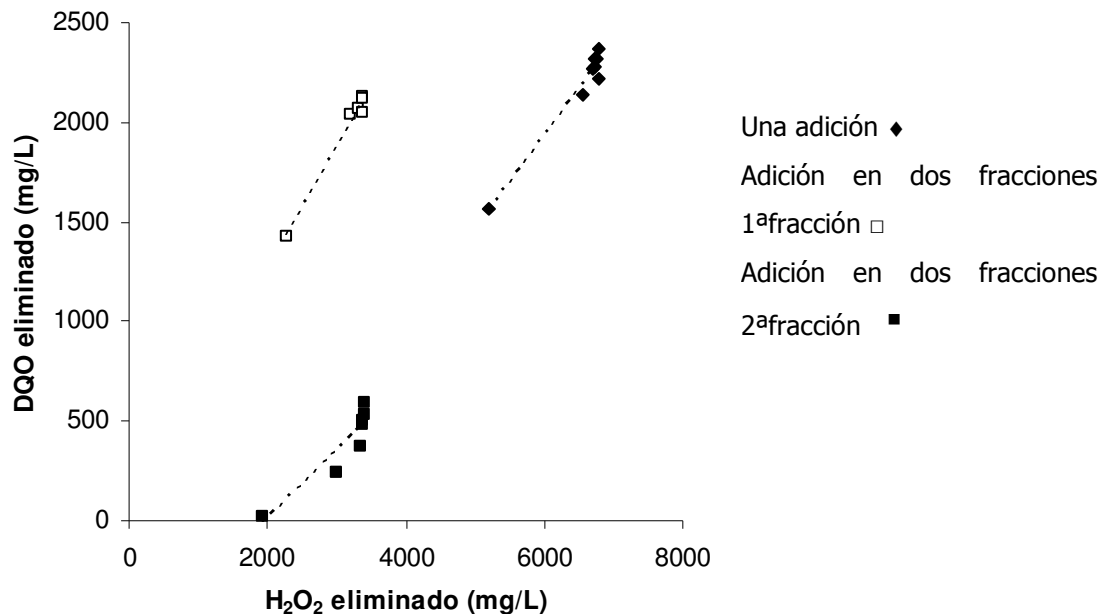


Figura 6.5.28. Determinación del coeficiente estequiométrico, z , para la serie experimental en la que se adicionan los reactivos en una sola adición y de manera fraccionada, dos fracciones. Oxidación mediante reactivo de Fenton (F-7 y F-15).

Tabla 6.5.8. Valores de z para la serie experimental en la que se añaden los reactivos de una sola vez y de forma fraccionada (dos fracciones). ($[H_2O_2]_0=0,2$ mol/L, $[Fe^{2+}]_0=0,02$ mol/L, $T=20^\circ C$ y $pH=3,5$)

Expto.	Modo de adición	z (g DQO/g H_2O_2)
F-7	Una sola vez	0,469
F-15	En dos fracciones 1ªfracción	0,611
	En dos fracciones 2ªfracción	0,335

De la misma manera se representa en la Figura 6.5.29., la DQO eliminada frente al peróxido eliminado para los distintos tiempos de reacción,

para determinar el coeficiente estequiométrico en dos series experimentales: adicionando los reactivos de una sola vez y de manera fraccionada (tres fracciones).

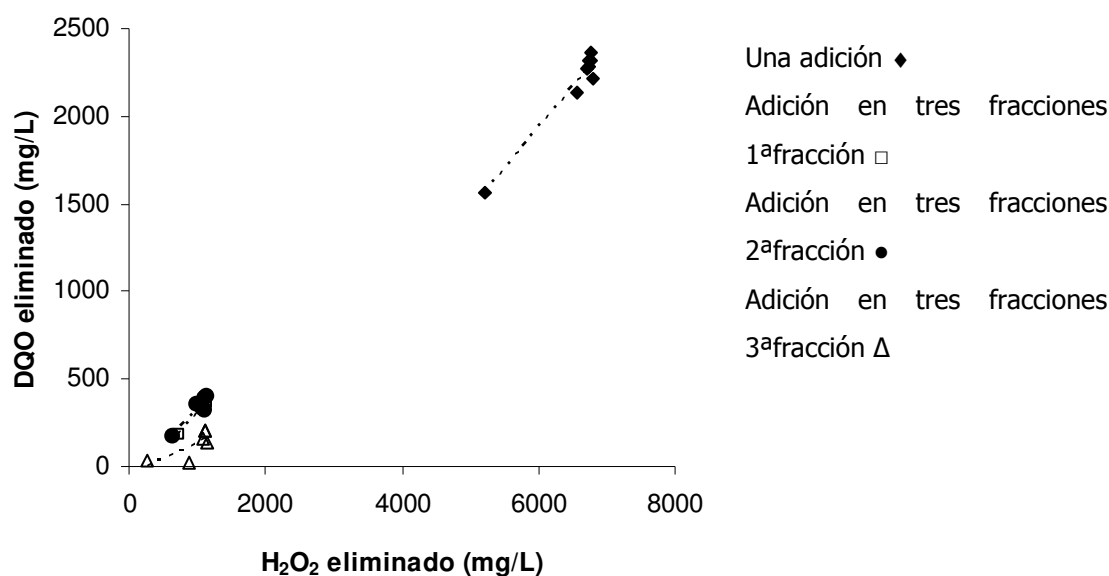


Figura 6.5.29. Determinación del coeficiente estequiométrico, z , para la serie experimental en la que se adicionan los reactivos en una sola adición y en tres fracciones. Oxidación mediante reactivo de Fenton (F-7 y F-16).

Tabla 6.5.9. Valores de z para la serie experimental en la que se añaden los reactivos de una sola vez y de forma fraccionada (tres fracciones).

($[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0,2 \text{ mol/L}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0=0,02 \text{ mol/L}$, $T=20^\circ\text{C}$ y $\text{pH}=3,5$)

Expto.	Modo de adición	z (g DQO/g H_2O_2)
F-7	Una sola vez	0,469
	En tres fracciones 1ªfracción	0,473
F-16	En tres fracciones 2ªfracción	0,394
	En tres fracciones 3ªfracción	0,181

Observando los valores de coeficientes estequiométricos obtenidos (Tabla 6.5.9.), se puede afirmar que adicionando los reactivos en tres fracciones (a tiempo 0, 60 y 120 minutos), el coeficiente estequiométrico medio es inferior que el coeficiente obtenido añadiendo los reactivos en una sola adición. Esto es debido a que en el minuto 60 y 120 (2ª y 3ª fracción), el coeficiente estequiométrico va disminuyendo por la presencia de los subproductos que se van generando a lo largo de la reacción.

6.5.2.4. Influencia de la temperatura y el pH.

En las Tablas 6.5.10. y 6.5.11., se muestran los coeficientes estequiométricos para los distintos valores de temperatura (10-40°C) y de pH (3,5, 5,0 y 7,0).

Tabla 6.5.10. Valores de z para la serie experimental en la que se varía la temperatura.

($[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0,2 \text{ mol/L}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0=0,02 \text{ mol/L}$ y $\text{pH}=3,5$)

Expto.	T (°C)	z (g DQO/g H ₂ O ₂)
F-9	10	0,261
F-10	20	0,340
F-7	30	0,359
F-11	40	0,259

Tabla 6.5.11. Valores de z para la serie experimental en la que se varía la temperatura.

($[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0,2 \text{ mol/L}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0=0.02 \text{ mol/L}$ y $T=20^\circ\text{C}$)

Expto.	pH	z (g DQO/g H_2O_2)
F-7	3,5	0,341
F-12	5,0	0,286
F-13	7,0	0,190

Se observa en las tablas anteriores, que a una temperatura de 20-30°C, y a un pH 3,5 los coeficientes estequiométricos z son más elevados. Temperaturas superiores o inferiores a 30°C, contribuyen a una pérdida de eficacia en el proceso de eliminación de materia orgánica, bien sea por la disminución en la cinética de oxidación de DQO o bien sea por la descomposición importante del peróxido hasta oxígeno y agua. De la misma manera, valores de pH superiores a 3,5 disminuyen la eficacia del proceso.

6.5.2.5. Influencia del ion metálico como catalizador.

Por último, en la Figura 6.5.30. y en la Tabla 6.5.12., se muestran los valores de z obtenidos para dos series experimentales distintas: utilizando sal de hierro y utilizando sal de cobre como catalizador.

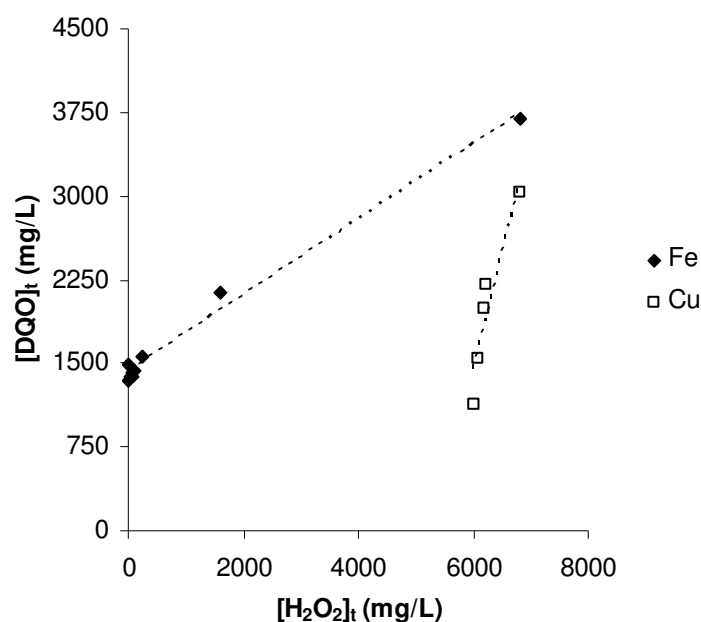


Figura 6.5.30. Determinación del coeficiente estequiométrico, z , para la serie experimental en que se empleó cobre en lugar de hierro. Oxidación mediante reactivo de Fenton (F-7 y F-18).

Tabla 6.5.12. Valores de z para la serie experimental en la que se utiliza cobre en vez de hierro.

$([H_2O_2]_0=0,2 \text{ mol/L}, [Fe^{2+} \text{ o } Cu^{2+}]_0=0,02 \text{ mol/L}, \text{pH}= 3,5 \text{ y } T=20^\circ\text{C})$

Expto.	Sal utilizada	z (g DQO/g H ₂ O ₂)
F-7	Hierro	0,341
F-18	Cobre	2,514

En vista de los valores obtenidos, aunque el Fe^{2+} es mejor catalizador en vista a la homólisis del peróxido de hidrógeno, se puede observar que al emplear Cu^{2+} como catalizador, la cantidad de peróxido consumido en la reacción es muy inferior, dando lugar a un coeficiente estequiométrico mucho mayor. Desde el punto de vista económico, el uso de cobre puede suponer un ahorro considerable de peróxido.

6.6. OXIDACIÓN MEDIANTE REACTIVO DE FENTON Y ULTRASONIDO.

6.6.1. PARÁMETROS OBJETO DE ESTUDIO Y VARIABLES OPERATIVAS.

En este apartado se lleva a cabo una serie de experiencias de oxidación química mediante reactivo de Fenton y experiencias de reactivo de Fenton con ultrasonido. Los parámetros objeto de estudio en las distintas experiencias fueron los mismos que los vistos en el apartado 6.5., que son DQO, concentración remanente de peróxido de hidrógeno, polifenoles totales y aromaticidad. Los resultados obtenidos de oxidación química sobre el Agua IV se expusieron en las tablas del Capítulo 5.

Por otra parte, las variables operativas modificadas inicialmente, y cuya influencia sobre la reacción se va a poner de manifiesto, fueron la concentración inicial de reactivos (peróxido de hidrógeno y sal ferrosa) y la potencia del generador de ultrasonidos.

A modo de resumen, en las Tablas 6.6.1., 6.6.2. y 6.6.3. se especifican las series experimentales realizadas, reflejando los valores correspondientes de las variables de operación, así como de las reducciones finales alcanzadas en la DQO, aromaticidad y polifenoles para las series realizadas sin ultrasonido y con ultrasonido.

Tabla 6.6.1. Reducciones alcanzadas para la DQO. Oxidación reactivo de Fenton-Ultrasonido.

Condiciones constantes: Agua IV, 20 KHz, pH 3,5 y Tª 30°C.

Expto.	[H ₂ O ₂] _o	[Fe ²⁺] _o	Fenton		Fenton+Ultra		
			DQO _o	XDQO _F	DQO _o	XDQO _F	Potencia
FU-1	0,20	0,020	3517	62	3579	53	225
FU-2	0,40	0,040	3507	63	3577	56	315
FU-3	0,60	0,060	3264	73	3453	75	315
FU-4	0,60	0,060	3264	73	3277	70	45
FU-5	0,60	0,060	3264	73	3509	82	450
	mol/L	mol/L	mg/L	%	mg/L	%	W

Tabla 6.6.2. Reducciones alcanzadas para la aromaticidad. Oxidación reactivo de Fenton-Ultrasonido.

Condiciones constantes: Agua IV, 20 KHz, pH 3,5 y Tª 30°C.

Expto.	[H ₂ O ₂] _o	[Fe ²⁺] _o	Fenton		Fenton+Ultra		
			A _o	X _A	A _o	X _A	Potencia
FU-1	0,20	0,020	9086	53	9348	61	225
FU-2	0,40	0,040	9086	71	9348	75	315
FU-3	0,60	0,060	8444	84	9027	89	315
FU-4	0,60	0,060	8444	84	8171	89	45
FU-5	0,60	0,060	8444	84	9086	86	450
	mol/L	mol/L	mg/L	%	mg/L	%	W

Tabla 6.6.3. Reducciones alcanzadas para los compuestos polifenólicos. Oxidación reactivo de Fenton-Ultrasonido. Condiciones constantes: Agua IV, 20 KHz, pH 3,5 y Tª 30°C.

Expto.	[H ₂ O ₂] _o	[Fe ²⁺] _o	Fenton		Fenton+Ultra		
			PT _o	X _{PT}	PT _o	X _{PT}	Potencia
FU-1	0,20	0,020	408	60	629	51	225
FU-2	0,40	0,040	408	61	629	57	315
FU-3	0,60	0,060	605	87	397	88	315
FU-4	0,60	0,060	605	87	672	91	45
FU-5	0,60	0,060	605	88	656	94	450
	mol/L	mol/L	mg/L	%	mg/L	%	W

Otro parámetro interesante, es la concentración de peróxido de hidrógeno remanente. Los resultados de reducción de peróxido de hidrógeno alcanzados en las series realizadas con y sin ultrasonido se muestran en la siguiente Tabla 6.6.4.

Tabla 6.6.4. Reducciones alcanzadas para la concentración de peróxido de hidrógeno. Oxidación reactivo de Fenton-Ultrasonido. Condiciones constantes: Agua IV, 20 KHz, pH 3,5 y Tª 30°C.

Expto.	[H ₂ O ₂] _o	[Fe ²⁺] _o	Fenton		Fenton+Ultra		
			H ₂ O _{2o}	X _{H2O2}	H ₂ O _{2o}	X _{H2O2}	Potencia
FU-1	0,20	0,020	6800	99,0	6800	99,5	225
FU-2	0,40	0,040	13100	99,0	13600	99,5	315
FU-3	0,60	0,060	20050	98,9	20400	99,2	315
FU-4	0,60	0,060	20060	99,0	20400	98,5	45
FU-5	0,60	0,060	19040	99,1	20400	99,3	450
	mol/L	mol/L	mg/L	%	mg/L	%	W

6.6.1.1. Influencia de la concentración inicial de reactivos.

Se llevaron a cabo experimentos con similares condiciones de operación pero modificando la concentración inicial de sal ferrosa y la concentración de peróxido de hidrógeno en los siguientes intervalos:

- ✓ Fenton A= 0,02 mol/L de sal ferrosa y 0,2 mol/L de peróxido de hidrógeno.
- ✓ Fenton B= 0,04 mol/L de sal ferrosa y 0,4 mol/L de peróxido de hidrógeno.
- ✓ Fenton C= 0,06 mol/L de sal ferrosa y 0,6 mol/L de peróxido de hidrógeno.

Se mantuvieron constantes en todas las experiencias:

- ✓ pH= 3,5
- ✓ Temperatura= 30°C
- ✓ Volumen de reacción 500 mL
- ✓ Potencia del ultrasonido: 225 W (Fenton A) y 315 W (Fenton B y C).

Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 5.6.2. a 5.6.4. correspondientes al Capítulo de Resultados, donde se puede observar que se realizaron los experimentos por duplicado y a la vez, con objeto de poder comparar en igualdad de condiciones el efecto de aplicar la sonda de ultrasonido. En las Figuras 6.6.1. y 6.6.2. se ha representado la evolución de la concentración normalizada de DQO y polifenoles totales con el tiempo para la serie experimental Fenton A.

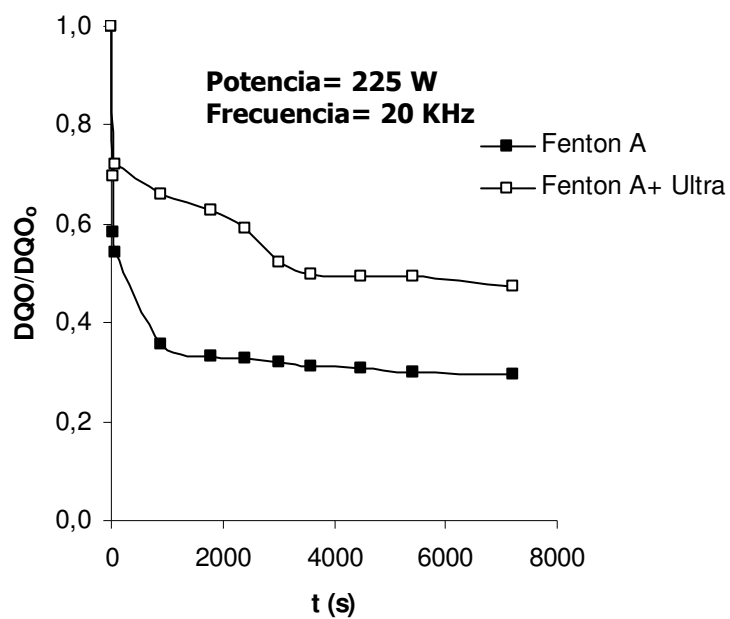


Figura 6.6.1. Influencia de la presencia de ultrasonido en Fenton A. Oxidación con reactivo Fenton-Ultrasonido (FU-1).

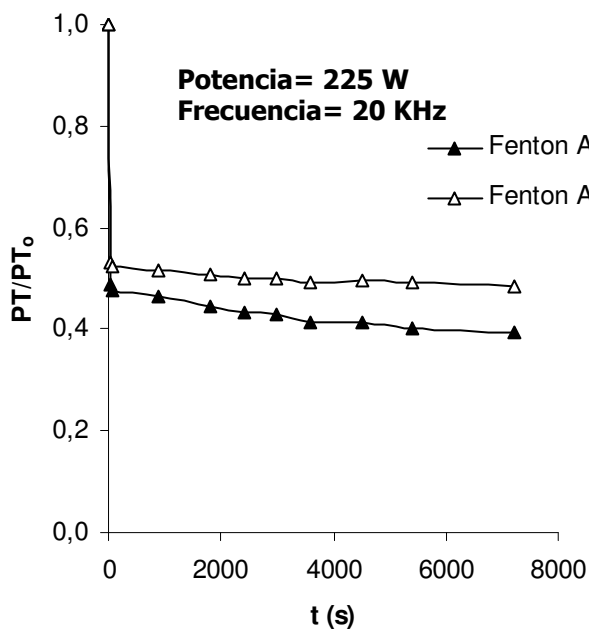


Figura 6.6.2. Influencia de la presencia del ultrasonido en Fenton A. Oxidación con reactivo Fenton-Ultrasonido (FU-1).

Como se observa en ambas gráficas, Figura 6.6.1. y 6.6.2., el ultrasonido no mejora, incluso empeora los resultados de reducción obtenidos de DQO y compuestos polifenólicos. En nuestra hipótesis de partida, la aplicación de la frecuencia de ultrasonido debería favorecer la generación de radicales hidroxilo, tanto en rendimiento como en velocidad.

En las Figuras 6.6.3. y 6.6.4. se han representado las evoluciones de la concentraciones normalizadas de DQO y polifenoles totales con el tiempo para la serie experimental Fenton B.

Como se puede apreciar en ambas Figuras (6.6.3. y 6.6.4.), con el ensayo realizado sin ultrasonido los resultados de reducción alcanzados son ligeramente superiores, siendo las reducciones de 63% para la DQO y 61% para los compuestos polifenólicos. Sin embargo, en el experimento FU-2 realizado con ultrasonido, no se consiguen mejorar las eliminaciones de materia orgánica, alcanzando reducciones de DQO (56%) y polifenoles (57%).

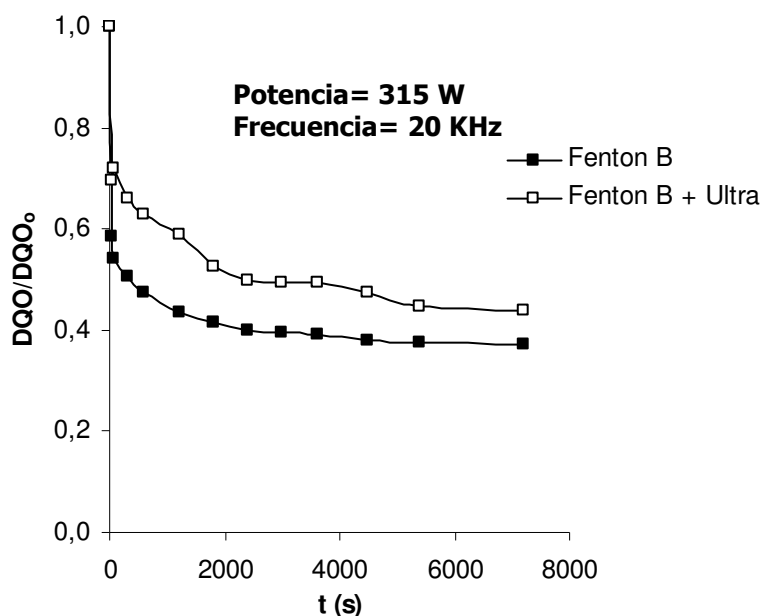


Figura 6.6.3. Influencia de la presencia de ultrasonido en Fenton B. Oxidación con reactivo Fenton-Ultrasonido (FU-2).

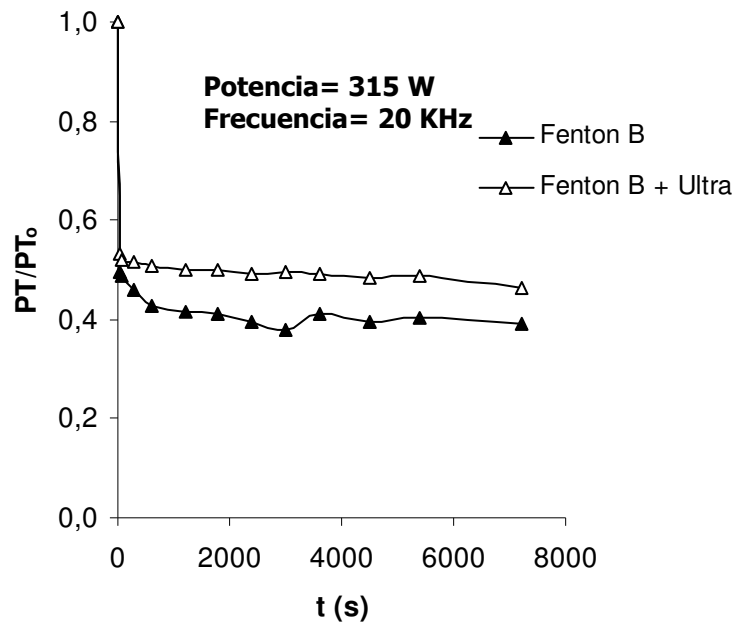


Figura 6.6.4. Influencia de la presencia de ultrasonido en Fenton B. Oxidación con reactivo Fenton-Ultrasonido (FU-2).

En las Figuras 6.6.5., 6.6.6. y 6.6.7., se analiza la influencia de la presencia de ultrasonido en este caso para Fenton C, donde la potencia aplicada fue de 315 W.

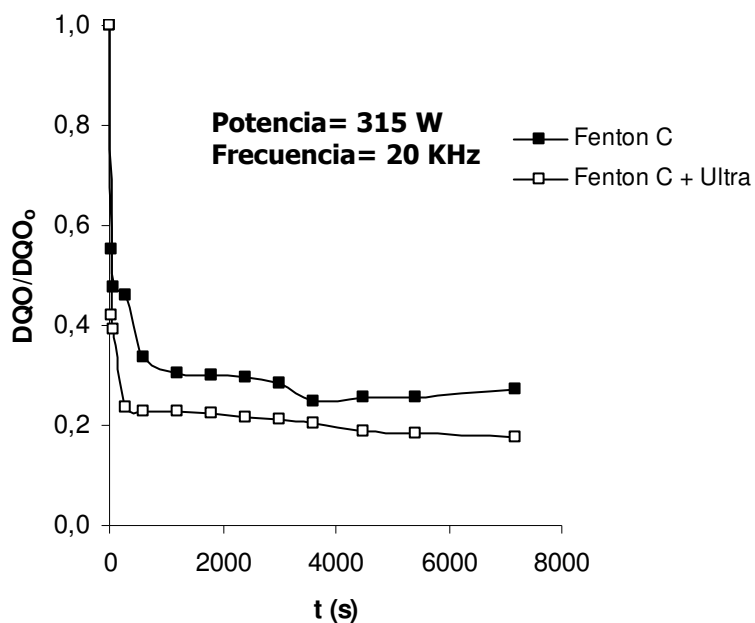


Figura 6.6.5. Influencia de la presencia de ultrasonido en Fenton C. Oxidación con reactivo Fenton-Ultrasonido (FU-3).

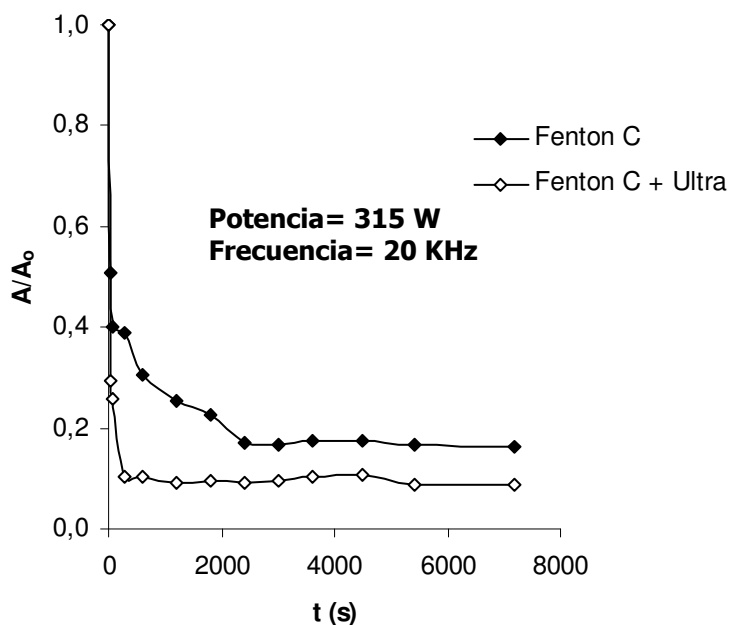


Figura 6.6.6. Influencia de la presencia de ultrasonido en Fenton C. Oxidación con reactivo Fenton-Ultrasonido (FU-3).

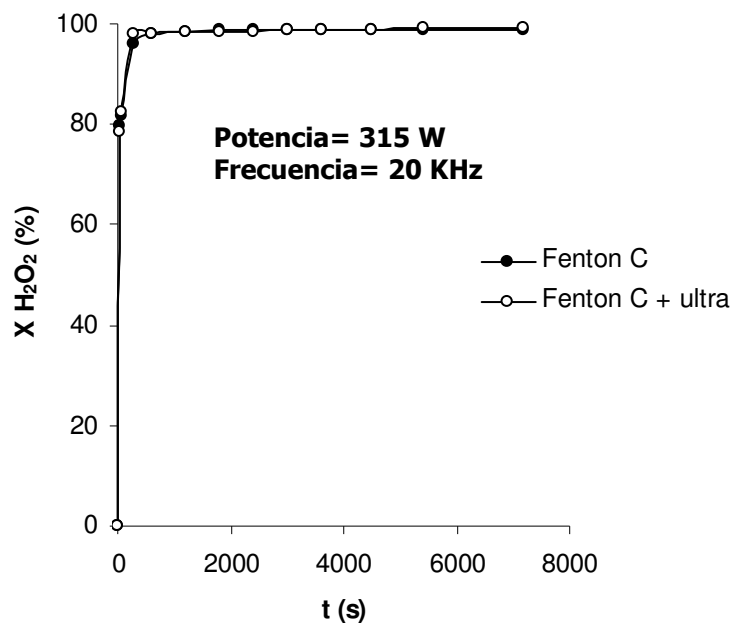


Figura 6.6.7. Influencia de la presencia de ultrasonido en Fenton C. Oxidación con reactivo Fenton-Ultrasonido (FU-3). Conversión del peróxido de hidrógeno.

En las Figuras 6.6.5. y 6.6.6., se deduce que para la serie experimental Fenton C, donde la concentración de reactivos es mayor que en las otras series experimentales, se consiguen mejores resultados de eliminación de materia orgánica aplicando la sonda de ultrasonido al reactor.

Sin embargo, si observamos la Figura 6.6.7., la conversión de peróxido de hidrógeno alcanzada en esta serie experimental es similar, independientemente de que se utilice ultrasonido o no.

Una vez visto, el efecto del ultrasonido en las tres series experimentales que emplean distintas concentraciones de reactivo, a modo comparativo en la Figura 6.6.8. se representa la evolución de la concentración de DQO para los experimentos de Fenton-Ultrasonido con diferentes dosis iniciales de reactivos (Fenton A, B y C). Como puede

observarse, el efecto generador de radicales del ultrasonido parece tener más importancia a concentraciones elevadas de reactivos (Fenton C).

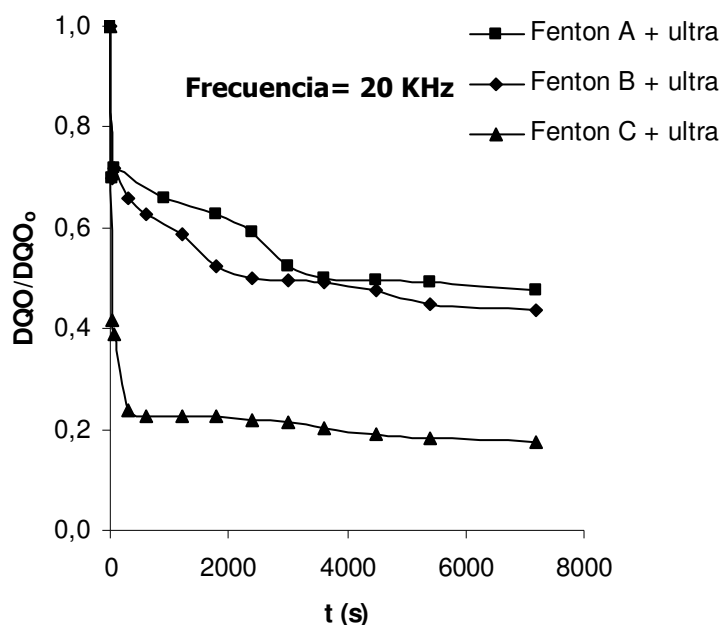


Figura 6.6.8. Comparación de experimentos realizados con ultrasonido y con distintas concentraciones de reactivos. Oxidación con reactivo Fenton-Ultrasonido, Fenton A (225 W), Fenton B (315 W) y Fenton C (315W).

6.6.1.2. Influencia de la potencia del ultrasonido.

Elegidas las concentraciones óptimas de sal ferrosa y peróxido de hidrógeno, se realizaron cuatro ensayos utilizando las mismas cantidades de reactivos (FU-3, FU-4 y FU-5), $[H_2O_2]_0 = 0,6 \text{ mol/L}$ y $[Fe^{2+}]_0 = 0,06 \text{ mol/L}$, pero utilizando distinta potencia de ultrasonido: 0 W, 45 W (FU-4), 315 W (FU-3) y 450 W (FU-5).

En los tres experimentos se han mantenido constante el pH a 3,5, la temperatura a 30°C, la concentración de peróxido de hidrógeno (0,6 mol/L) y

la dosis de Fe^{2+} (0,06 mol/L). Los resultados obtenidos se mostraron en las Tablas 5.6.4., 5.6.5. y 5.6.6. correspondientes al Capítulo de Resultados.

En las Figuras 6.6.9., 6.6.10. y 6.6.11. se han representado las evoluciones de las concentraciones normalizadas de DQO, compuestos aromáticos y polifenoles totales con el tiempo.

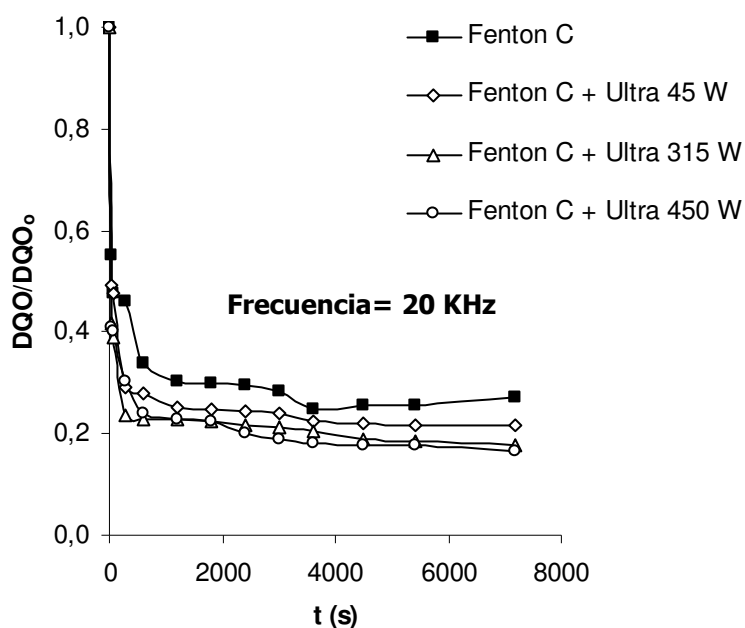


Figura 6.6.9. Influencia de la potencia del ultrasonido sobre la DQO. Oxidación con reactivo Fenton-Ultrasonido (FU-3 a FU-5).

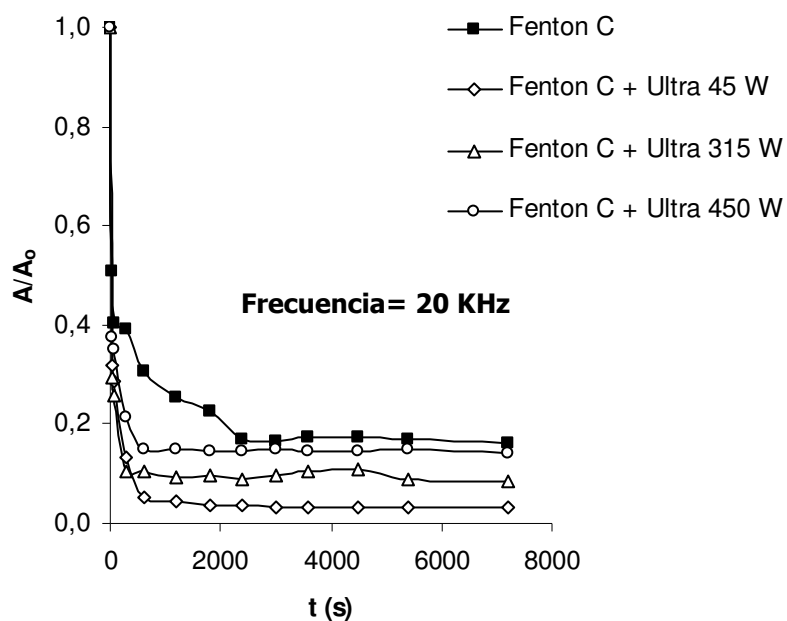


Figura 6.6.10. Influencia de la potencia del ultrasonido sobre la evolución de la aromaticidad. Oxidación con reactivo Fenton-Ultrasonido (FU-3 a FU-5).

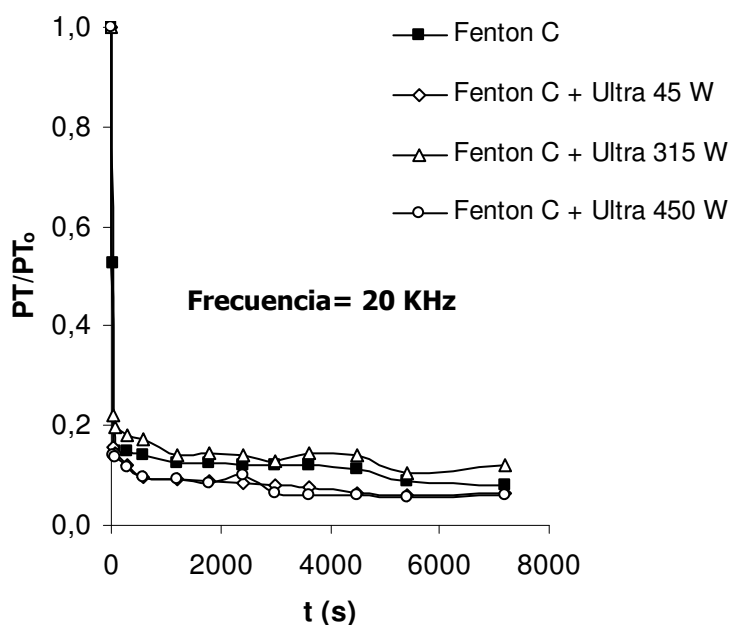


Figura 6.6.11. Influencia de la potencia del ultrasonido sobre los polifenoles totales. Oxidación con reactivo Fenton-Ultrasonido (FU-3 a FU-5).

Como se puede observar en las tres figuras anteriores, hay un valor de potencia que destaca en dos de los tres parámetros analizados. En las mismas condiciones de reacción, la potencia de 450 W favorece la eliminación de DQO (82%) y polifenoles (94%). Sin embargo, una potencia baja (45 W) del ultrasonido, favorece la eliminación de compuestos aromáticos.

En general, puede afirmarse que la utilización del ultrasonido mejora ligeramente los resultados de eliminación de los tres parámetros. Sin embargo, para que se obtenga una mejoría evidente en los resultados, hay que utilizar el ultrasonido con la potencia de 450 W, con lo que es un factor a tener en cuenta desde punto de vista económico.

6.6.2. ESTEQUIOMETRÍA DEL PROCESO FENTON-ULTRASONIDO.

Como se estudió en el apartado 6.5., es importante conocer la cantidad de DQO eliminada por gramo de peróxido de hidrógeno, es decir, la estequiometría de la reacción:

$$z = [\text{DQO}_t] \text{ (mg/L)} / [\text{H}_2\text{O}_2] \text{ (mg/L)} \quad (6.6.1.)$$

Gráficamente, una representación de ambas concentraciones a lo largo del tiempo, debería dar lugar a una recta de pendiente z . Es decir:

$$[\text{DQO}_t] = z \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] + c \quad (6.6.2.)$$

donde c es una constante.

Según la ecuación anterior (6.6.2.), para un experimento dado, una representación gráfica de la DQO_t (mg/L) frente a la concentración de

peróxido de hidrógeno (mg/L) para todos los tiempos de reacción, debe conducir a una línea recta de pendiente z . Las Figuras 6.6.12. y 6.6.13. muestran la representación gráfica de la ecuación (6.6.2.) para todos los experimentos realizados. En las Tablas 6.6.5. y 6.6.6., se muestran los valores del coeficiente estequiométrico, z , para las series de experimentos realizados.

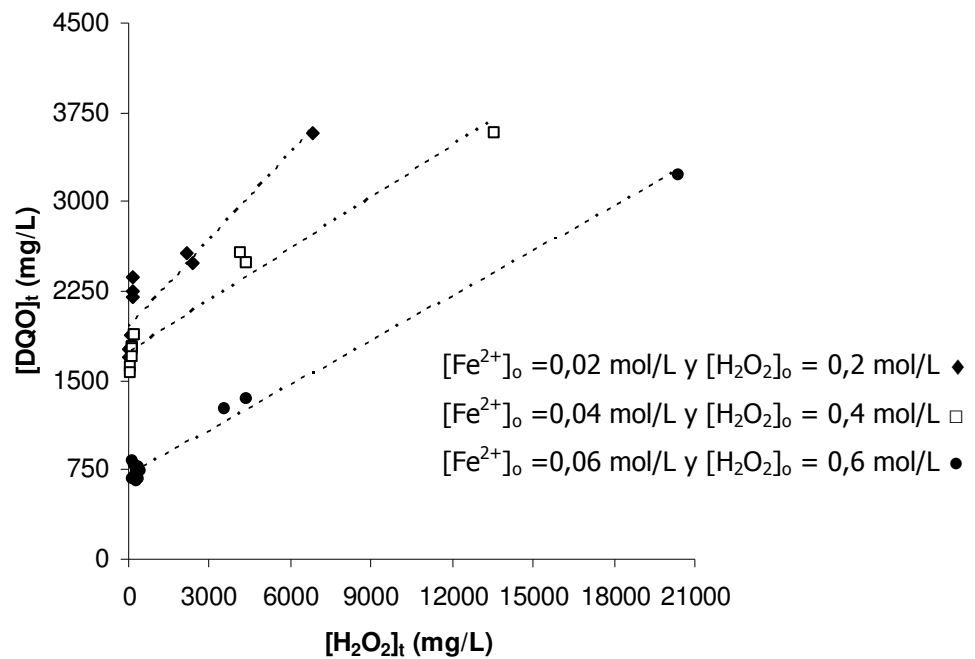


Figura 6.6.12. Determinación del coeficiente estequiométrico, z , para la serie experimental en la que la concentración de reactivos fue modificada. Oxidación con reactivo Fenton-Ultrasonido (FU-1 a FU-3).

Tabla 6.6.5. Valores de z para la serie experimental en que la concentración de reactivos fue modificada.

(225 W para FU-1, 315 W para FU-2 y FU-3, T=20°C y pH=3,5)

Expto.	[Fe ²⁺] ₀ (mol/L)	[H ₂ O ₂] ₀ (mol/L)	z·100 (mg DQO/mg H ₂ O ₂)
FU-1	0,02	0,2	26,5
FU-2	0,04	0,4	24,0
FU-3	0,06	0,6	12,5

Como ya se comentó y analizó anteriormente, con las dosis más altas de reactivos el coeficiente estequiométrico de reacción es mas bajo, es decir, hay un descenso en la eficacia del peróxido de hidrógeno. Las razones que pueden explicar este hecho también han sido ya discutidas con anterioridad.

En la Figura 6.6.13. se lleva a cabo la determinación del coeficiente estequiométrico z, para la serie experimental donde se varía la potencia del ultrasonido. Se puede observar que el valor del coeficiente estequiométrico es mayor a medida que aumenta la potencia del ultrasonido, siendo su valor máximo para la potencia de 450 W.

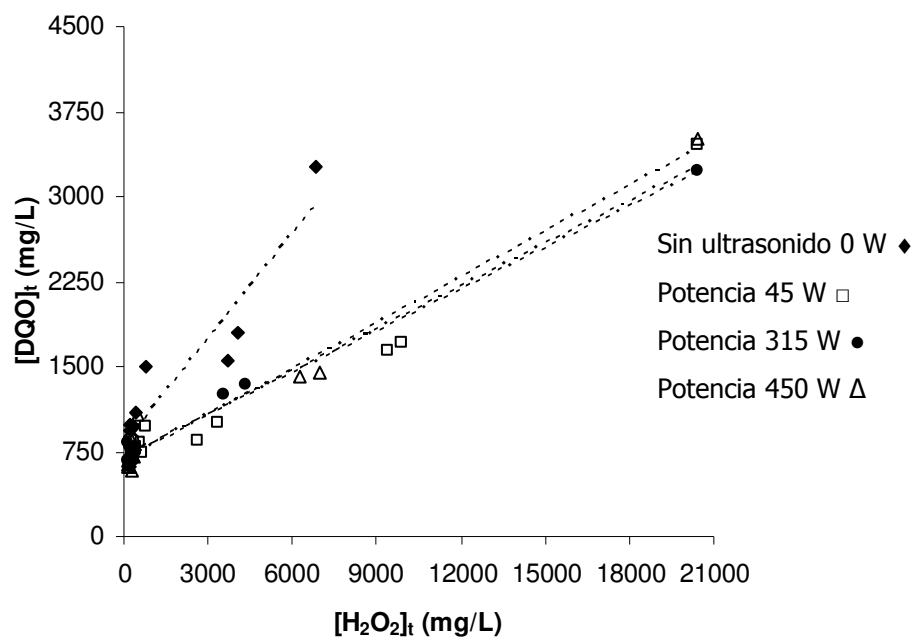


Figura 6.6.13. Determinación del coeficiente estequiométrico, z , para la serie experimental en que la potencia del ultrasonido fue modificada. Oxidación con reactivo Fenton-Ultrasonido (FU-3 a FU-5).

Tabla 6.6.6. Valores de z para la serie experimental en que la potencia del ultrasonido fue modificada.

($[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0,6 \text{ mol/L}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0=0,06 \text{ mol/L}$, $\text{pH}=3,5$ y $T=20^\circ\text{C}$)

Expto.	Potencia ultrasonido (W)	$z \cdot 100$ (mg DQO/mg H_2O_2)
F-3	0	3,1
FU-4	45	10,3
FU-3	315	12,5
FU-5	450	13,5

6.7. COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN/REACTIVO DE FENTON.

6.7.1. PARÁMETROS OBJETO DE ESTUDIO Y VARIABLES OPERATIVAS.

Los parámetros objeto de estudio en las distintas experiencias fueron los siguientes: DQO, polifenoles totales y aromaticidad. Los resultados obtenidos para cada serie experimental se expusieron en el Capítulo 5. Por otra parte, las variables operativas modificadas inicialmente en los experimentos de oxidación química con reactivo de Fenton, y cuya influencia sobre la reacción se va a poner de manifiesto, fueron: concentración inicial de reactivos, concentración inicial de sal ferrosa, pH, temperatura, adición de reactivos (en dos, tres fracciones, y de manera continua).

6.7.2. COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN.

En primer lugar se realizó una caracterización del agua residual de partida, para a continuación, mediante el tratamiento de coagulación-floculación, intentar eliminar la mayor cantidad de materia orgánica posible. En este tratamiento se aplican las condiciones óptimas de coagulación y floculación, condiciones expuestas en la Tabla 5.7.2. del Capítulo de Resultados. A continuación, se muestran los valores obtenidos en la caracterización del agua de partida y en la resultante del proceso de coagulación floculación posterior:

Tabla 6.7.1. Características físico – químicas del agua residual de partida y después del tratamiento de coagulación-floculación (C-F).

PARÁMETRO	AGUA PARTIDA	AGUA DESPUÉS DE C-F
DQO, mg/L	3290	1154
A, mg/L	4762	1634
PT, mg/L	179,7	72.3
DBO ₅ , mg/L	1115	492

En la Tabla 6.7.1. se puede observar una clara reducción en los valores de todos los parámetros, indicando con ello una buena depuración inicial con este tratamiento de coagulación–floculación. Las conversiones alcanzadas para los distintos parámetros estudiados son: 65 % para la DQO, 66 % para la aromaticidad, 60% para los polifenoles totales y 56 % para la DBO₅.

6.7.3. OXIDACIÓN QUÍMICA MEDIANTE REACTIVO FENTON.

A modo de resumen, en la siguiente Tabla 6.7.2. se reflejan las conversiones de DQO alcanzadas en cada uno de los experimentos, así como las condiciones de operación de los mismos.

Tabla 6.7.2. Reducciones alcanzadas para la DQO.

Expto.	T (°C)	pH	[H ₂ O ₂] ₀ (mol/L)	[Fe ²⁺] ₀ (mol/L)	X _{DQO} (%)
CFF-F-1	25	3,6	0,25	0,025	59
CFF-F-2	25	3,6	0,14	0,014	52
CFF-F-3	25	3,6	0,11	0,011	48
CFF-F-4	25	3,6	0,035	0,0035	32
CFF-F-5	25	3,6	0,25	0,012	92
CFF-F-6	25	3,6	0,25	0,005	78
CFF-F-7	35	3,6	0,25	0,005	62
CFF-F-8	45	3,6	0,25	0,005	73
CFF-F-9	25	5,1	0,25	0,005	33
CFF-F-10	25	7,0	0,25	0,005	17
CFF-F-11 ⁽¹⁾	25	3,5	0,25	0,005	73
CFF-F-12 ⁽²⁾	25	3,5	0,25	0,005	67
CFF-F-13 ⁽³⁾	25	3,5	0,25	0,005	74
CFF-F-14 ⁽⁴⁾	25	5,0	0,25	0,005	20
CFF-F-15 ⁽⁵⁾	25	7,0	0,25	0,005	16

- (1) Experimento adicionando los reactivos en dos fracciones.
 (2) Experimento adicionando los reactivos en tres fracciones.
 (3) Experimento adicionando los reactivos de manera continua.
 (4) Experimento controlando el pH a 5.
 (5) Experimento controlando el pH a 7.

Otro parámetro interesante, que de forma global proporciona una medida de la contaminación de un agua residual, es el contenido en compuestos aromáticos. A modo de resumen, en la Tabla 6.7.3. se muestran las conversiones alcanzadas en la aromaticidad, expresada como mg de fenol/L, para los diferentes experimentos.

Tabla 6.7.3. Reducciones alcanzadas para la aromaticidad.

Expto.	T (°C)	pH	[H ₂ O ₂] ₀ (mol/L)	[Fe ²⁺] ₀ (mol/L)	X _A (%)
CFF-F-1	25	3,6	0,25	0,025	93
CFF-F-2	25	3,6	0,14	0,014	83
CFF-F-3	25	3,6	0,11	0,011	75
CFF-F-4	25	3,6	0,035	0,0035	57
CFF-F-5	25	3,6	0,25	0,012	95
CFF-F-6	25	3,6	0,25	0,005	93
CFF-F-7	35	3,6	0,25	0,005	86
CFF-F-8	45	3,6	0,25	0,005	98
CFF-F-9	25	5,1	0,25	0,005	67
CFF-F-10	25	7,0	0,25	0,005	45
CFF-F-11 ⁽¹⁾	25	3,5	0,25	0,005	92
CFF-F-12 ⁽²⁾	25	3,5	0,25	0,005	90
CFF-F-13 ⁽³⁾	25	3,5	0,25	0,005	85
CFF-F-14 ⁽⁴⁾	25	5,0	0,25	0,005	76
CFF-F-15 ⁽⁵⁾	25	7,0	0,25	0,005	64

(1) Experimento adicionando los reactivos en dos fracciones.

(2) Experimento adicionando los reactivos en tres fracciones.

(3) Experimento adicionando los reactivos de manera continua.

(4) Experimento controlando el pH a 5.

(5) Experimento controlando el pH a 7.

El siguiente parámetro estudiado son los compuestos polifenólicos. A modo de resumen, en la Tabla 6.7.4. se presentan las conversiones obtenidas para los polifenoles totales para cada uno de los experimentos.

Tabla 6.7.4. Reducciones alcanzadas para los polifenoles totales.

Expto.	T (°C)	pH	[H ₂ O ₂] ₀ (mol/L)	[Fe ²⁺] ₀ (mol/L)	X _{PT} (%)
CFF-F-1	25	3,6	0,25	0,025	95
CFF-F-2	25	3,6	0,14	0,014	89
CFF-F-3	25	3,6	0,11	0,011	95
CFF-F-4	25	3,6	0,035	0,0035	79
CFF-F-5	25	3,6	0,25	0,012	92
CFF-F-6	25	3,6	0,25	0,005	96
CFF-F-7	35	3,6	0,25	0,005	91
CFF-F-8	45	3,6	0,25	0,005	90
CFF-F-9	25	5,1	0,25	0,005	91
CFF-F-10	25	7,0	0,25	0,005	84
CFF-F-11 ⁽¹⁾	25	3,5	0,25	0,005	91
CFF-F-12 ⁽²⁾	25	3,5	0,25	0,005	95
CFF-F-13 ⁽³⁾	25	3,5	0,25	0,005	93
CFF-F-14 ⁽⁴⁾	25	5,0	0,25	0,005	88
CFF-F-15 ⁽⁵⁾	25	7,0	0,25	0,005	79

(1) Experimento adicionando los reactivos en dos fracciones.

(2) Experimento adicionando los reactivos en tres fracciones.

(3) Experimento adicionando los reactivos de manera continua.

(4) Experimento controlando el pH a 5.

(5) Experimento controlando el pH a 7.

La concentración remanente de peróxido de hidrógeno a lo largo de cada experimento sigue una evolución similar a la DQO, es decir, un marcado descenso inicial seguido por una reducción muy suave durante el resto del experimento. Los resultados obtenidos para cada experimento se detallaron en el Capítulo 5. A modo de resumen, en la Tabla 6.7.5. se muestran las conversiones obtenidas para la concentración de peróxido de hidrógeno en cada uno de los experimentos.

Tabla 6.7.5. Reducción de la concentración de peróxido de hidrógeno.

Expto.	T (°C)	pH	[H ₂ O ₂] ₀ (mol/L)	[Fe ²⁺] ₀ (mol/L)	X _[H₂O₂] (%)
CFF-F-1	25	3,6	0,25	0,025	99
CFF-F-2	25	3,6	0,14	0,014	95
CFF-F-3	25	3,6	0,11	0,011	93
CFF-F-4	25	3,6	0,035	0,0035	91
CFF-F-5	25	3,6	0,25	0,012	97
CFF-F-6	25	3,6	0,25	0,005	97
CFF-F-7	35	3,6	0,25	0,005	90
CFF-F-8	45	3,6	0,25	0,005	98
CFF-F-9	25	5,1	0,25	0,005	44
CFF-F-10	25	7,0	0,25	0,005	72
CFF-F-11 ⁽¹⁾	25	3,5	0,25	0,005	88
CFF-F-12 ⁽²⁾	25	3,5	0,25	0,005	83
CFF-F-13 ⁽³⁾	25	3,5	0,25	0,005	76
CFF-F-14 ⁽⁴⁾	25	5,0	0,25	0,005	52
CFF-F-15 ⁽⁵⁾	25	7,0	0,25	0,005	38

- (1) Experimento adicionando los reactivos en dos fracciones.
 (2) Experimento adicionando los reactivos en tres fracciones.
 (3) Experimento adicionando los reactivos de manera continua.
 (4) Experimento controlando el pH a 5.
 (5) Experimento controlando el pH a 7.

6.7.3.1. Influencia de la concentración inicial de reactivos.

En el apartado 6.5. se estudió el tratamiento del agua de corcho mediante oxidación química con el reactivo Fenton, concluyendo que la relación molar óptima para este agua residual es $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0=10$ mol/mol.

Con esa relación molar óptima se han realizado cuatro ensayos manteniendo constante el pH a 3,6 y la temperatura a 25°C, y modificando la concentración de reactivos de la siguiente forma:

Expto.	[Fe ²⁺] ₀ (mol/L)	[H ₂ O ₂] ₀ (mol/L)
CFF-F-1	0,025	0,25
CFF-F-2	0,014	0,14
CFF-F-3	0,011	0,11
CFF-F-4	0,0035	0,035

En las siguientes figuras (6.7.1. a 6.7.3.) se ha representado la evolución de la conversión de DQO, aromaticidad y polifenoles totales con el tiempo, para los experimentos realizados con diferentes concentraciones de sal ferrosa y peróxido de hidrógeno.

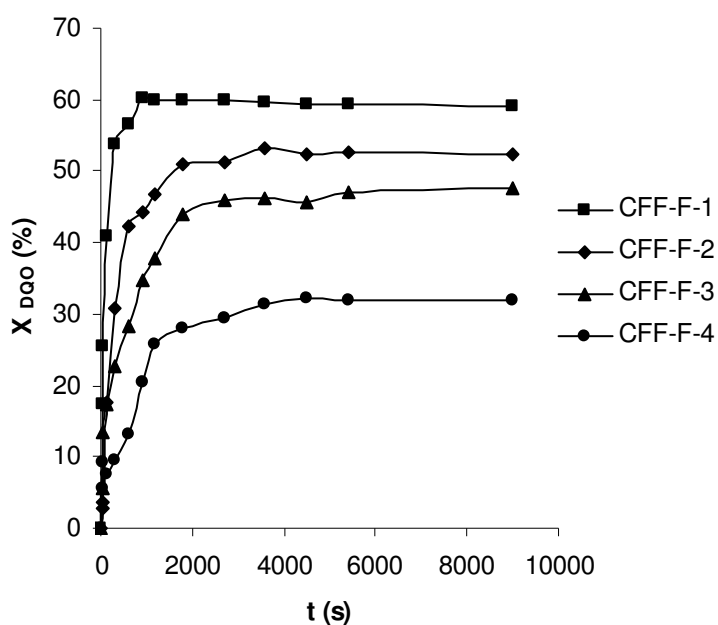


Figura 6.7.1. Influencia de la concentración de reactivos sobre la DQO. Coagulación (hierro)-floculación/ reactivo de Fenton (CFF-F-1 a CFF-F-4).

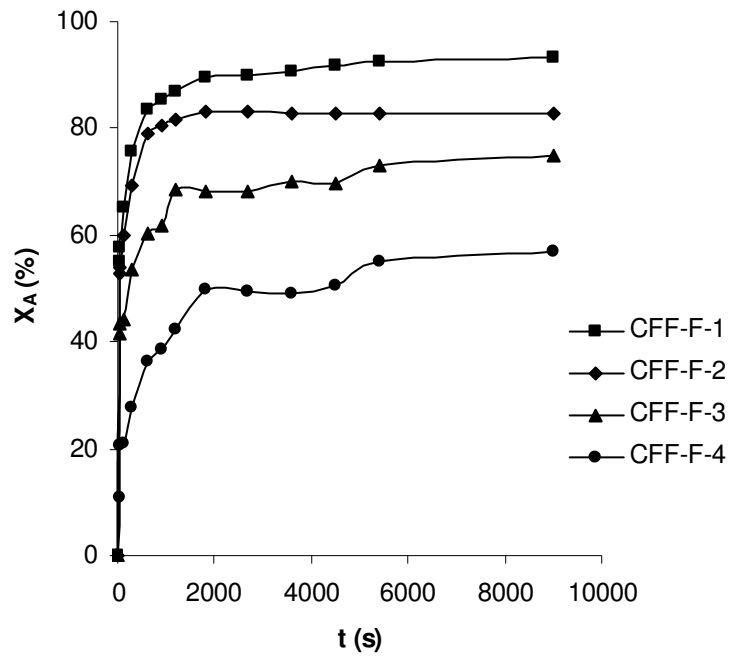


Figura 6.7.2. Influencia de la concentración de reactivos sobre la reducción de la aromaticidad. Coagulación (hierro)-floculación/ reactivo de Fenton (CFF-F-1 a CFF-F-4).

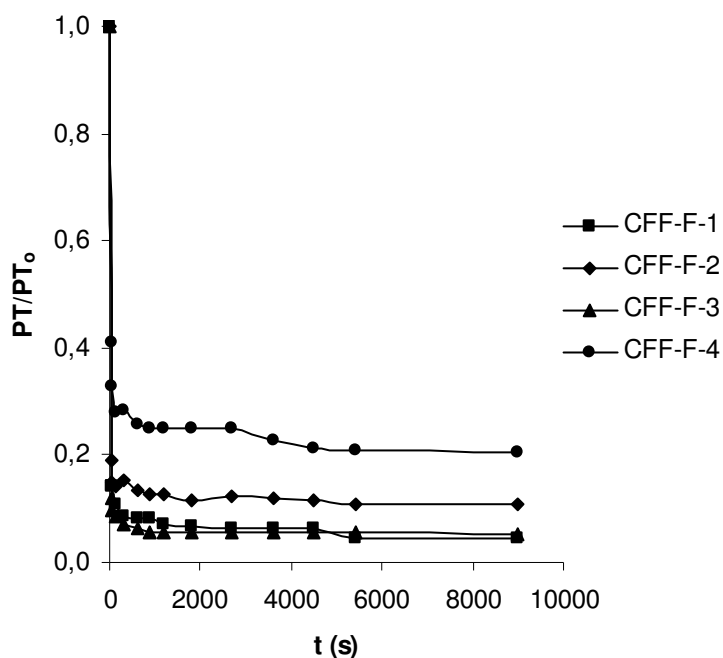


Figura 6.7.3. Influencia de la concentración de reactivos sobre la reducción de compuestos polifenólicos. Coagulación (hierro)-floculación/ reactivo de Fenton (CFF-F-1 a CFF-F-4).

Como se puede apreciar en las figuras anteriores, el experimento que utiliza mayores dosis de sal ferrosa y peróxido de hidrógeno (CFF-F-1), favorece una mayor eliminación de DQO (59%), compuestos aromáticos y polifenólicos (aproximadamente un 95%). Sin embargo, de las Figuras 6.7.1. a 6.7.3., también se desprende que hay una relación lineal entre la dosis de reactivo y la eliminación de materia orgánica.

Por último, en la Figura 6.7.4. se muestran las conversiones de peróxido de hidrógeno alcanzadas en cada ensayo para los distintos tiempos.

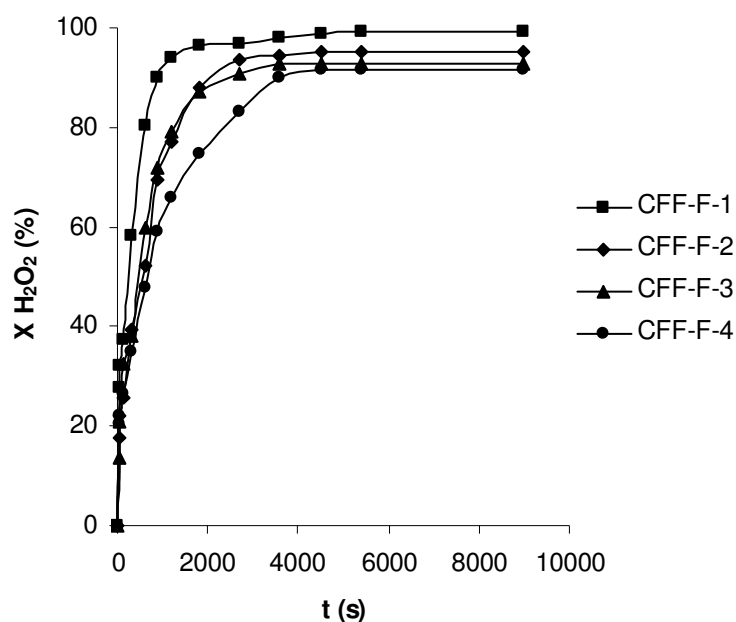


Figura 6.7.4. Influencia de la concentración de reactivos sobre la conversión de peróxido de hidrógeno. Coagulación (hierro)-floculación/reactivo de Fenton (CFF-F-1 a CFF-F-4).

En vista de los resultados obtenidos, se puede decir que con la dosis de sal ferrosa de 0,025 mol/L y de peróxido de hidrógeno de 0,25 mol/L, se obtienen unos resultados óptimos de eliminación de materia orgánica.

6.7.3.2. Influencia de la concentración inicial de sal ferrosa.

Se llevaron a cabo una serie de experimentos manteniendo constante la temperatura a 25°C, pH 3,6 y concentración inicial de peróxido de hidrógeno a 0,25 mol/L, pero modificando la concentración inicial de sal ferrosa en un intervalo de 0,005 a 0,025 mol/L. Los resultados obtenidos se mostraron en las Tablas 5.7.10. y 5.7.11. del Capítulo de Resultados.

En la siguiente Figura 6.7.5. se ha representado la evolución de la conversión de DQO con el tiempo para los experimentos realizados con diferente concentración inicial de sal ferrosa. Se observa que un aumento de

la concentración de sal ferrosa disminuye la conversión de DQO final. Esto se debe a que los iones Fe^{2+} en exceso pueden atrapar a los radicales OH^\bullet según la reacción:



disminuyendo así el poder oxidante del reactivo de Fenton.

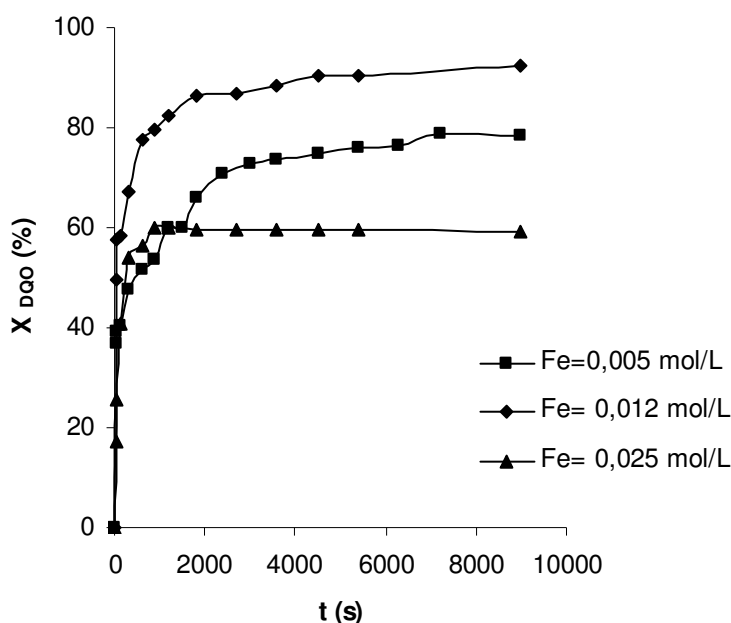


Figura 6.7.5. Influencia de la concentración de reactivos sobre la evolución de la DQO. Coagulación (hierro)-floculación/ reactivo de Fenton (CFF-F-1, CFF-F-5 y CFF-F-6).

Como era de esperar, la mayor reducción de DQO se alcanza para una concentración de sal ferrosa inicial de 0,012 mol/L. Puede concluirse diciendo que la relación molar óptima para este tipo de agua residual es $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{2+}]_0=20$ mol/mol.

Similares conclusiones se pueden obtener en las reducciones de compuestos aromáticos y polifenólicos. En ambos parámetros, se produce inicialmente una brusca reducción hasta mantenerse finalmente en un valor

constante. En todos los experimentos se llega a una alta reducción de la aromaticidad y polifenoles totales, siendo un poco mayor la reducción en el experimento en el que la relación molar $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0=20$ mol/mol. Por último, en la Figura 6.7.6. se representa la conversión de peróxido de hidrógeno frente al tiempo para experimentos con distinta concentración inicial de sal ferrosa.

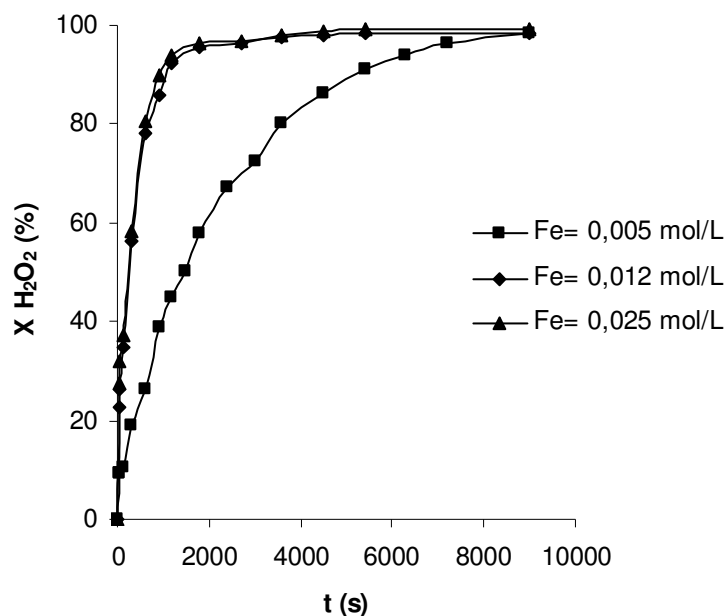
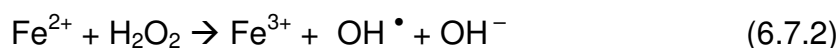


Figura 6.7.6. Influencia de la concentración inicial de sal ferrosa en la evolución de la concentración de peróxido de hidrógeno. Coagulación (hierro)-floculación/ reactivo de Fenton (CFF-F-1, CFF-F-5 y CFF-F-6).

Como se puede observar, a mayor concentración de sal ferrosa inicial, más rápidamente se alcanza una alta conversión del peróxido de hidrógeno. Este hecho se puede explicar según la ecuación (6.7.2.) de descomposición del peróxido de hidrógeno:



6.7.3.3. Influencia del pH.

Como ya se ha comentado en capítulos anteriores, el pH óptimo de operación está comprendido entre 3 y 5. La ineficacia de un pH básico se atribuye a la transformación de las especies de hierro hidratadas hasta especies férricas coloidales. Estas especies férricas insolubles descomponen catalíticamente el peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno, sin formar radicales hidroxilo.

Se han llevado a cabo experimentos con las mismas condiciones de temperatura (25 °C), concentración inicial de peróxido de hidrógeno (0,25 mol/L) y concentración inicial de sal ferrosa (0,005 mol/L), pero a distintos valores de pH, en un rango de 3,6 a 7. Los resultados obtenidos se mostraron en las Tablas 5.7.11., 5.7.14. y 5.7.15. del Capítulo de Resultados. En la Figura 6.7.7. se ha representado la conversión de la DQO frente al tiempo para distintas condiciones de pH.

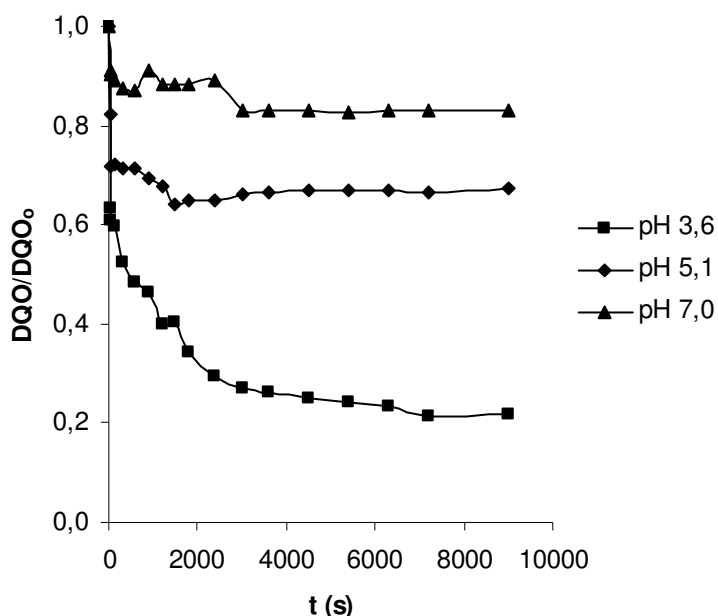


Figura 6.7.7. Influencia del pH en la evolución de la DQO. Coagulación (hierro)-floculación/ reactivo de Fenton (CFF-F-6, CFF-F-9 y CFF-F-10).

Como se puede observar en la representación, la mayor reducción de DQO se obtiene a pH 3,6, siendo menor la reducción de DQO a medida que el pH aumenta. De forma general, la aromaticidad se verá afectada por el pH igual que la DQO.

En la Figura 6.7.8. se representa la evolución de la aromaticidad con el tiempo para experimentos a distinto valor de pH. Como era de esperar, la mayor reducción de la aromaticidad se da a pH 3,6 (pH óptimo) ya que alcanza una reducción casi del 95 %. Como se puede observar en la representación, esta reducción de los compuestos aromáticos es menor a medida que el pH es menos ácido.

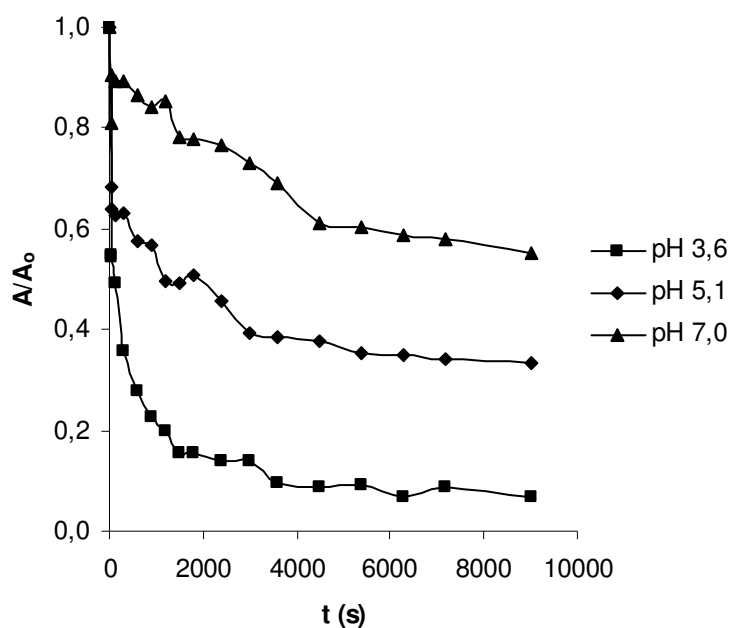


Figura 6.7.8. Influencia del pH en la evolución de la aromaticidad. Coagulación (hierro)-floculación/ reactivo de Fenton (CFF-F-6, CFF-F-9 y CFF-F-10).

En la Figura 6.7.9. se representa la evolución de la conversión de polifenoles totales frente al tiempo para experimentos a diferente pH. Como cabe esperar, la mayor reducción de compuestos fenólicos se da a pH 3,6.

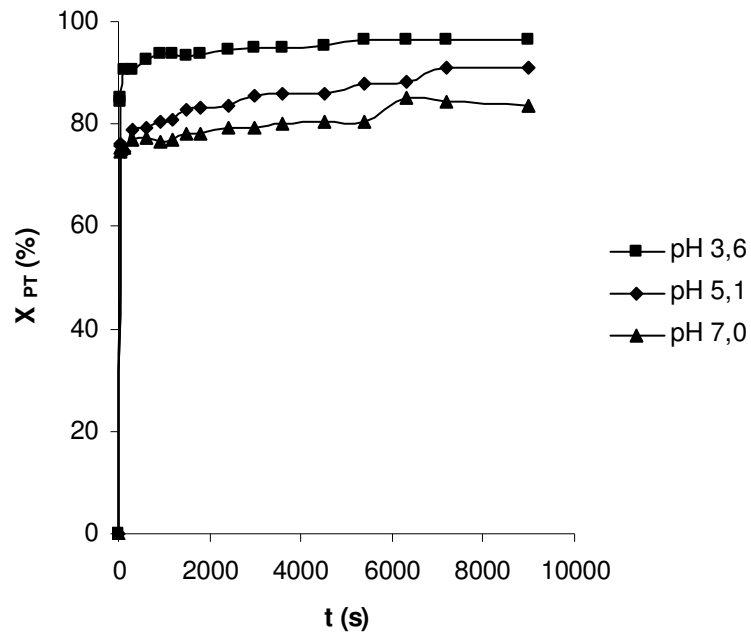


Figura 6.7.9. Influencia del pH en la evolución de los polifenoles. Coagulación (hierro)-floculación/ reactivo de Fenton (CFF-F-6, CFF-F-9 y CFF-F-10).

Por último, en la Figura 6.7.10. se representa la conversión del peróxido de hidrógeno con el tiempo para experimentos con distinto valor de pH.

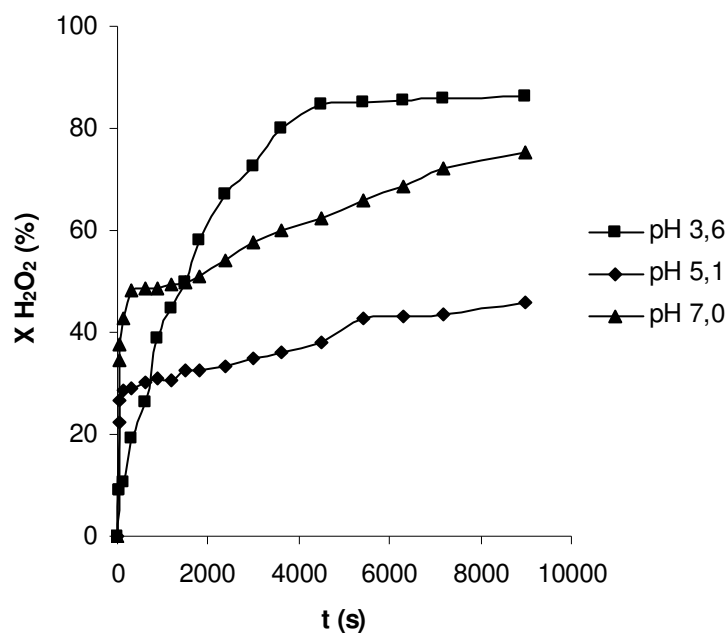


Figura 6.7.10. Influencia del pH en la evolución de la concentración de peróxido de hidrógeno. Coagulación (hierro)-floculación/ reactivo de Fenton (CFF-F-6, CFF-F-9 y CFF-F-10).

6.7.3.4. Influencia de la temperatura.

Como ya se ha comentado en capítulos anteriores, la velocidad de reacción aumenta con la temperatura, sin embargo cuando la temperatura supera los 30-40°C la eficacia del reactivo disminuye, debido a la descomposición acelerada del peróxido en oxígeno y agua (ecuación 6.7.3.).



Se han realizado experimentos manteniendo todas las condiciones de operación constantes y variando la temperatura en un rango de 25 a 45°C. Los resultados se mostraron en las Tablas 5.7.11. a 5.7.13. del Capítulo de Resultados. En la Figura 6.7.11. se ha representado la conversión de DQO frente al tiempo para experimentos a diferente temperatura. Como se puede observar en la representación, a la temperatura de 25 y 45 °C se produce

prácticamente la misma reducción de la DQO, siendo más rápida inicialmente la reducción a 45 °C que a 25 °C, pero llegando a un mismo valor de reducción de DQO al final del experimento (aproximadamente un 75%).

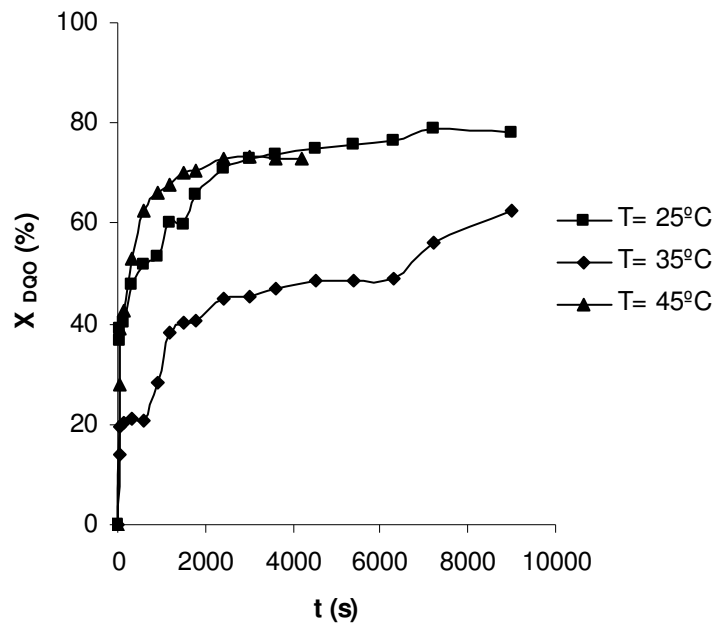


Figura 6.7.11. Influencia de la temperatura sobre la DQO. Coagulación (hierro)-floculación/ reactivo de Fenton (CFF-F-6 a CFF-F-8).

En la Figura 6.7.12. se representa la conversión de aromaticidad con el tiempo para los experimentos realizados a distinta temperatura. Como puede observarse, al principio hay una reducción brusca de la aromaticidad y después se mantiene prácticamente constante en un valor asintótico. La mayor reducción se da a una temperatura de 45 °C, ya que llega hasta un 98 % de reducción.

En la Figura 6.7.13. se representa la conversión de los polifenoles totales frente al tiempo. Como se puede observar, la reducción de los polifenoles es prácticamente la misma a un tiempo elevado para cualquier temperatura. Inicialmente hay una brusca reducción, siendo ésta mayor a temperaturas bajas.

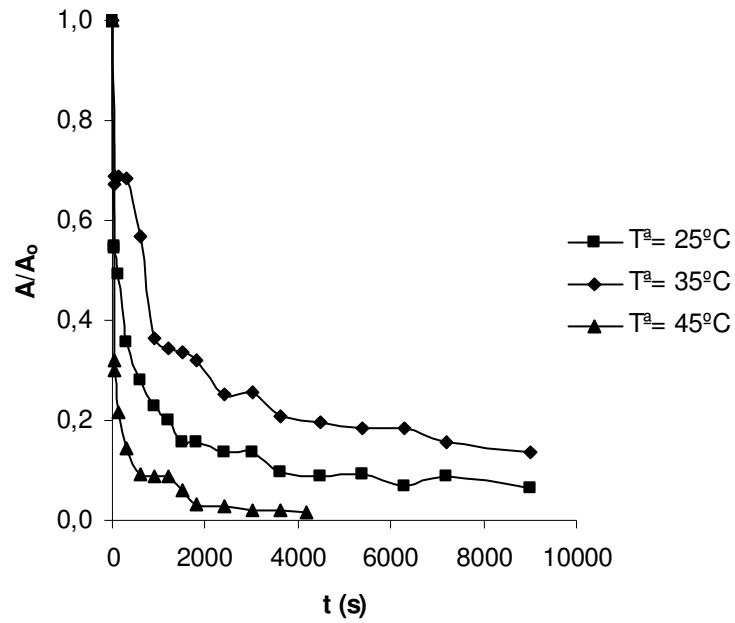


Figura 6.7.12. Influencia de la temperatura en la evolución de la aromaticidad. Coagulación (hierro)-floculación/ reactivo de Fenton (CFF-F-6 a CFF-F-8).

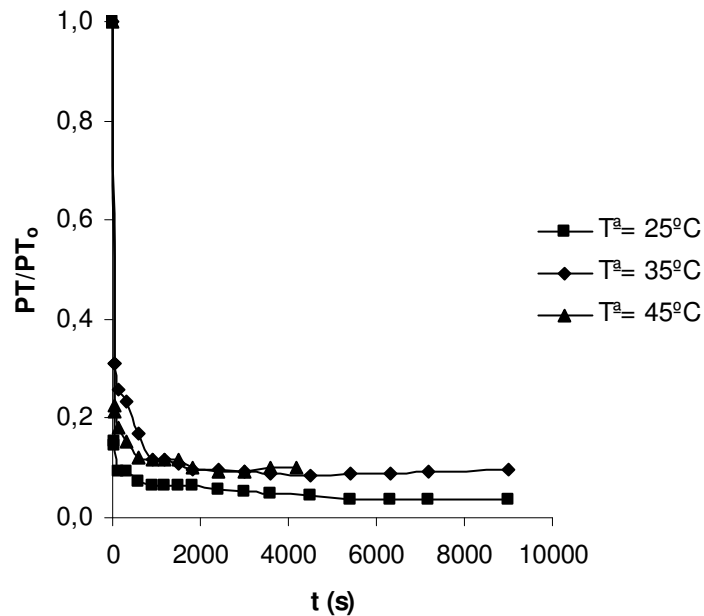


Figura 6.7.13. Influencia de la temperatura en la evolución de los polifenoles. Coagulación (hierro)-floculación/ reactivo de Fenton (CFF-F-6 a CFF-F-8).

Por último, se estudia la influencia de la temperatura sobre la conversión del peróxido de hidrógeno (veáse Figura 6.7.14.). La mayor reducción de la concentración de peróxido se da a una temperatura de 45 °C, al igual que ocurría con la reducción de la DQO. Esto se debe principalmente a la autodescomposición de este reactivo al aumentar la temperatura.

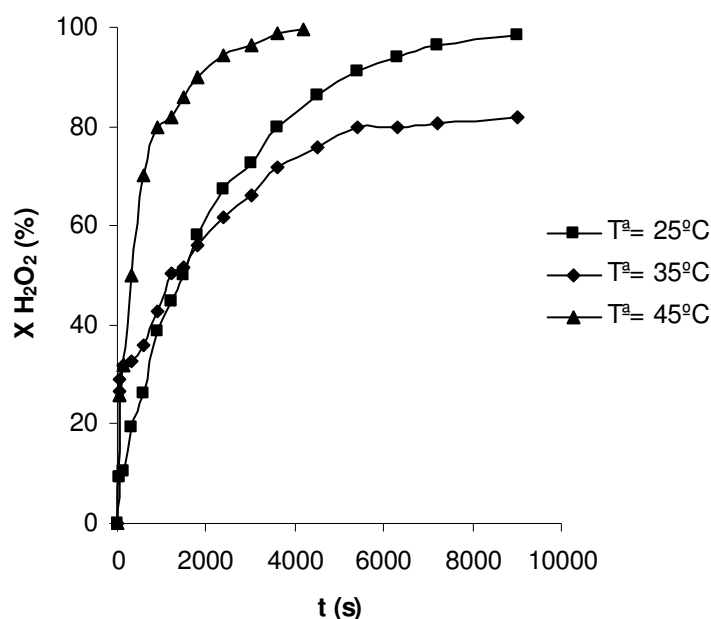


Figura 6.7.14. Influencia de la temperatura sobre peróxido de hidrógeno. Coagulación (hierro)-floculación/ reactivo de Fenton (CFF-F-6 a CFF-F-8).

6.7.3.5. Influencia de la manera de agregar reactivos.

Se realizaron tres ensayos utilizando las mismas cantidades de reactivos (CFF-F-13, CFF-F-14 y CFF-F-15), $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,25 \text{ mol/L}$ y $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,005 \text{ mol/L}$, pero fraccionando la dosis añadida de ambos reactivos en dos porciones (CFF-F-13), en tres porciones (CFF-F-14) y de manera continua (CFF-F-15).

En el experimento CFF-F-13, se adicionan los reactivos (sal de hierro y peróxido de hidrógeno) en dos porciones, a tiempos 0 y 45 minutos, mientras que en el experimento CFF-F-14, las porciones de reactivos se añaden a tiempos 0, 30 y 60 minutos. En el ensayo realizado de forma continua, se añaden ambos reactivos de forma continua desde el inicio de reacción mediante una bomba peristáltica cuyo caudal es 0,224 mL/min. Se calculó de manera que terminase la adición una hora antes de que finalizase el experimento.

En la Figura 6.7.15. se muestra, a modo de comparación, la evolución temporal de la DQO normalizada para los tres experimentos.

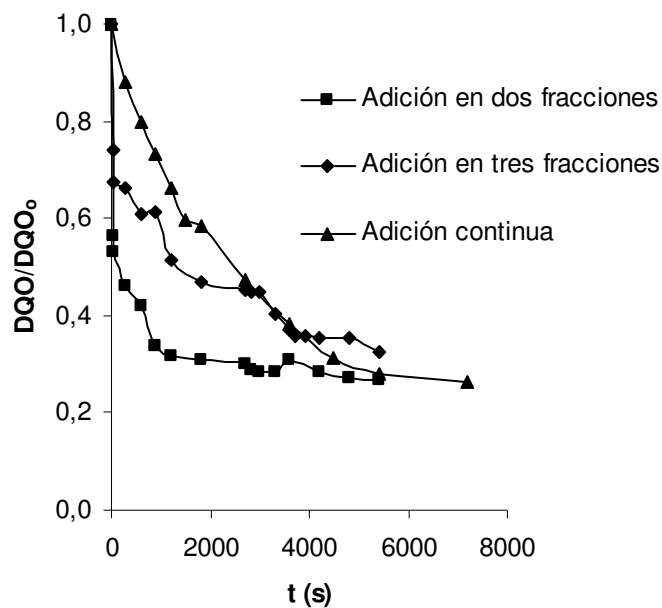


Figura 6.7.15. Influencia de la forma de adicionar reactivos sobre la DQO. Coagulación (hierro)-floculación/ reactivo de Fenton (CFF-F-13 a CFF-F-15).

Como puede observarse, adicionando los reactivos de cualquier forma se obtienen buenos resultados de eliminación de DQO, aproximadamente un 70 % en todos los casos. En las Figuras 6.7.16. y 6.7.17. se estudia la

influencia que tiene la manera de adicionar el peróxido de hidrógeno y la sal ferrosa sobre la reducción de compuestos aromáticos y polifenólicos.

Como se puede apreciar en ambas figuras, adicionado los reactivos de manera fraccionada se obtienen eliminaciones ligeramente superiores que adicionando de forma continua. Las reducciones obtenidas adicionando de manera fraccionada son cercanas al 90% para la aromaticidad y el 95% para los polifenoles totales, mientras que adicionando los reactivos de manera continua las reducciones son ligeramente inferiores (85% para la aromaticidad y 93% para los polifenoles totales).

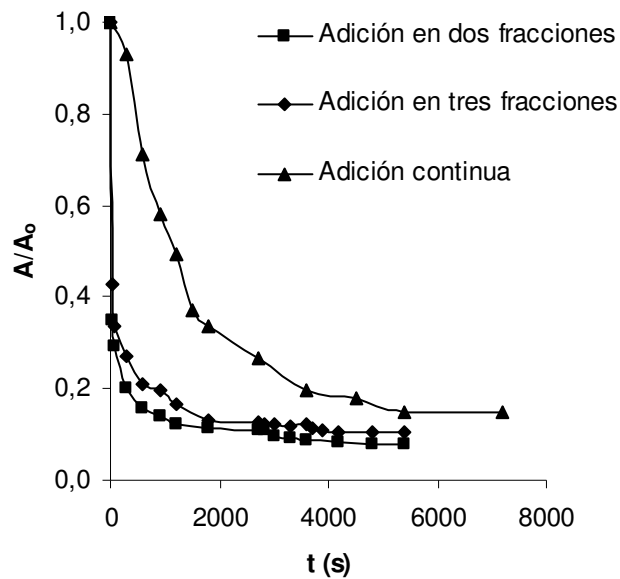


Figura 6.7.16. Influencia de la forma de adicionar reactivos sobre la aromaticidad. Coagulación (hierro)-floculación/ reactivo de Fenton (CFF-F-13 a CFF-F-15).

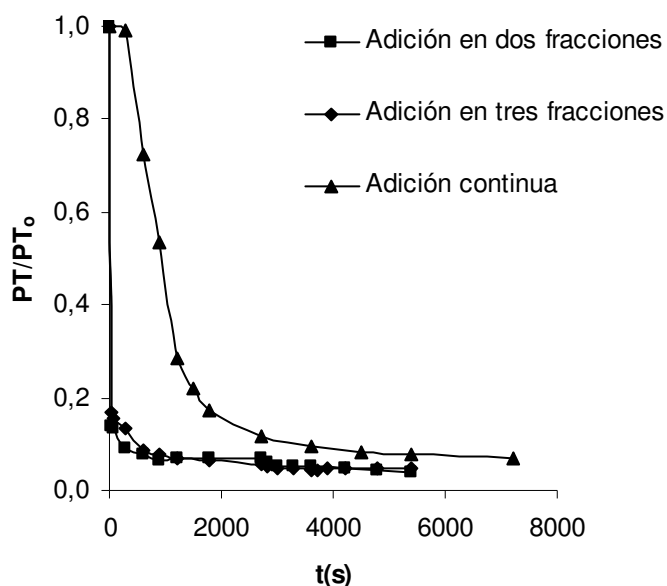


Figura 6.7.17. Influencia de la forma de adicionar reactivos en la evolución de los polifenoles totales. Coagulación (hierro)-floculación/reactivo de Fenton (CFF-F-13 a CFF-F-15).

Con lo cual y en vista de los resultados obtenidos, se puede afirmar que para las aguas ya tratadas por coagulación-floculación es más beneficioso añadir el peróxido de hidrógeno y la sal ferrosa de manera fraccionada (en dos o tres fracciones).

6.7.3.6. Influencia del control de pH a lo largo del experimento.

En el apartado 6.7.3.3. se estudia la influencia del pH sobre la eliminación de materia orgánica. En este apartado se realizaron tres ensayos a pH 3,6, 5 y 7, con objeto de valorar el pH óptimo para llevar a cabo la oxidación con reactivo de Fenton en este tipo de aguas.

Como se comentó en el Capítulo 2 (Introducción), un aspecto a tener en cuenta es la evolución del pH a lo largo de la reacción. Partiendo de un pH de 6, al final de la reacción se puede alcanzar un pH próximo a 3, con lo

cual este experimento realmente no se estaría llevando a cabo a valor constante de pH.

Esta variación de pH es debida al proceso de oxidación, donde se generan ácidos orgánicos que hacen disminuir su valor inicial. Con lo cual si se produce este cambio de pH hacia valores ácidos, esto significa que la reacción está progresando bien. Si no se diese esta disminución de pH, significaría que se inhibe la reacción, provocando un aumento peligroso de peróxido dentro de la mezcla de reacción.

En este apartado se han llevado a cabo experimentos en las mismas condiciones de temperatura (25 °C), concentración inicial de peróxido de hidrógeno (0,25 mol/L) y concentración inicial de sal ferrosa (0,005 mol/L), pero a distintos pH en un rango de 3,6-7. Además se va a reajustar el pH de manera continua para impedir oscilaciones fuertes de este parámetro, y por lo tanto, la ralentización de la reacción. Los resultados obtenidos se mostraron en las Tablas 5.7.16., 5.7.17. y 5.7.18. del Capítulo de Resultados.

El primer parámetro que se analiza es la DQO. En la Figura 6.7.18. se ha representado la conversión de la DQO frente al tiempo para distintas condiciones de pH.

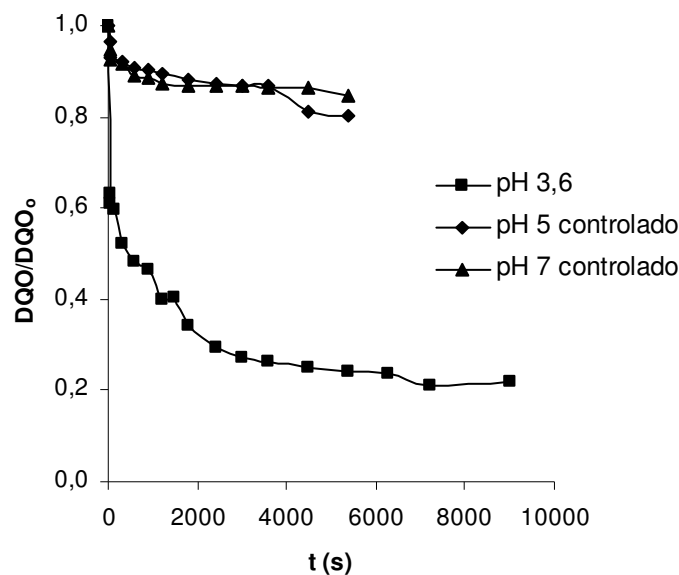


Figura 6.7.18. Influencia del pH controlado sobre la DQO. Coagulación (hierro)-floculación/ reactivo de Fenton (CFF-F-11 a CFF-F-12).

Como bien refleja la Figura 6.7.18., a valores de pH superiores a 3,6 las conversiones de DQO son relativamente bajas (aproximadamente un 20%), frente a la buena reducción de DQO conseguida a pH 3,6 (~75%). Similares conclusiones se obtiene para los compuestos aromáticos y fenólicos (véase Tablas 6.7.3. y 6.7.4.), donde a pH 3,6 las reducciones alcanzadas son del 97% y 90%, respectivamente. Las reducciones conseguidas a pH 5 y 7 son menores, siendo a pH 5 del 76% de compuestos aromáticos y del 88% de compuestos polifenólicos.

En la Figura 6.7.19. se representa la evolución de la concentración de peróxido a distintos tiempos, para las ensayos realizados a distintos valores de pH.

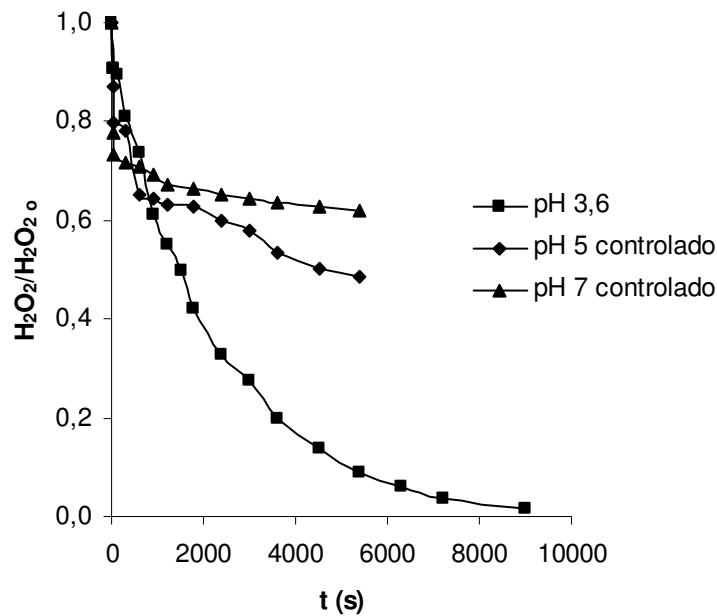


Figura 6.7.19. Influencia del pH controlado sobre la evolución de la concentración de peróxido remanente. Coagulación (hierro)-floculación/ reactivo de Fenton (CFF-F-11 a CFF-F-12).

Como era de esperar, a pH 3,6 la conversión de peróxido es casi del 100%, pero dicha conversión se realiza de una forma mas contenida, lo cual confirma que a este valor de pH se generan muchos radicales hidroxilo e hidroperóxido que eliminan la materia orgánica de forma eficaz. Sin embargo, para otros valores de pH, donde se ha controlado su valor durante la reacción, se inhibe la reacción, provocando una parálisis del consumo de peróxido a lo largo del experimento.

6.7.4. ESTEQUIOMETRÍA DEL PROCESO COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN/REACTIVO DE FENTON.

En este apartado se estudia la estequiometría del proceso con objeto de conocer la cantidad de DQO eliminada por el peróxido de hidrógeno consumido. Las Figuras 6.7.20. a 6.7.27. muestran la representación gráfica de la determinación del coeficiente estequiométrico. Puede observarse que

los puntos se ajustan satisfactoriamente a una línea recta de pendiente z . En las Tablas 6.7.6. a 6.7.13., se muestran los valores del coeficiente estequiométrico z para las series de experimentos realizados.

6.7.4.1. Influencia de la concentración inicial de reactivos sobre la estequiometría.

En la Tabla 6.7.6., se muestran los valores del coeficiente estequiométrico z para la serie de experimentos en los que se modifica la concentración inicial de sal ferrosa y peróxido de hidrógeno.

Tabla 6.7.6. Valores de z para la serie experimental en que las dosis iniciales de peróxido de hidrógeno y sal ferrosa fueron modificadas. (T=25°C y pH=3,5)

Expto.	[Fe ²⁺] _o (mol/L)	[H ₂ O ₂] _o (mol/L)	$z \cdot 100$ (mg DQO/mg H ₂ O ₂)
CFF-F-1	0,025	0,25	7,49
CFF-F-2	0,014	0,14	13,64
CFF-F-3	0,011	0,11	24,99
CFF-F-4	0,0035	0,035	34,10

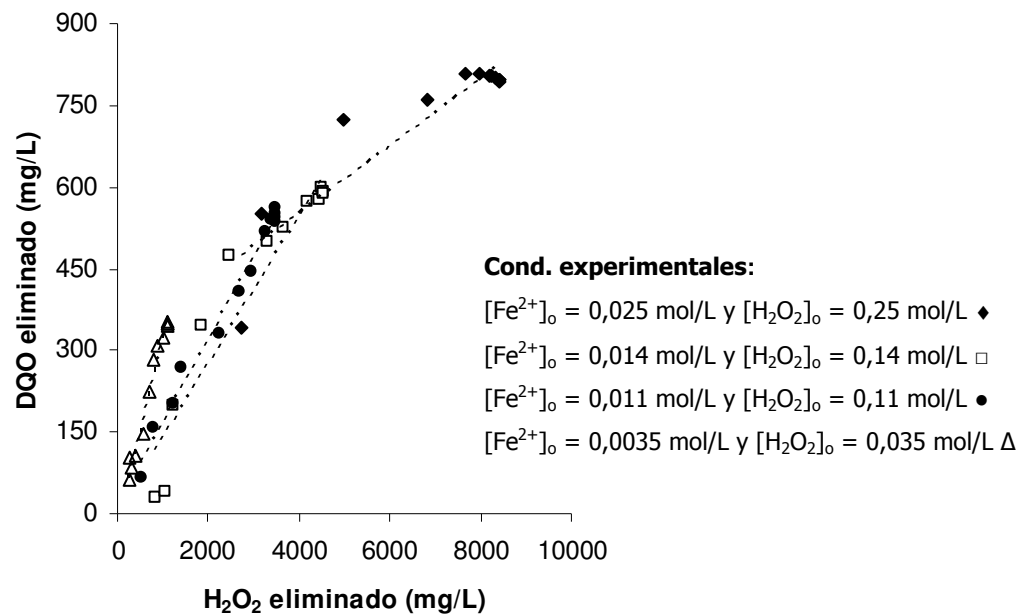


Figura 6.7.20. Determinación del coeficiente estequiométrico, z , para la serie experimental en que las concentraciones de reactivos fueron modificadas. Coagulación (hierro)-floculación/ reactivo de Fenton (CFF-F-1 a CFF-F-4).

En vista de los resultados obtenidos, puede deducirse que a mayor concentración de ambos reactivos, el coeficiente estequiométrico z es menor, lo que significa una menor eficacia en el uso del peróxido de hidrógeno. Esto puede deberse al efecto “scavenger” tanto del peróxido de hidrógeno como de la sal de Fe^{2+} . Además, lógicamente, la materia orgánica remanente es cada vez más refractaria.

6.7.4.2. Influencia de la concentración inicial de sal ferrosa sobre la estequiometría.

En la Figura 6.7.21. y en la Tabla 6.7.7. se reflejan los valores de z para los experimentos en los que se modificó la sal de hierro.

Tabla 6.7.7. Valores de z para la serie experimental en que la dosis inicial de sal ferrosa fue modificada.
 ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,25 \text{ mol/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$ y $\text{pH} = 3,5$)

Expto.	$[\text{Fe}^{2+}]_0$ (mol/L)	$z \cdot 100$ (mg DQO/mg H_2O_2)
CFF-F-1	0,005	4,01
CFF-F-5	0,012	6,50
CFF-F-6	0,025	7,26

Manteniendo constante la concentración de peróxido y modificando la concentración de sal ferrosa, se observa en la Figura 6.7.21., que la concentración de sal ferrosa 0,025 mol/L es la óptima para la eliminación de materia orgánica, pues su coeficiente estequiométrico z es el más alto.

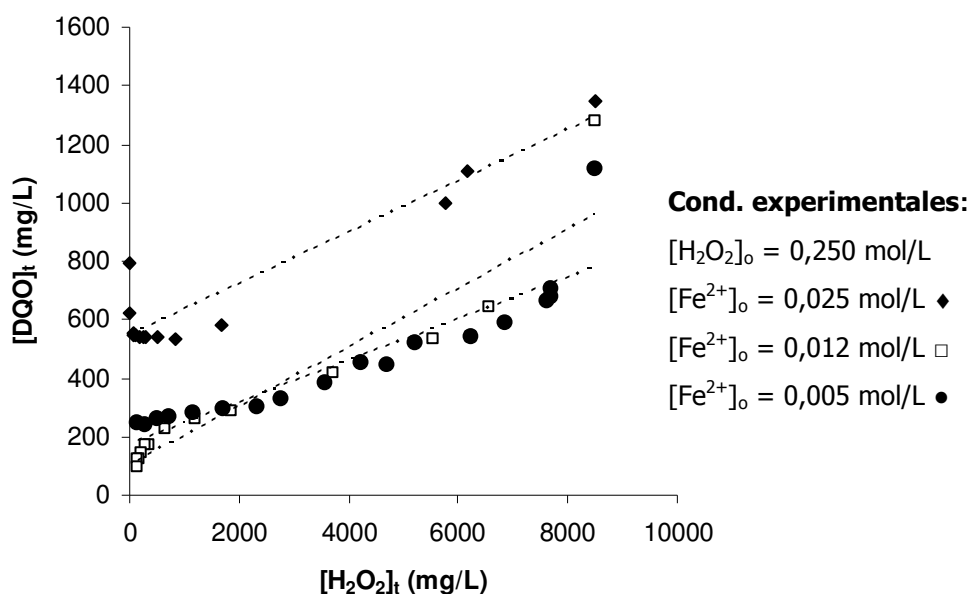


Figura 6.7.21. Determinación del coeficiente estequiométrico para la serie en que la concentración inicial de sal ferrosa fue modificada. Coagulación (hierro)-floculación/ reactivo de Fenton (CFF-F-1, CFF-F-5 y CFF-F-6).

6.7.4.3. Influencia de la temperatura sobre la estequiometría.

En la serie experimental en que se modificó la temperatura (Figura 6.7.22. y Tabla 6.7.8.), a tenor de los coeficientes estequiométricos obtenidos, se puede decir que a la temperatura de 35°C, la relación de DQO eliminada por peróxido de hidrógeno consumido es la más elevada. Esto puede explicarse por el fenómeno de descomposición del peróxido hasta oxígeno y agua a temperaturas superiores a 40°C.

Tabla 6.7.8. Valores de z para la serie experimental en que la temperatura fue modificada.

($[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0,25$ mol/L, $[\text{Fe}^{2+}]_0=0,005$ mol/L T=25°C y pH=3,5)

Expto.	T(°C)	z·100 (mg DQO/mg H₂O₂)
CFF-F-6	25	4,01
CFF-F-7	35	8,04
CFF-F-8	45	6,75

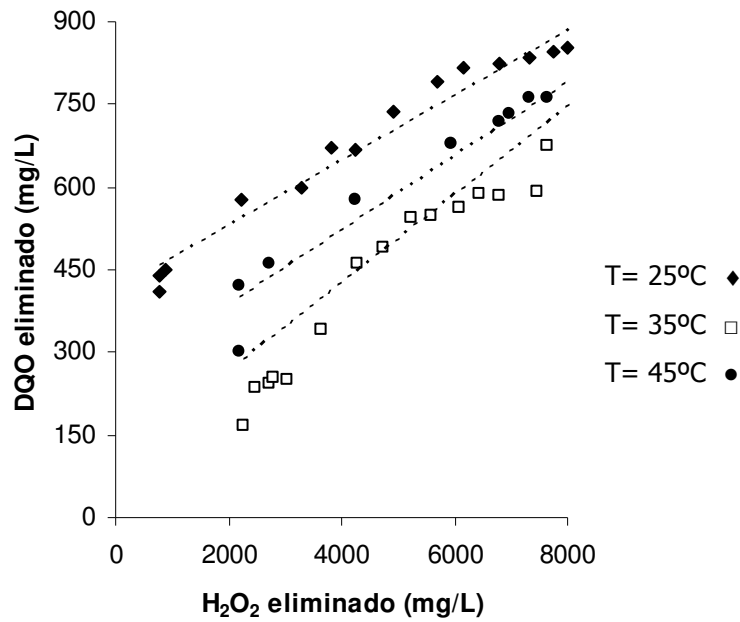


Figura 6.7.22. Determinación del coeficiente estequiométrico, z , para la serie experimental en que la temperatura fue modificada. Coagulación (hierro)-floculación/ reactivo de Fenton (CFF-F-6 a CFF-F-8).

6.7.4.4. Influencia del pH sobre la estequiometría.

En las Figuras 6.7.23. y 6.7.24. se representa la DQO eliminada (mg/L) frente al peróxido eliminado (mg/L) para los distintos tiempos de reacción, para las series experimentales en las que se modifica el pH, con la diferencia que en la última serie experimental se mantiene un control del pH a lo largo del tiempo (Figura 6.7.24.). En las Tablas 6.7.9. y 6.7.10. se muestran los valores de los coeficientes estequiométricos obtenidos para ambas series experimentales.

Tabla 6.7.9. Valores de z para la serie experimental en que el pH fue modificado.

($[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0,25 \text{ mol/L}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0=0,005 \text{ mol/L}$ $T=25^\circ\text{C}$ y $\text{pH}=3,5$)

Expto.	pH	$z \cdot 100$ (mg DQO/mg H_2O_2)
CFF-F-6	3,6	4,01
CFF-F-9	5,0	2,90
CFF-F-10	7,0	1,32

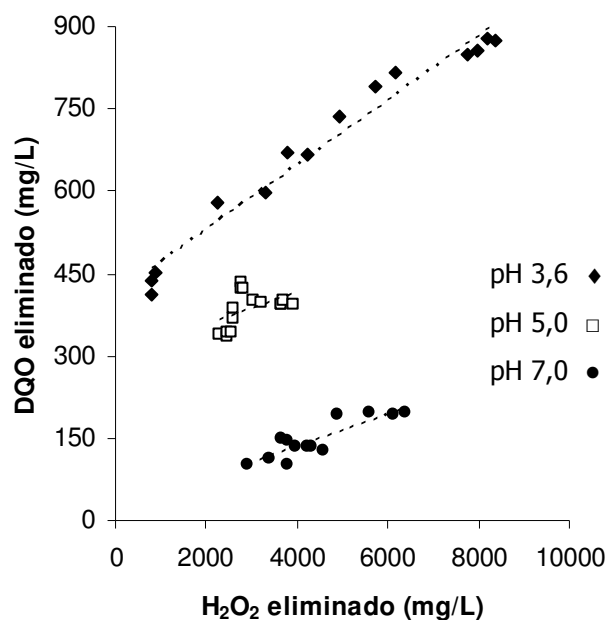


Figura 6.7.23. Determinación del coeficiente estequiométrico, z , para la serie experimental en que el pH fue modificado. Coagulación (hierro)-floculación/ reactivo de Fenton (CFF-F-6, CFF-F-9 y CFF-F-10).

Tabla 6.7.10. Valores de z para la serie experimental en que el pH controlado fue modificado.

$([H_2O_2]_0=0,25 \text{ mol/L}, [Fe^{2+}]_0=0,005 \text{ mol/L } T=25^\circ\text{C y pH}=3,5)$

Expto.	pH control	z·100 (mg DQO/mg H ₂ O ₂)
CFF-F-6	3,6	4,01
CFF-F-11	5,0	3,14
CFF-F-12	7,0	2,74

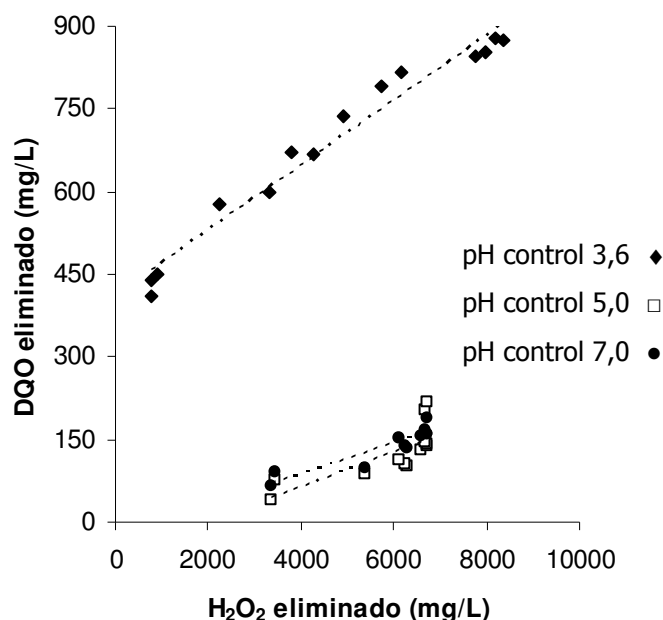


Figura 6.7.24. Determinación del coeficiente estequiométrico, z, para la serie experimental en que el pH controlado fue modificado. Coagulación (hierro)-floculación/ reactivo de Fenton (CFF-F-6, CFF-F-11 y CFF-F-12).

En ambas series experimentales, independientemente de que se controle o no el pH a lo largo del experimento, se puede ver que para los experimentos realizados a pH 3,6 el coeficiente estequiométrico z es mayor que para los experimentos realizados a valores de pH más altos. Con lo que

se puede confirmar, que el valor de pH 3,6 es el idóneo para un uso más eficaz del peróxido de hidrógeno.

6.7.4.5. Influencia del modo de adicionar los reactivos sobre la estequiometría.

En la Tabla 6.7.11. se exponen los resultados de la serie experimental donde se añaden los reactivos de una sola vez o de forma continua. Se observa que añadiendo los reactivos de forma continua a lo largo del experimento la estequiometría de la reacción mejora, sobre todo el primer tramo de reacción (0 a 45 minutos), donde se obtiene un coeficiente estequiométrico de 15,4 mg DQO/mg H₂O₂. El coeficiente estequiométrico en el segundo tramo de reacción de la adición continua es menor debido a los productos más refractarios que se han ido generando a lo largo del tiempo.

Tabla 6.7.11. Valores de z para la serie experimental en que los reactivos se adicionaron de una sola vez y de manera continua.

([H₂O₂]₀=0,25 mol/L, [Fe²⁺]₀=0,005 mol/L T=25°C y pH=3,5)

Expto.	Adición	z·100 (mg DQO/mg H ₂ O ₂)
CFF-F-6	Una sola vez	4,01
CFF-F-15	Continua 1 ^a parte	15,4
	Continua 2 ^a parte	2,57

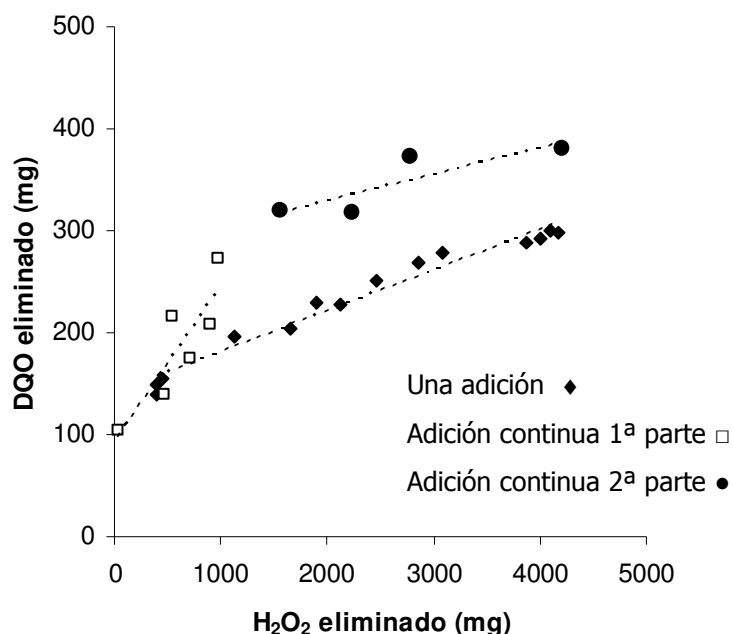


Figura 6.7.25. Determinación del coeficiente estequiométrico para la serie donde los reactivos se adicionaron de una sola vez y de manera continua. Coagulación (hierro)-floculación/ reactivo de Fenton (CFF-F-6 y CFF-F-15).

Las Figuras 6.7.26. y 6.7.27. muestran como varía el valor de la DQO eliminada ($DQO_0 - DQO_t$) con la dosis de peróxido de hidrógeno consumida ($H_2O_{20} - H_2O_{2t}$) para los distintos tiempos de reacción. En estas figuras se determina el coeficiente estequiométrico de las siguientes series experimentales: a) añadiendo los reactivos en una sola adición, b) añadiendo los reactivos en dos fracciones (a 0 y a 45 minutos) y c) añadiendo los reactivos en tres fracciones (a tiempo 0, 30 y 60 minutos).

Tabla 6.7.12. Valores de z para la serie experimental en que los reactivos se adicionaron de una sola vez y de forma fraccionada (dos fracciones).

($[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0,25 \text{ mol/L}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0=0,005 \text{ mol/L}$ $T=25^\circ\text{C}$ y $\text{pH}=3,5$)

Expto.	Adición	$z \cdot 100$ (mg DQO/mg H_2O_2)
CFF-F-6	Una sola vez	4,01
CFF-F-13	Fraccionada 1ª fracción	8,05
	Fraccionada 2ª fracción	0,71

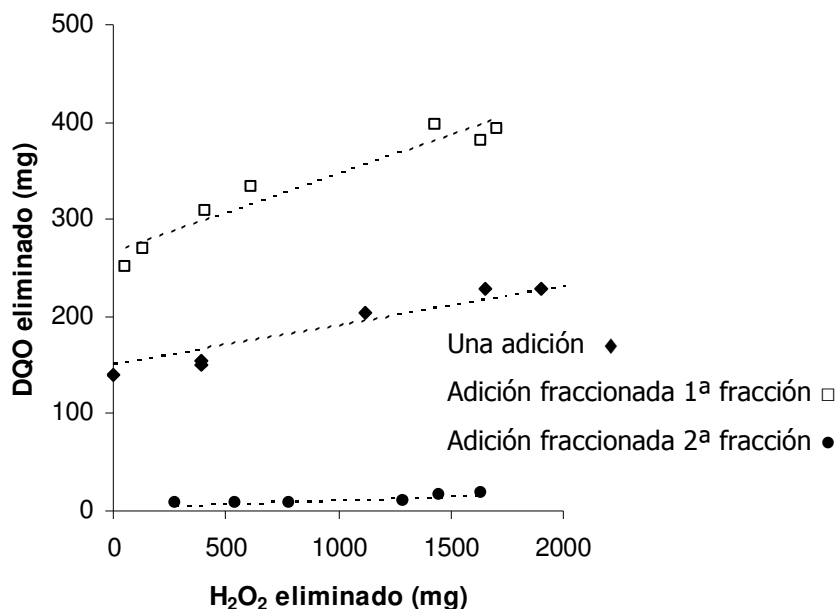


Figura 6.7.26. Determinación del coeficiente estequiométrico para la serie donde los reactivos se adicionaron de una sola vez y de forma fraccionada (dos fracciones). Coagulación (hierro)-floculación/ reactivo de Fenton (CFF-F-6 y CFF-F-13).

Tabla 6.7.13. Valores de z para la serie experimental en que los reactivos se adicionaron de una sola vez y de forma fraccionada (tres fracciones).

$([H_2O_2]_0=0,25 \text{ mol/L}, [Fe^{2+}]_0=0,005 \text{ mol/L } T=25^\circ\text{C y pH}=3,5)$

Expto.	Adición	$z \cdot 100 \text{ (mg DQO/mg H}_2\text{O}_2)$
CFF-F-6	Una sola vez	4,01
	Fraccionada 1ª fracción	7,51
CFF-F-14	Fraccionada 2ª fracción	6,40
	Fraccionada 3ª fracción	3,73

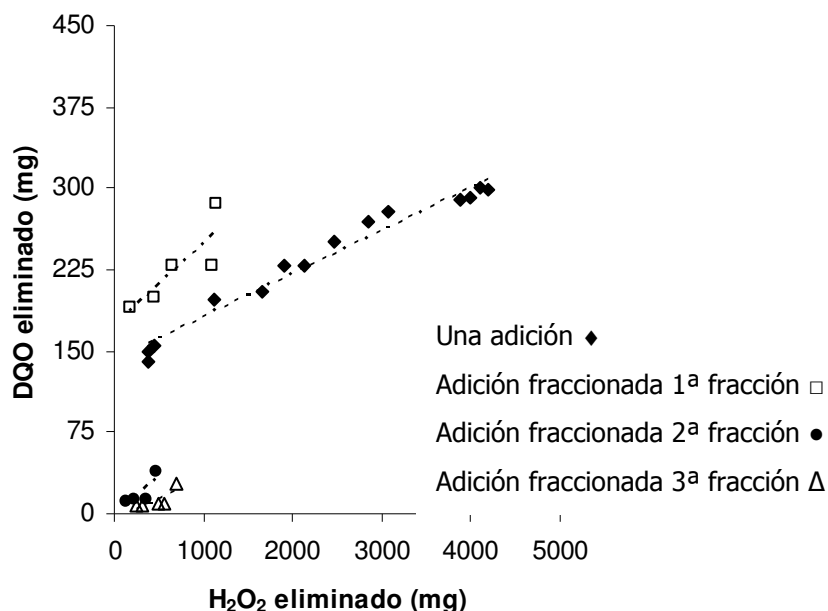


Figura 6.7.27. Determinación del coeficiente estequiométrico para la serie donde los reactivos se adicionaron de una sola vez y de forma fraccionada (tres fracciones). Coagulación (hierro)-floculación/ reactivo de Fenton (CFF-F-6 y CFF-F-14).

De los resultados obtenidos, se puede deducir que adicionando los reactivos de forma fraccionada se obtienen mejores resultados de eliminación de materia orgánica, pues su coeficiente estequiométrico medio es más alto que añadiendo los reactivos en una sola adición. La eficacia del

peróxido en eliminar materia orgánica es mayor en la primera fracción de reactivos añadidos (adición en dos y tres fracciones), sin embargo, en las siguientes fracciones de reactivos añadida, la eficacia disminuye debido a la presencia de los subproductos generados a lo largo del experimento.

6.8. OXIDACIÓN QUÍMICA MEDIANTE OZONO.

6.8.1. PARÁMETROS OBJETO DE ESTUDIO Y VARIABLES OPERATIVAS.

Se han realizado experimentos para el estudio de la ozonización modificando las siguientes variables de operación:

- ✓ Presión parcial de ozono a la entrada del reactor: 0,45, 3,47 y 4,97 kPa.
- ✓ pH: 5 y 7
- ✓ Concentración de materia orgánica en el agua residual: 800 (Agua I), 1000 (Agua II), 2000 (Agua III) y 3200 mg/L (Agua IV) de DQO

En todos los experimentos se mantuvieron constantes las siguientes condiciones: temperatura 20°C, caudal de gas alimentado 100 L/h y volumen de reacción 750 mL. En la Tabla 6.8.1. se resumen todas las series experimentales llevadas a cabo, con sus correspondientes variables de operación:

Tabla 6.8.1. Ozonización de aguas residuales de la industria corchera.

Expto.	DQO _o (mg/L)	pH	pO _{3e} (kPa)
O-1	800	5	4,97
O-2	1000	5	4,97
O-3	2000	5	4,97
O-4	3200	5	4,97
O-5	3200	5	3,47
O-6	3200	5	0,45
O-7	3200	7	4,97

A continuación, se evalúa la influencia que cada una de las variables operativas ejerce individualmente sobre el proceso de degradación, realizando series de experimentos, en los que se modificó la variable objeto de estudio, manteniendo constantes las restantes variables en un determinado valor.

6.8.1.1. Influencia de la concentración de materia orgánica en el agua residual.

Se realizaron cuatro experimentos de ozonización sobre aguas residuales de distinta concentración de materia orgánica y manteniendo constante el valor de pH en 5 y la presión parcial de ozono a la entrada en 4,97 kPa. Los resultados obtenidos se mostraron en las Tablas 5.8.2., 5.8.3., 5.8.4. y 5.8.5. del Capítulo de Resultados. En la Tabla 6.8.2. se recogen los valores iniciales y finales de DQO, polifenoles totales y aromaticidad, así como los porcentajes de las conversiones obtenidas en estos parámetros en cada una de las experiencias.

Tabla 6.8.2. Reducción de la carga orgánica en los experimentos realizados para diferentes concentraciones iniciales de DQO.

Expto.	DQO _o (mg/L)	DQO _F (mg/L)	X _{DQO} (%)	PT _o (mg/L)	PT _F (mg/L)	X _{PT} (%)	A _o (mg/L)	A _F (mg/L)	X _A (%)
O-1	773	226	70,8	119	17,6	85,2	1877	170	90,9
O-2	1062	266	65,6	171	15,2	91,1	2612	151	92,0
O-3	1793	500	72,1	265	13,7	94,8	5195	255	95,1
O-4	3453	852	75,3	415	58,7	85,9	7014	503	92,8

En la Tabla 6.8.2. se observa que cuanto mayor es la concentración de carga orgánica inicial, mayor es la carga orgánica final, para un mismo tiempo de reacción (180 minutos). Sin embargo, al llevar a cabo el análisis de las conversiones alcanzadas en cada experimento, se observan valores muy similares en las conversiones finales de DQO, aromaticidad y

polifenoles totales, por lo que la concentración inicial de agua residual no influye de forma decisiva en el porcentaje de reducción de la carga orgánica del agua.

6.8.1.2. Influencia de la presión parcial de ozono a la entrada del reactor.

Se realizaron tres experimentos variando la presión de ozono a la entrada, y manteniendo constante el pH (5) y la concentración de materia orgánica del agua residual (3200 mg/L de DQO). Los resultados obtenidos se mostraron en las Tablas 5.8.6. y 5.8.7. del Capítulo de Resultados. En las Figuras 6.8.1., 6.8.2. y 6.8.3. se muestran las evoluciones de las distintas reducciones calculadas (X_{DQO} , X_{PT} , X_A) frente al tiempo (t).

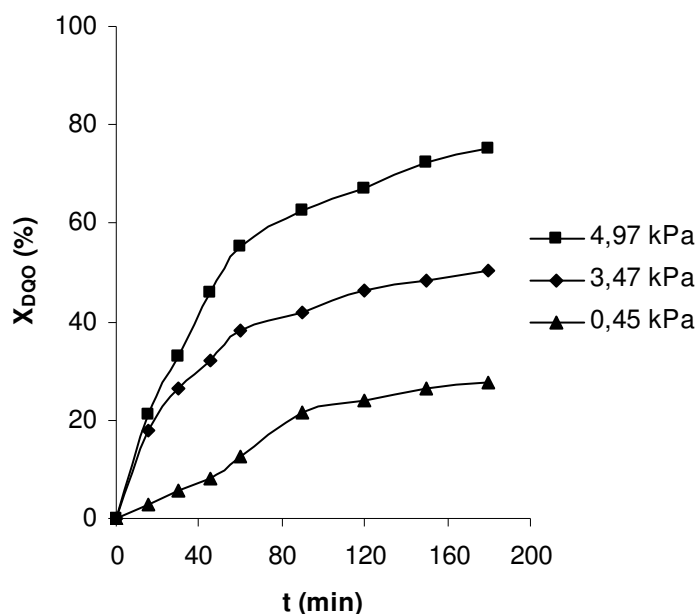


Figura 6.8.1. Evolución de la eliminación de DQO frente al tiempo para distintas presiones de ozono. Oxidación química mediante ozono (O-4 a O-6).

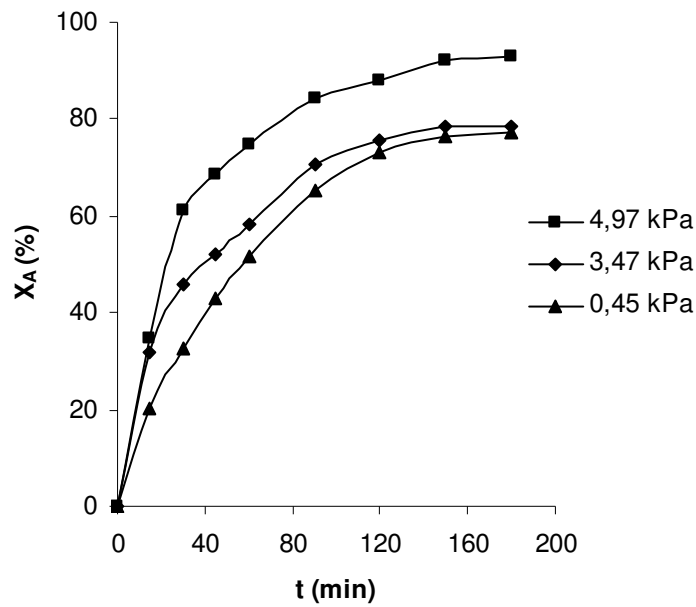


Figura 6.8.2. Evolución de la reducción de aromaticidad frente al tiempo para distintas presiones de ozono. Oxidación química mediante ozono (O-4 a O-6).

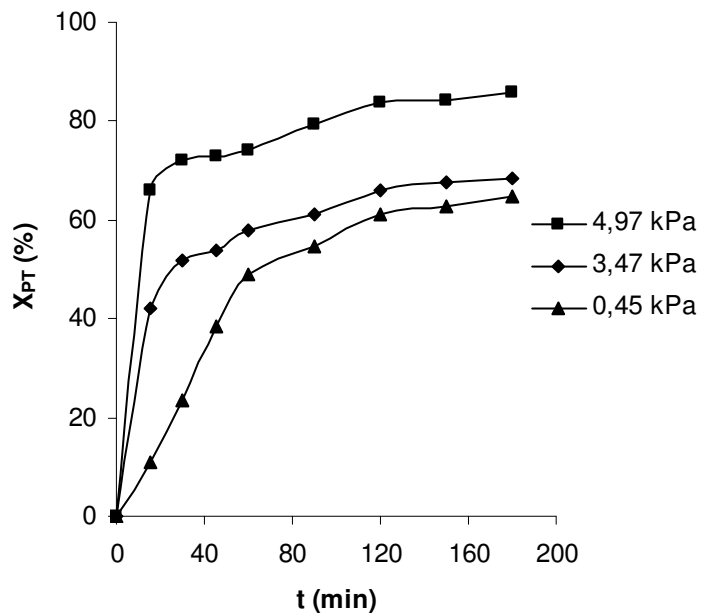


Figura 6.8.3. Evolución de la reducción de polifenoles frente al tiempo para distintas presiones de ozono. Oxidación química mediante ozono (O-4 a O-6).

Como era de esperar, un aumento de la presión del gas ozono a la entrada del reactor conlleva una mayor degradación de la carga orgánica del agua, de los compuestos fenólicos y de los aromáticos. Por lo general, la variación de los tres parámetros medidos es muy acusada en los instantes iniciales, para luego ir disminuyendo más lentamente y llegar a un valor prácticamente constante. Este hecho se observa con más notoriedad para los polifenoles totales y la aromaticidad.

Por lo tanto, si el objetivo del tratamiento llevado a cabo en estos experimentos es una disminución de la carga orgánica total, el tratamiento más adecuado será el que utiliza una mayor cantidad de ozono en el gas de reacción, con los costes asociados a la producción de ozono que esto conlleva. Por el contrario, si se pretende utilizar la ozonización como un pretratamiento para eliminar ciertas sustancias presentes en el agua como los compuestos fenólicos y aromáticos, un flujo de ozono menor será más rentable para conseguir este objetivo.

6.8.1.3. Influencia del pH.

Se realizaron dos experimentos variando el pH del agua residual a 5 (O-4) y a 7 (O-7), y manteniendo constante la presión de ozono a la entrada del reactor (4,97 kPa) y la concentración de materia orgánica del agua residual (3200 mg/L de DQO). Los resultados obtenidos se mostraron en las Tablas 5.8.5. y 5.8.8. del Capítulo de Resultados. En la Tabla 6.8.3. se recogen los valores iniciales y finales de DQO, polifenoles totales y aromaticidad, así como los porcentajes de las conversiones obtenidas en estos parámetros en cada una de las experiencias.

Tabla 6.8.3. Reducción de la carga orgánica en los experimentos realizados para diferentes pH.

Expto.	DQO _o (mg/L)	DQO _F (mg/L)	X _{DQO} (%)	PT _o (mg/L)	PT _F (mg/L)	X _{PT} (%)	A _o (mg/L)	A _F (mg/L)	X _A (%)
O-4	3453	852	75,3	415	58,7	85,9	7014	503	92,8
O-7	3435	1132	67,0	359	62,3	82,7	5876	501	91,5

Como se puede observar en la tabla, la disminución de la carga orgánica medida como DQO es ligeramente más efectiva a pH más bajos, ligeramente ácidos. Lo mismo ocurre en el caso de los polifenoles totales y de la aromaticidad, por lo que interesa realizar la degradación a pH inferiores al neutro, ya que la mayor solubilidad del ozono a pH ácido favorece la velocidad de reacción y, por tanto, la degradación de la materia orgánica.

6.8.2. DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE ESTEQUIOMÉTRICO.

Para diseñar un reactor de ozonización es necesario conocer la cantidad de ozono que consume un agua residual, con el fin de lograr un cierto nivel de depuración. Cuando se trata de la ozonización de un compuesto puro, el consumo de ozono está íntimamente relacionado con la estequiometría de la reacción de oxidación. Sin embargo, en el caso de un agua residual compleja, como es la del presente trabajo, el valor del consumo de ozono sirve para conocer la cantidad de ozono requerida para alcanzar un determinado grado de depuración. Este parámetro se denomina coeficiente estequiométrico, se representa por b , y se define como la relación entre la materia orgánica degradada (medida como DQO) y el ozono consumido, es decir:

$$b = \text{gramos de DQO eliminados/ moles de ozono consumidos} \quad (6.8.1.)$$

Matemáticamente:

$$b = \frac{DQO_o \cdot V_o - DQO_t \cdot V}{nO_{3_e} \cdot t - \int_0^t nO_{3_s} dt} \quad (6.8.2.)$$

siendo:

DQO_o :Demanda Química de Oxígeno del agua residual de partida.

DQO_t :Demanda Química de Oxígeno del agua residual para un tiempo dado.

nO_{3_e} :caudal molar de ozono a la entrada, mol/min.

nO_{3_s} :caudal molar de ozono a la salida, mol/min.

V_o : volumen de reacción inicial, L.

V : volumen de reacción para un tiempo dado, L.

t : tiempo de reacción transcurrido, minutos.

Al introducir el volumen de reacción, hay que tener en cuenta el volumen de muestra extraído para cada tiempo de reacción, por lo que este parámetro no será constante sino variable con el tiempo.

A continuación, para cada experimento se ha efectuado la representación de la cantidad de materia orgánica degradada, medida como DQO, frente a la cantidad de ozono consumido. Un ajuste por mínimos cuadrados de los puntos experimentales permitió determinar el coeficiente estequiométrico, b , respecto de la DQO para cada experimento. En la Figura 6.8.4. se representan los datos experimentales referidos a los ensayos en los que se modificó la concentración de materia orgánica del agua residual, observándose que los puntos se sitúan, en cada ensayo, sobre líneas rectas de ordenada en el origen prácticamente nula.

El ajuste por regresión lineal de los datos experimentales, correspondientes a cada ensayo en que se modifica la concentración de materia orgánica del agua residual, condujo a los valores del coeficiente estequiométrico, b , que se recogen en la Tabla 6.8.4.

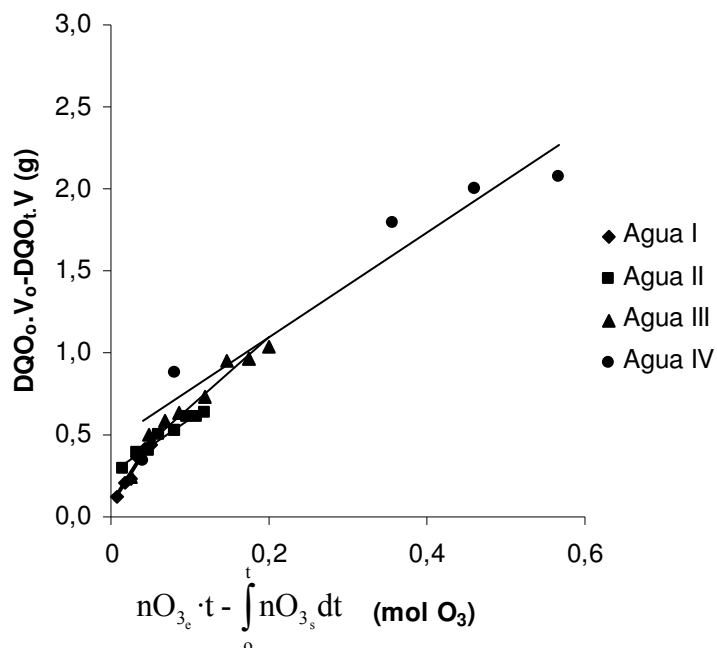


Figura 6.8.4. Determinación del coeficiente estequiométrico para la serie experimental en la que se utiliza agua residual de distinta concentración de materia orgánica.

Tabla 6.8.4. Valores del coeficiente estequiométrico para la serie experimental en la que se modifica el tipo de agua utilizada (pH 5, T^a 20°C).

Expto.	PO _{3e}	Agua	DQO _o	b	R ²
O-1	4,97	I	800	7,75	0,945
O-2	4,97	II	1000	4,22	0,971
O-3	4,97	III	2000	3,26	0,946
O-4	4,97	IV	3200	3,19	0,928
			<i>kPa</i>	<i>mg/L</i>	<i>g/mol O₃</i>

De los resultados obtenidos se observa que en general, a medida que aumenta la concentración de materia orgánica presente en el agua, el valor

del coeficiente estequiométrico va disminuyendo, siendo las diferencias entre los valores mínimas en las Aguas II a IV. Se podría afirmar que en el agua con menor concentración de materia orgánica, la eficacia del ozono en la eliminación de la DQO es mayor.

En la Figura 6.8.5. se muestran los datos experimentales donde se modificó la presión parcial de ozono a la entrada del ozonizador utilizando el agua con mayor contenido de materia orgánica (Agua IV). Se realizaron los ajustes por regresión lineal de los datos experimentales pertenecientes a cada ensayo. De estos ajustes se obtienen los valores del coeficiente estequiométrico, b , que se recogen en la Tabla 6.8.5.

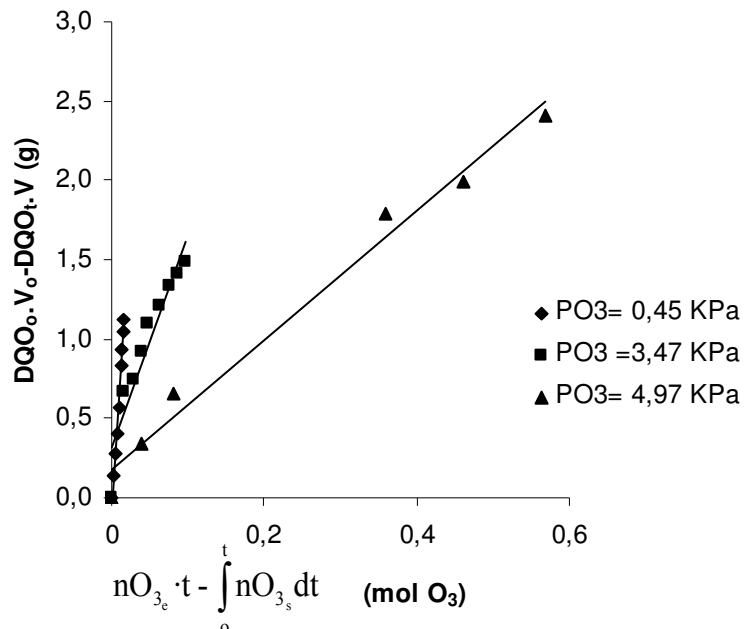


Figura 6.8.5. Determinación del coeficiente estequiométrico para la serie en la que se modifica la presión parcial de ozono a la entrada del reactor.

Tabla 6.8.5. Valores del coeficiente estequiométrico para la serie experimental en la que se modifica la presión parcial de ozono (pH 5 y Tª 20°C).

Expto.	PO_{3e}	Agua	DQO_o	b	R²
O-4	4,97	IV	3200	3,19	0,928
O-5	3,47	IV	3200	10,5	0,981
O-6	0,45	IV	3200	80,5	0,988
	kPa		mg/L	g/mol O₃	

A la vista de los valores del coeficiente estequiométrico de la Tabla 6.8.5., se deduce que conforme mayor es la presión del gas ozono que entra en el reactor, menor es el valor de coeficiente estequiométrico, lo que se traduce en un menor aprovechamiento del ozono en la eliminación de DQO.

Con la presión parcial de 4,97 kPa, se obtiene una mayor eliminación de materia orgánica, sin embargo, gran parte del ozono que entra en el reactor, no reacciona con la materia orgánica del agua residual, lo que se traduce en una menor efectividad del proceso. Sin embargo, para una presión parcial de ozono menor (0,45 kPa), el proceso de eliminación de materia orgánica es más eficaz, aunque lógicamente los resultados obtenidos son peores en cuanto a reducción de DQO, que los obtenidos con la presión parcial de 4,97 kPa.

Por último, en la Tabla 6.8.6., se muestran los resultados experimentales de los ensayos en los que se modificó el valor de pH. Esta serie experimental se realizó empleando el Agua tipo IV.

Tabla 6.8.6. Valores de coeficientes estequiométricos para la serie experimental en la que se modifica el pH (T^a 20°C y PO_{3e} 4,97 kPa).

Expto.	pH	Agua	DQO _o	b	R ²
O-4	5	IV	3200	3,19	0,928
O-7	7	IV	3200	3,52	0,983
			<i>mg/L</i>	<i>g/mol O₃</i>	

En vista de los valores del coeficiente estequiométrico obtenido, se puede decir que la variación del pH no influye en la estequiometría de la reducción de DQO.

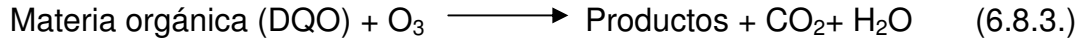
6.8.3. ESTUDIO CINÉTICO.

Resulta prácticamente imposible realizar un estudio riguroso de las distintas reacciones individuales que tienen lugar durante el proceso de oxidación química mediante ozono, principalmente por dos razones:

- la variada composición inicial de las aguas residuales procedentes de la industria del corcho,
- la complejidad de las sustancias químicas formadas como compuestos intermedios en el proceso de ozonización.

Sin embargo, sí es posible realizar un estudio cinético aproximado en función de algún parámetro global que mida la degradación obtenida de la materia orgánica presente. Este parámetro global utilizado es la Demanda Química de Oxígeno (DQO). Mediante este estudio cinético se podrán obtener las constantes cinéticas aparentes, que informan de la velocidad de las reacciones de ozonización en las distintas condiciones de operación fijadas con anterioridad.

De esta forma, la desaparición progresiva de la materia orgánica, medida como disminución de DQO, por la acción del ozono, se puede representar por la reacción global (Rice y Cotruvo, 1978):



Suponiendo que en este tipo de reacciones el régimen cinético es lento, esto es, escasa resistencia a la transferencia de materia en la fase líquida y velocidad global del proceso debida exclusivamente a la reacción química, y asumiendo asimismo que la reacción es de pseudo primer orden respecto a la concentración de materia orgánica (medida como DQO), se puede escribir para la velocidad de disminución de la DQO, la siguiente expresión:

$$\frac{-d\text{DQO}}{dt} = k'_{\text{DQO}} \cdot \text{DQO} \quad (6.8.4.)$$

Una vez integrada la ecuación anterior entre el momento inicial y cualquier instante t , conduce a la ecuación siguiente:

$$\text{Ln} \left(\frac{\text{DQO}_0}{\text{DQO}_t} \right) = k'_{\text{DQO}} \cdot t \quad (6.8.5.)$$

De acuerdo con dicha ecuación, una representación del primer miembro de la misma frente al tiempo, conduce a una línea recta de pendiente igual a la constante cinética aparente, k'_{DQO} . A modo de ejemplo, en la Figura 6.8.6. se muestra la representación antes mencionada para algunos de los experimentos realizados. Puede observarse un satisfactorio agrupamiento de puntos alrededor de líneas rectas.

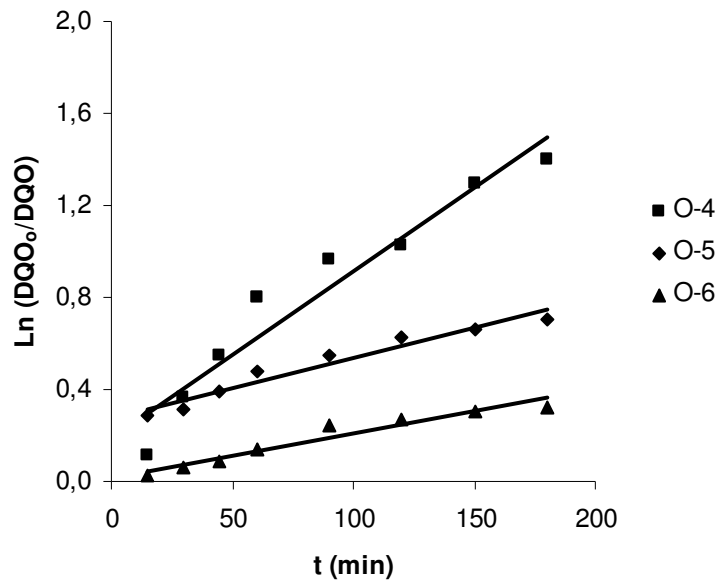


Figura 6.8.6. Determinación de las constantes cinéticas aparentes k'_{DQO} para los experimentos en los que se modifica la presión parcial de ozono a la entrada del reactor.

Esta constante cinética aparente k'_{DQO} engloba a la concentración de ozono disuelto en la fase acuosa, en equilibrio con el gas, por lo que será igual al producto de la constante de ozonización (k_{DQO}) por la concentración de ozono en agua ($C_{O_3}^*$), elevada a un coeficiente (n) que viene a representar el orden de reacción del ozono:

$$k'_{DQO} = k_{DQO} \cdot C_{O_3}^{*n} \quad (6.8.6.)$$

Los valores de concentración de ozono en agua se pueden obtener a partir de la ecuación propuesta por Sotelo y col. (1989), teniendo en cuenta la ley de Henry. La constante de Henry, en función de la temperatura (K), la fuerza iónica y el pH de la solución, se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$H = 1,03 \cdot 10^9 \cdot \exp(-2118/T) \cdot \exp(0,96 \cdot I) \cdot [OH^-]^{0,012}, \text{ kPa/fracción molar} \quad (6.8.7.)$$

siendo I la fuerza iónica, estimada a partir de la medida de la conductividad iónica y de su relación con la salinidad.

Una vez determinada la constante de Henry, la concentración de equilibrio para cada experimento se calcula, a partir de la presión parcial de ozono, mediante la mencionada ley de Henry:

$$C_{O_3}^* = \frac{p_{O_3} \cdot 1000}{H \cdot 18}, \text{ mol/L} \quad (6.8.8.)$$

donde la presión parcial de ozono viene expresada en kPa y se calcula como:

$$p_{O_3} = P_T \cdot \left(\frac{\%O_3}{100} \right) \quad (6.8.9.)$$

siendo P_T la presión total del sistema, es decir, la presión atmosférica, tomada como 101330 Pa.

Siguiendo la secuencia de este procedimiento de cálculo, se presenta en la Tabla 6.8.7. los valores de las constantes cinéticas aparentes y solubilidad de ozono en agua de entrada para los diferentes experimentos realizados. Se ha considerado que la solubilidad del ozono en agua se mantiene constante, tomándose un valor medio en cada caso debido a la pequeña variación que sufre la concentración de ozono en el gas efluente del ozonizador.

Tabla 6.8.7. Constantes cinéticas de los experimentos de ozonización.

Expto.	DQO (mg/L)	pH	PO _{3e} (kPa)	C _{O₃} [*] · 10 ⁴ (mol/L)	k _{DQO} · 10 ³ (min ⁻¹)
O-1	800	5	4,97	4,37	10,8
O-2	1000	5	4,97	4,56	6,9
O-3	2000	5	4,97	5,21	6,8
O-4	3200	5	4,97	5,67	7,7
O-5	3200	5	3,47	5,88	2,6
O-6	3200	5	0,45	5,88	1,9
O-7	3200	7	4,97	4,37	5,1

Linealizando la ecuación (6.8.6.), se obtiene la expresión de una recta, cuya pendiente es el orden de reacción, n , y cuya ordenada en el origen es $\ln k_{DQO}$. En la Figura 6.8.7. se ha realizado la representación gráfica de la serie de experimentos en la que se varía la presión parcial de ozono y la materia orgánica para un mismo valor de pH (O-1 a O-6).

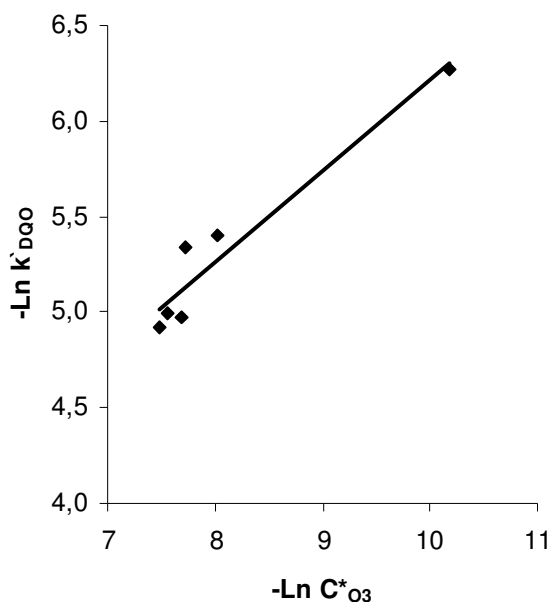


Figura 6.8.7. Determinación de la constante k_{DQO} y del orden de reacción, n .

Puede observarse que los puntos se ajustan aceptablemente a una línea recta de cuya pendiente y ordenada en el origen puede deducirse los valores de k_{DQO} y n .

$$n = 0,47$$

Como puede observarse el orden de reacción respecto al ozono es muy próximo a 0.5. Con este resultado, el valor de la constante k_{DQO} a pH 5 es:

$$k_{DQO} (\text{pH } 5) = 0,31 (\text{L/mol O}_3)^{0,5} \cdot \text{min}^{-1}$$

Para el experimento O-7, realizado a pH 7, puede realizarse el mismo estudio dando lugar a:

$$k_{DQO} (\text{pH } 7) = 0,24 (\text{L/mol O}_3)^{0,5} \cdot \text{min}^{-1}$$

A continuación, a modo de comparación se muestra en la Tabla 6.8.8. las constantes cinéticas de experimentos de ozonización sobre aguas residuales de distinta procedencia a la utilizada en la presente investigación.

Tabla 6.8.8. Constantes cinéticas para distintas aguas residuales.

Agua residual	pH	PO _{3e} (kPa)	T (°C)	k _{DDO} · 10 ³ (min ⁻¹)
Almazara (Acero, 1996)	5	1,77	20	0,36
	7	1,59	10	0,35
	7	1,73	20	0,44
	7	1,73	30	0,59
	7	1,59	40	0,60
	9	1,77	20	0,47
Piquetas (Real, 1999)	4,9	4,85	20	0,49
	4,5	4,73	40	0,77
	9	4,80	20	0,84
Vinazas (Real, 1999)	3,4	4,59	20	0,67
	3,4	4,67	40	0,64
	9	4,77	20	0,92
Lejías de aderezo (Domínguez, 2000)	13,6	5,60	20	4,39
	13,6	2,92	20	2,65
	9	5,15	20	3,97
	7	5,24	20	2,57
	13,6	5,48	10	3,57
	13,6	5,09	30	6,84
Aguas de lavado de aceituna (Domínguez, 2000)	6,5	4,45	20	1,97
	6,5	4,48	30	1,67
	6,5	4,48	10	1,96
	9	4,36	20	1,58
	4	4,51	20	2,13

Comparando las constantes cinéticas aparentes de las aguas residuales del presente trabajo (Tabla 6.8.7.), con las constantes cinéticas obtenidas por otros autores (Tabla 6.8.8.), se puede observar que los valores de las constantes cinéticas de las aguas residuales de la industria corchera son superiores a las constantes cinéticas obtenidas con otras aguas residuales.

6.9. OZONO/COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN.

En una etapa previa se han ozonizado varios volúmenes de agua de corcho con diferentes presiones de ozono de entrada, y a continuación han sido sometidas a un tratamiento combinado de coagulación-floculación utilizando cloruro férrico y sulfato de aluminio como coagulantes. En las Tablas 5.9.2. a 5.9.4. del Capítulo de Resultados, quedan resumidas para cada uno de los experimentos realizados, la composición del agua de partida, su composición final después del tratamiento químico con ozono, así como la composición del agua una vez llevados a cabo el tratamiento de coagulación-floculación.

Así mismo, en las Tablas 5.9.2. a 5.9.4. quedan resumidos los valores obtenidos para varios parámetros de sedimentabilidad (SVI, % Sedimentado, Rs, SST y Vs) una vez llevado a cabo el proceso de coagulación-floculación.

6.9.1. PARÁMETROS OBJETO DE ESTUDIO Y VARIABLES OPERATIVAS.

En este apartado se estudia la influencia que las variables operativas tienen sobre el proceso de coagulación-floculación. Del mismo modo, se establece la influencia que estas variables tienen sobre los parámetros de sedimentabilidad.

6.9.1.1. Influencia de la presión parcial de ozono sobre el posterior tratamiento de coagulación-floculación.

Se realizaron tres experimentos de ozonización del agua residual, variando la presión parcial de ozono en la corriente de entrada al reactor en los siguientes valores 0,96, 3,34 y 4,97 kPa. Posteriormente al agua

ozonizada se le aplicó un tratamiento de coagulación-floculación, empleando los dos tipos de coagulantes ya mencionados.

En el tratamiento previo de ozonización se han manteniendo constantes el resto de las variables en los siguientes valores:

- pH: 6
- Temperatura (°C): 40
- Volumen de reacción (mL): 500
- Tiempo de reacción (min): 60

En el posterior tratamiento de coagulación-floculación se han mantenido constante las variables en los siguientes valores:

- pH: 8
- Tiempo de mezcla en coagulación y floculación (min): 5
- Volumen de reacción (mL): 500
- Velocidad de agitación (rpm): 300 (coagulación) y 40 (floculación)
- Dosis de coagulante, FeCl_3 y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, (mg/L): 1000

En las Figuras 6.9.1. y 6.9.2. se muestran las conversiones de DQO, aromaticidad y polifenoles totales alcanzados en los experimentos de coagulación-floculación que partían de aguas ozonizadas con distintas presiones parciales de ozono.

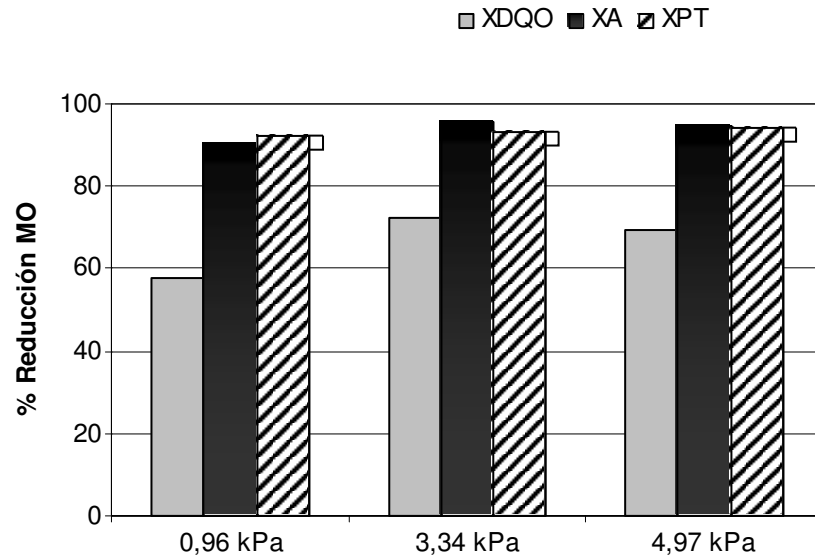


Figura 6.9.1. Influencia de la presión parcial del ozono de entrada en la reducción de materia orgánica empleando FeCl_3 como coagulante. Ozono/coagulación (hierro)-floculación (O-CFF-1, O-CFF-3 y O-CFF-5).

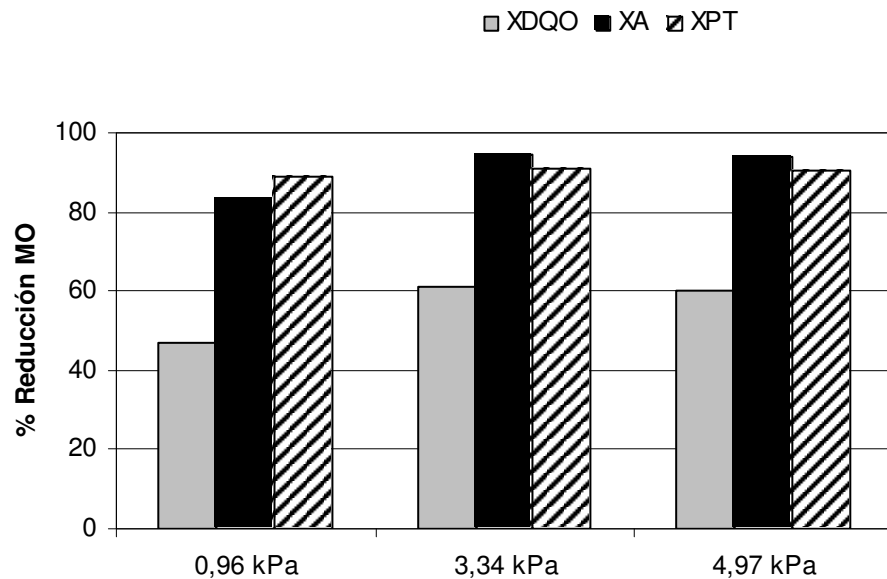


Figura 6.9.2. Influencia de la presión parcial del ozono de entrada en la reducción de materia orgánica empleando $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ como coagulante. Ozono/coagulación (aluminio)-floculación (O-CAF-2, O-CAF-4 y O-CAF-6)

En las Figuras 6.9.1. y 6.9.2. se observa un aumento en la conversión de materia orgánica al aumentar la presión parcial de ozono de 0,96 a 3,34 kPa. A partir de este valor no se nota mejoría en los valores de conversión.

El estudio de la influencia de la presión parcial de ozono sobre los parámetros de sedimentabilidad (SVI, Vs y % Sedimentado) queda representado en las Figuras 6.9.3. y 6.9.4., cuando se utiliza como coagulante FeCl_3 y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ respectivamente.

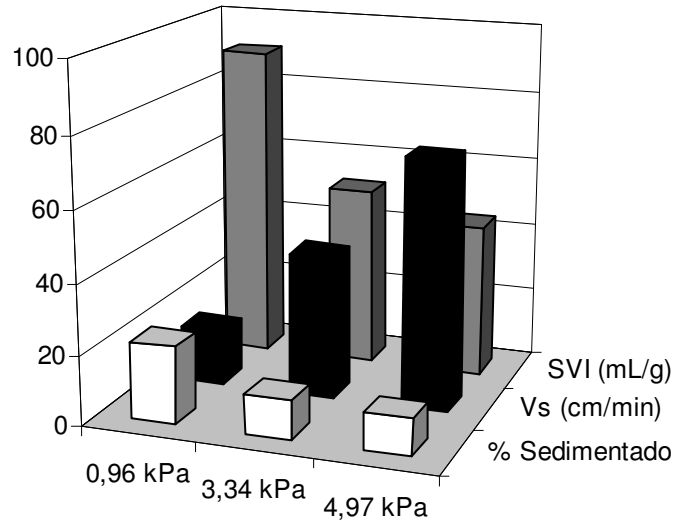


Figura 6.9.3. Influencia de la presión parcial del ozono de entrada sobre los parámetros de sedimentabilidad empleando FeCl_3 como coagulante. Ozono/coagulación (hierro)-floculación (O-CFF-1, O-CFF-3 y O-CFF-5).

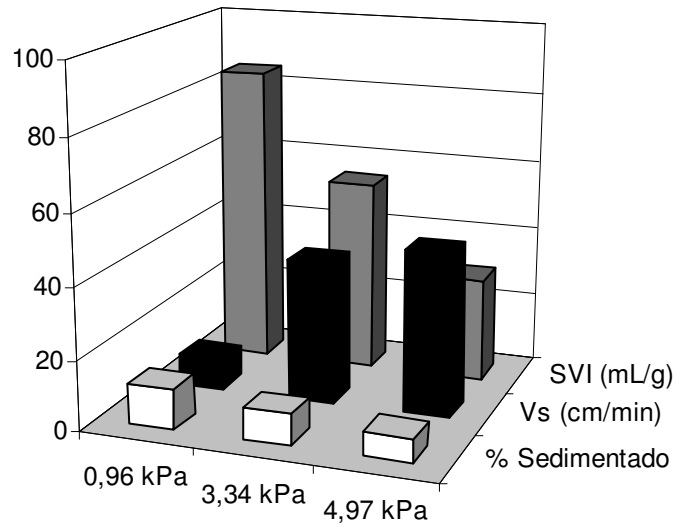


Figura 6.9.4. Influencia de la presión parcial del ozono de entrada sobre los parámetros de sedimentabilidad empleando $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ como coagulante. Ozono/coagulación (aluminio)-floculación (O-CAF-2, O-CAF-4 y O-CAF-6).

Como se puede observar en ambas Figuras 6.9.3. y 6.9.4., tanto empleando cloruro férrico como sulfato de aluminio, con las presiones parciales de ozono a la entrada del reactor más elevadas se consiguen mejores valores de los parámetros de sedimentabilidad. Con la presión de ozono a la entrada de 4,97 kPa, una vez llevado a cabo el proceso de coagulación-floculación, se obtiene un menor volumen de lodos y la sedimentación ocurre a una mayor velocidad. Esto confirma la idoneidad de emplear altas presiones de ozono a la entrada del reactor para optimizar el proceso conjunto ozono/coagulación-floculación.

6.9.1.2. Influencia del tipo de coagulante empleado.

En este apartado se estudia la influencia del coagulante empleado en la reducción de materia orgánica del tratamiento combinado ozono/coagulación-floculación. En esta serie experimental se varia el tipo de coagulante utilizado, manteniendo constantes las variables comentadas en el apartado anterior (6.9.1.1.). En las Figuras 6.9.1. y 6.9.2., se muestran a modo de comparación los resultados obtenidos empleando uno u otro coagulante en el proceso conjunto ozono/coagulación-floculación.

Si nos centramos en la eliminación de la DQO, podemos observar en ambas figuras, 6.9.1. y 6.9.2., que con el cloruro férrico se obtiene una reducción de DQO mayor (58% para la presión de ozono de 0,96 kPa y alrededor del 70% para las presiones de 3,34 y 4,97 kPa). Sin embargo, al emplear sulfato de aluminio como coagulante, las conversiones de DQO son del 47% para la presión de 0,96 kPa y alrededor del 60% para las presiones de ozono a la entrada del reactor de 3,34 y 4,97 kPa.

En cuanto a la influencia del tipo de coagulante en los otros dos parámetros estudiados, aromaticidad y compuestos fenólicos, para el experimento donde la presión parcial es mas baja hay diferencias en el empleo del coagulante ($X_A= 90\%$ y $X_{PT}= 92\%$ para el cloruro férrico; $X_A= 83\%$ y $X_{PT}= 89\%$ para el sulfato de aluminio), obteniéndose mejores resultados de eliminación de estos compuestos con el cloruro férrico. Cuando en la etapa de ozonización se utilizaron presiones de ozono mayores (3,34 y 4,97 kPa), los resultados de eliminación de aromaticidad y polifenoles, aunque son muy parecidos independientemente de que se emplee un coagulante u otro, siempre son superiores cuando el coagulante utilizado es cloruro férrico.

Con lo cual, y en vista de los resultados obtenidos se podría afirmar que en el tratamiento combinado ozono/coagulación-floculación, el empleo

de cloruro férrico como coagulante mejora los resultados de eliminación de materia orgánica.

Para estudiar la influencia del tipo de coagulante empleado en la sedimentabilidad del proceso, se representan los valores de SVI, V_s y % Sedimentado para las distintas presiones parciales en las Figuras 6.9.3. y 6.9.4. Se observa, que cuando se trabaja con la presión de ozono de 4,97 kPa, al emplear como coagulante sulfato de aluminio el valor obtenido de SVI es menor que cuando el coagulante empleado es cloruro férrico (aproximadamente en un 30%). En cuanto al % de Sedimentos resultó ser de un 6,7% utilizando sulfato de aluminio como coagulante, mientras que al emplear cloruro férrico se empeoró este parámetro (% Sedimentos= 10,4).

Sin embargo, la velocidad a la que sedimentan las especies presentes en disolución en el proceso de coagulación-floculación es mayor empleando cloruro férrico como coagulante ($V_s= 71,1$ cm/min), que empleando sulfato de aluminio ($V_s= 46,4$ cm/min). Esto puede ser debido, a la presencia de un menor número de flóculos en el proceso de coagulación-floculación empleando sulfato de aluminio, lo que conlleva una sedimentación más lenta y un menor volumen de lodos y sedimentos. Esta menor presencia de flóculos en la secuencia que utiliza sulfato aluminio, justifica los peores resultados de eliminación de materia orgánica.

Estos resultados se pueden extrapolar para los otros valores de presiones parciales ensayadas (3,34 y 0,96 kPa), donde los resultados de sedimentabilidad obtenidos con el sulfato de aluminio son ligeramente mejores y peores con respecto a la velocidad de sedimentación.

6.10. COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN/OZONO.

En este apartado, en una etapa previa, el agua de cocido del corcho fue sometida a un proceso de coagulación-floculación. Este tratamiento condujo a un agua residual cuya composición se recoge en las Tablas 5.10.2. y 5.10.3. del Capítulo de Resultados. Dicha agua fue empleada en la posterior etapa de oxidación con ozono

En este tratamiento con ozono se modificó la presión parcial de ozono, el pH, la temperatura y la concentración de peróxido de hidrógeno, mostrándose los resultados en las Tablas 5.10.5. a 5.10.15. del Capítulo de Resultados. A continuación, se analiza la influencia de las variables más significativas en la evolución a lo largo de los experimentos de los parámetros estudiados (DQO, aromaticidad y polifenoles totales) y se desarrolla el estudio cinético correspondiente, determinando previamente el consumo de ozono en la eliminación de la materia orgánica representada como DQO y, a continuación, calculando la constante cinética del proceso respecto de dicho parámetro.

6.10.1. PARÁMETROS OBJETO DE ESTUDIO Y VARIABLES OPERATIVAS.

En todos los experimentos, se ha seguido la evolución de la materia orgánica medida como DQO, aromaticidad y contenido en polifenoles totales, así como la presión parcial de ozono a la salida del reactor. Los resultados obtenidos en estas experiencias se detallaron en las Tablas 5.10.5. a 5.10.15. del Capítulo de Resultados.

6.10.1.1. Influencia de la presión parcial de ozono en la fase gas.

Se realizaron cuatro experimentos de ozonización del agua residual pretratada derivada de la industria del corcho, variando la presión parcial de ozono en la corriente de entrada al reactor en los siguientes valores 0,01, 0,08, 0,23 y 0,96 kPa; y manteniendo constantes el resto de las variables en los siguientes valores:

- pH: 6
- Temperatura (°C): 20
- Concentración de peróxido de hidrógeno (mol/L): 0

Los resultados obtenidos se mostraron en las Tablas 5.10.5. a 5.10.8. del Capítulo de Resultados. En las Figuras 6.10.1., 6.10.2., y 6.10.3. se muestran las evoluciones de las distintas conversiones alcanzadas para la DQO (X_{DQO}), aromaticidad (X_A) y polifenoles totales (X_{PT}) frente al tiempo.

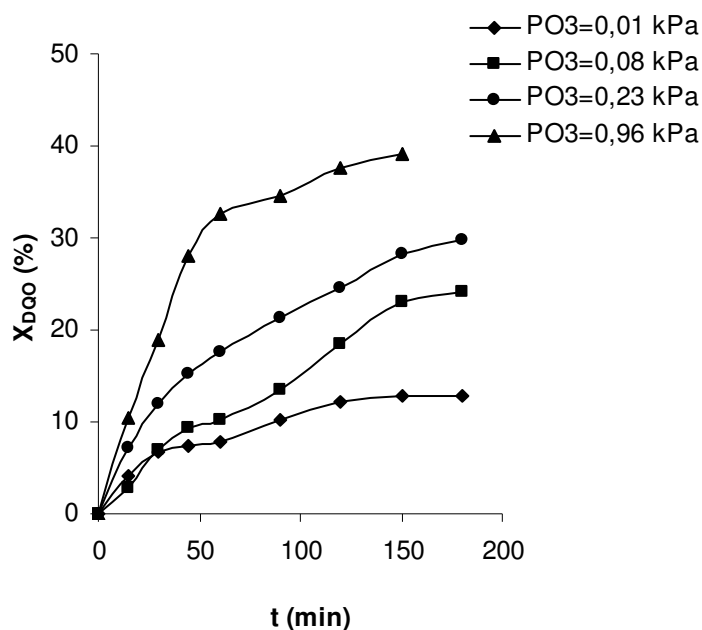


Figura 6.10.1. Evolución de la conversión de la DQO con la presión parcial de ozono en la corriente de entrada. Coagulación (hierro)-floculación/Ozono (CFF-O-1 a CFF-O-4).

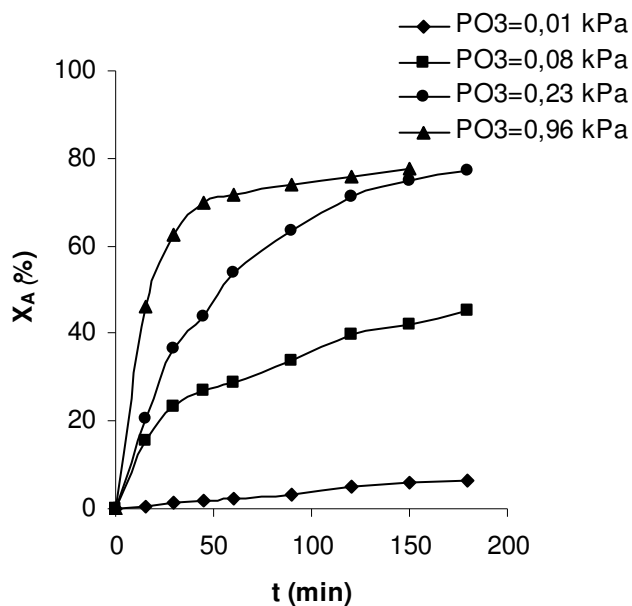


Figura 6.10.2. Evolución de la conversión de la aromaticidad con la presión parcial de ozono en la corriente de entrada. Coagulación (hierro)-floculación/Ozono (CFF-O-1 a CFF-O-4).

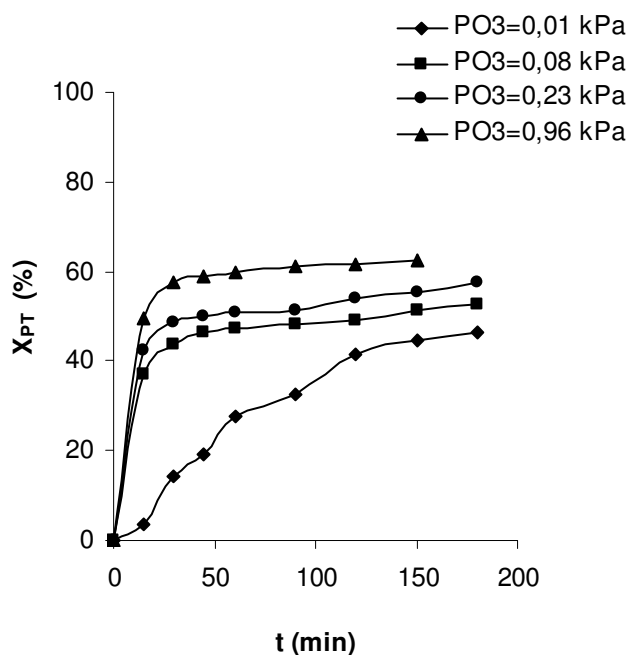


Figura 6.10.3. Evolución de la conversión de los polifenoles totales con la presión parcial de ozono en la corriente de entrada. Coagulación (hierro)-floculación/Ozono (CFF-O-1 a CFF-O-4).

Así mismo, en la Figura 6.10.4., se muestra la evolución de la presión parcial de ozono a la salida del reactor a lo largo del tiempo.

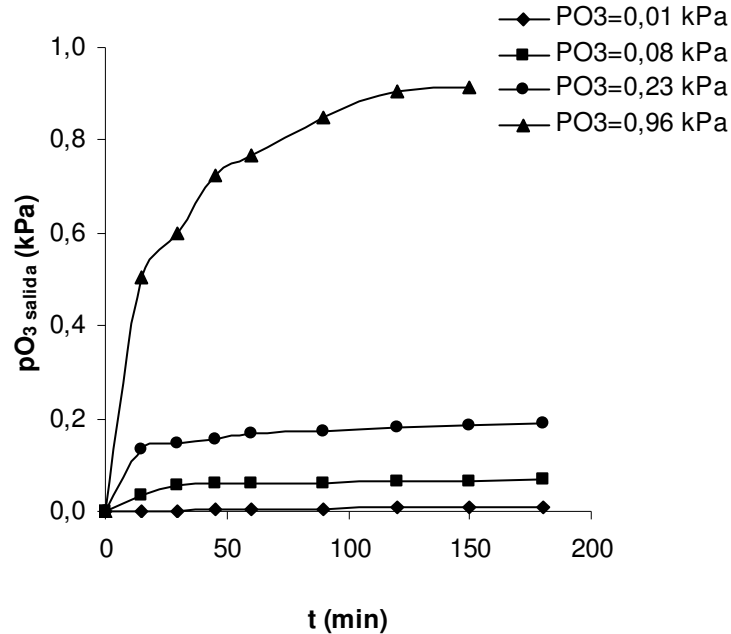


Figura 6.10.4. Evolución de la presión parcial de ozono a la salida del reactor con el tiempo. Coagulación (hierro)-floculación/Ozono (CFF-O-1 a CFF-O-4).

De forma resumida, la Tabla 6.10.1. recoge los valores iniciales de DQO, aromaticidad y polifenoles totales, así como las conversiones alcanzadas en estos parámetros, expresadas en porcentajes, en cada una de las experiencias.

Tabla 6.10.1. Evolución de la carga orgánica en los experimentos realizados para diferentes presiones parciales de ozono en fase gas.

	pH = 6		T = 20°C		[H ₂ O ₂] _o = 0 mol/L		
Experimento	PO_{3e}	DQO_o	X_{DQO}	PT_o	X_{PT}	A_o	X_A
CFF-O-1	0,01	1178	13	69,8	46	1094	6
CFF-O-2	0,08	1044	24	64,9	53	919	45
CFF-O-3	0,23	1540	30	54,1	58	1102	77
CFF-O-4	0,96	978	39	64,9	62	1127	78
	kPa	mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%

Como era de esperar, un aumento en la concentración de ozono en la corriente de entrada, conlleva una mayor degradación de la materia orgánica del agua, de los compuestos aromáticos y polifenólicos. La DQO a lo largo de las cuatro reacciones sufre una disminución progresiva con el tiempo de reacción, mientras que el resto de parámetros medidos, aromaticidad y polifenoles totales, tienen una disminución muy acusada en los instantes iniciales, para luego ir disminuyendo más lentamente y llegar a un valor prácticamente constante.

El experimento que utiliza una mayor cantidad de ozono en el gas de reacción (CFF-O-4), es el más adecuado para conseguir mayor eliminación de materia orgánica, sin embargo, acarrea un mayor coste en lo que respecta a la producción de ozono. Si se pretende utilizar la ozonización como un pretratamiento para eliminar ciertas sustancias presentes en el agua, los experimentos CFF-O-1 y CFF-O-2 al tener un flujo de ozono menor, serán más rentables para conseguir este objetivo.

6.10.1.2. Influencia del pH.

Se realizaron cuatro experimentos de ozonización variando el pH del agua residual en un rango de 4 a 10, y manteniendo fijas el resto de variables, en los siguientes valores:

- PO_{3e} (kPa): 0,96
- Temperatura ($^{\circ}C$): 20
- Concentración de peróxido de hidrógeno (mol/L): 0

Los resultados obtenidos se mostraron en las Tablas 5.10.9. a 5.10.11. del Capítulo de Resultados. En las Figuras 6.10.5. a 6.10.7. se muestra la evolución de las distintas reducciones alcanzadas para la DQO (X_{DQO}), aromaticidad (X_A) y polifenoles totales (X_{PT}) frente al tiempo (t).

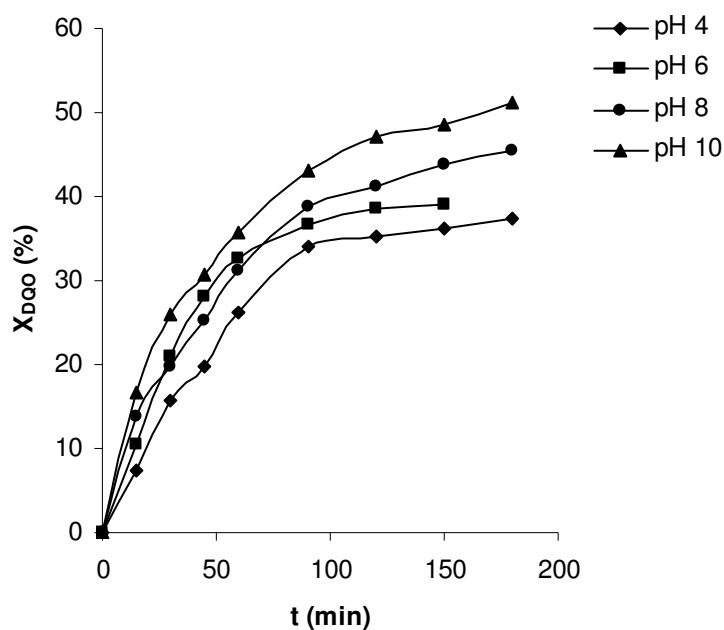


Figura 6.10.5. Evolución de la conversión de la DQO con el pH. Coagulación (hierro)-floculación/Ozono (CFF-O-4 a CFF-O-7).

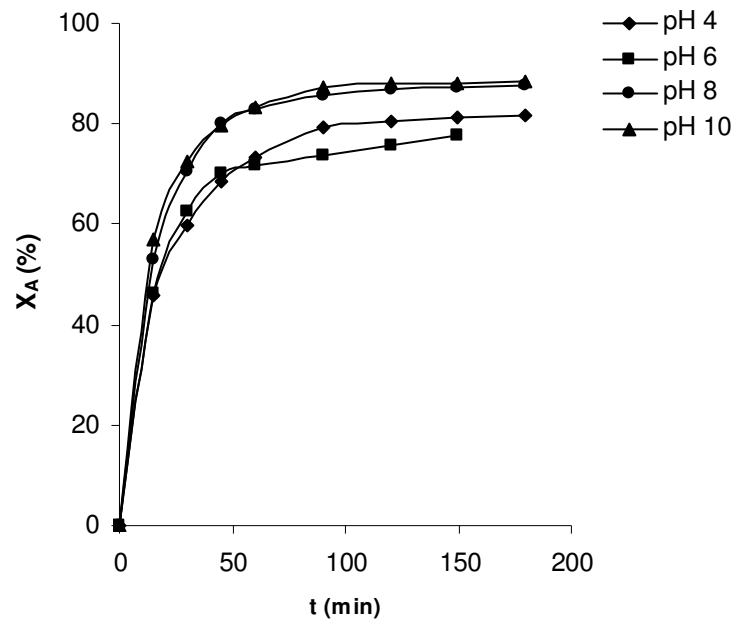


Figura 6.10.6. Evolución de la conversión de la aromaticidad con el pH. Coagulación (hierro)-floculación/Ozono (CFF-O-4 a CFF-O-7).

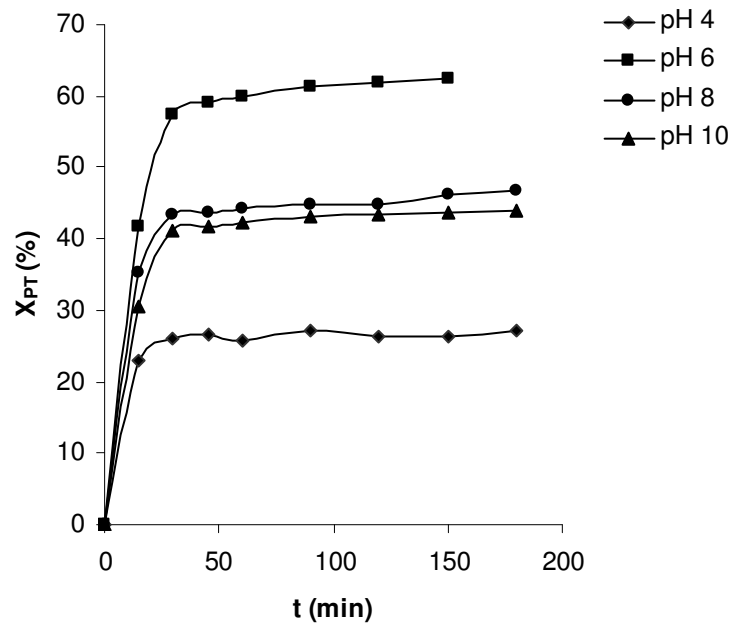


Figura 6.10.7. Evolución de la conversión de los polifenoles con el pH. Coagulación (hierro)-floculación/Ozono (CFF-O-4 a CFF-O-7).

Asimismo, la Tabla 6.10.2. recoge los valores iniciales de DQO, aromaticidad y polifenoles totales, así como las conversiones alcanzadas en estos parámetros, para la serie de experimentos en la que se modificó el pH

Tabla 6.10.2. Evolución de la carga orgánica en los experimentos realizados para diferentes pH.

Experimento	PO _{3e} : 0,96 kPa		T = 20°C		[H ₂ O ₂] _o = 0 mol/L		
	pH	DQO _o	X _{DQO}	PT _o	X _{PT}	A _o	X _A
CFF-O-5	4	1053	37	49,7	27	850	81
CFF-O-4	6	978	39	64,9	62	1127	78
CFF-O-6	8	1169	45	67,1	47	1065	88
CFF-O-7	10	1070	51	54,3	44	1049	89
		mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%

En la Figura 6.10.5. se puede observar, que para un mismo tiempo, esta variable ejerce un efecto positivo sobre la reducción de DQO. En este caso el aumento de conversión es atribuible a la mayor presencia de radicales libres en el medio de reacción a medida que aumenta el pH. Como es ampliamente conocido, estos radicales libres, formados en la descomposición de ozono, que se ve favorecida a pH altos (Gurol y Singer, 1982; Sotelo y col., 1987), son radicales muy reactivos e incrementan notablemente la velocidad de descomposición de compuestos orgánicos (Glaze y col., 1982). Respecto a los polifenoles totales, en la Figura 6.10.7., se observa un óptimo para el pH 6.

6.10.1.3. Influencia de la temperatura.

Se realizaron tres experimentos de ozonización variando la temperatura del agua residual en un rango de 20 a 40°C, y manteniendo fijas el resto de variables, en los siguientes valores:

- PO_{3e} (kPa): 0,96
- pH: 6
- Concentración de peróxido de hidrógeno (mol/L): 0

En las Figuras 6.10.8. a 6.10.10., se muestran la evolución de las distintas conversiones alcanzadas para la DQO, aromaticidad y polifenoles totales frente al tiempo. Los resultados obtenidos se mostraron en las Tablas 5.10.12. y 5.10.13. del Capítulo de Resultados.

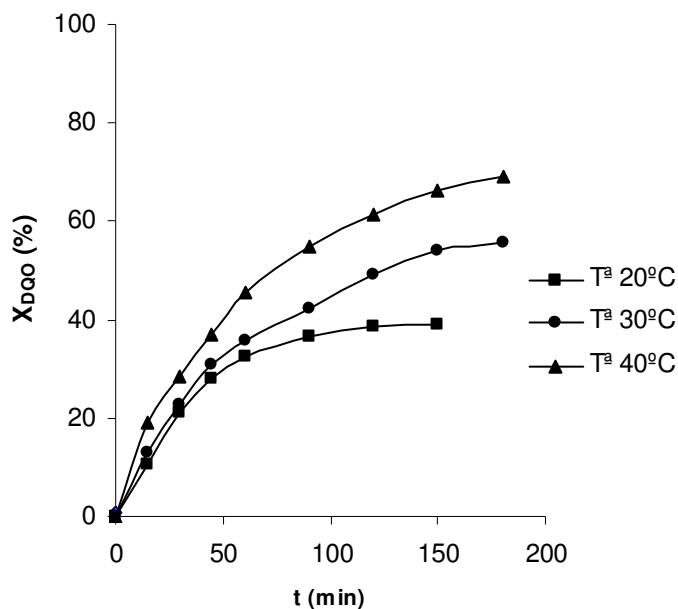


Figura 6.10.8. Evolución de la conversión de la DQO con la temperatura. Coagulación (hierro)-floculación/Ozono (CFF-O-4, CFF-O-8 y CFF-O-9).

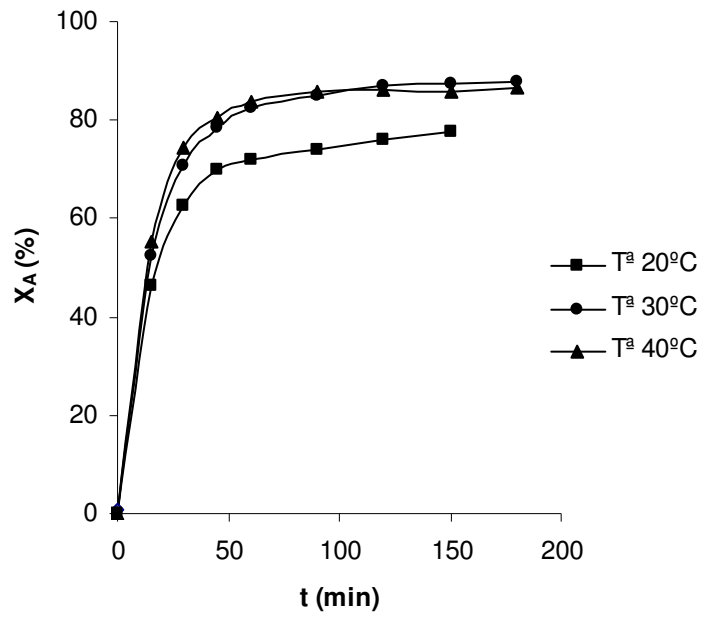


Figura 6.10.9. Evolución de la aromaticidad con la temperatura. Coagulación (hierro)-floculación/Ozono (CFF-O-4, CFF-O-8 y CFF-O-9).

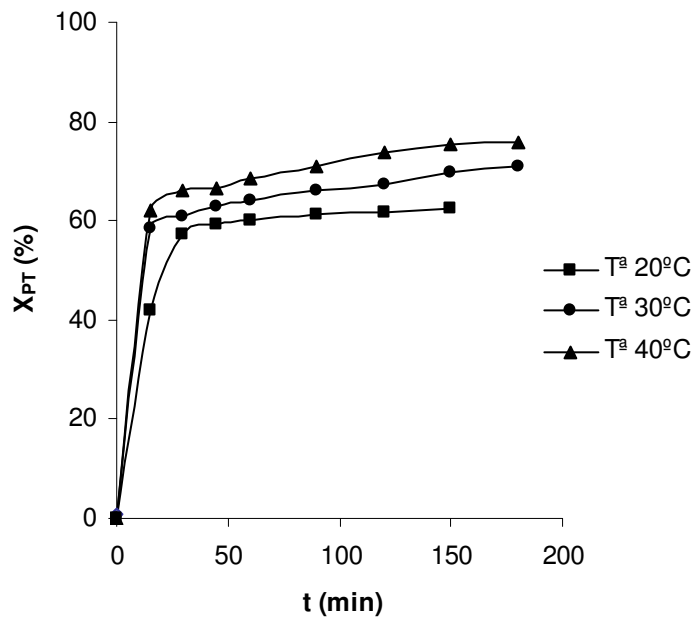


Figura 6.10.10. Evolución de los polifenoles con la temperatura. Coagulación (hierro)-floculación/Ozono (CFF-O-4, CFF-O-8 y CFF-O-9).

Asimismo, la Tabla 6.10.3. recoge los valores iniciales de DQO, aromaticidad y polifenoles totales, así como las conversiones alcanzadas en estos parámetros, para la serie de experimentos modificando la temperatura.

Tabla 6.10.3. Evolución de la carga orgánica en los experimentos realizados para diferentes temperaturas.

Experimento	PO _{3e} = 0,96 kPa		pH = 6		[H ₂ O ₂] _o = 0 mol/L		
	T	DQO _o	X _{DQO}	PT _o	X _{PT}	A _o	X _A
CFF-O-4	20	978	39	64,9	62	1127	78
CFF-O-8	30	1053	56	69,8	71	1054	87
CFF-O-9	40	1075	69	60,7	76	1021	88
	°C	mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%

Como puede apreciarse, esta variable ejerce un efecto positivo sobre la reducción tanto de la DQO como de los compuestos aromáticos y fenólicos. El experimento llevado a cabo a mayor temperatura (40°C) conlleva mayor reducción de DQO y polifenoles, debido a que la cinética de la reacción es mayor que a baja temperatura (20°C).

Por este motivo, se determinó continuar la experimentación de ozonización con la máxima temperatura probada.

6.10.1.4. Influencia de la adición de peróxido de hidrógeno.

Se realizaron dos experimentos de ozonización variando la concentración de peróxido de hidrógeno adicionada en 0,01 y 0,10 mol/L, y manteniendo fijas el resto de variables, en los siguientes valores:

- PO_{3e} (kPa): 0,96
- pH: 6

- Temperatura (°C): 40

Los resultados obtenidos se mostraron en las Tablas 5.10.14. y 5.10.15. del Capítulo de Resultados. En las Figuras 6.10.11. a 6.10.13., se muestran la evolución de las distintas reducciones alcanzadas para la DQO, aromaticidad y polifenoles totales frente al tiempo.

Asimismo, la Tabla 6.10.4. recoge los valores iniciales de DQO, aromaticidad y polifenoles totales, así como las conversiones alcanzadas en estos parámetros, para la serie de experimentos en la que se modificó la concentración de peróxido de hidrógeno adicionada.

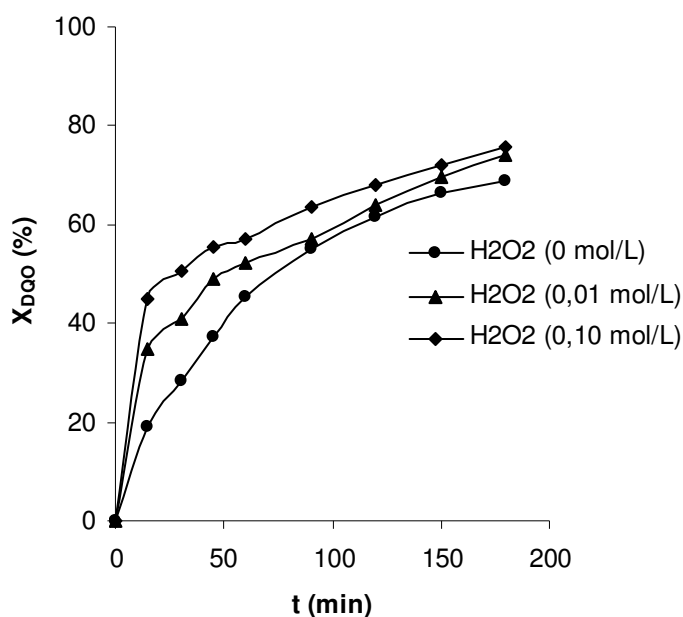


Figura 6.10.11. Evolución de la conversión de la DQO con el tiempo. Coagulación (hierro)-floculación/Ozono (CFF-O-9 a CFF-O-11).

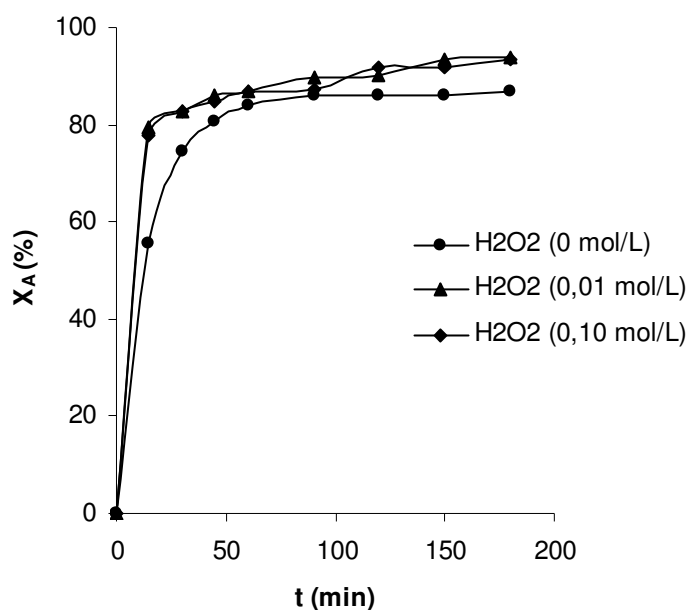


Figura 6.10.12. Evolución de la conversión de la aromaticidad con el tiempo. Coagulación (hierro)-floculación/Ozono (CFF-O-9 a CFF-O-11).

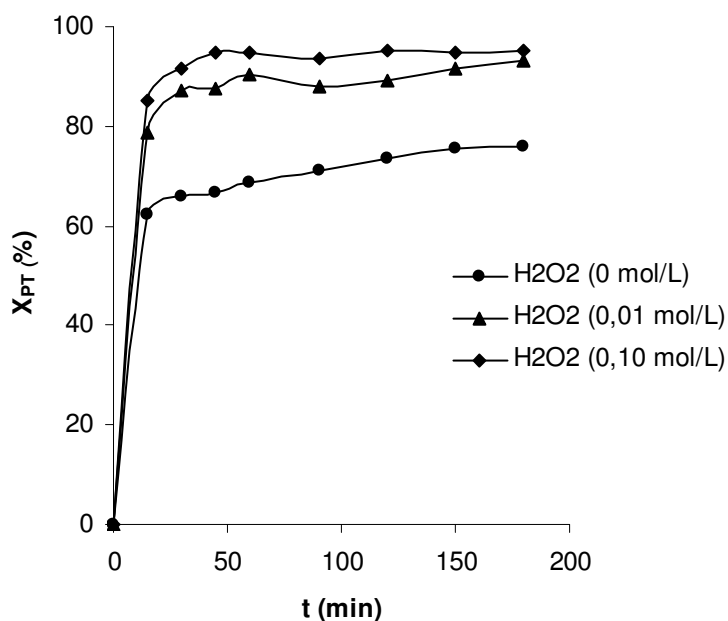


Figura 6.10.13. Evolución de la conversión de los polifenoles totales con el tiempo. Coagulación (hierro)-floculación/Ozono (CFF-O-9 a CFF-O-11).

Tabla 6.10.4. Evolución de la carga orgánica en los experimentos realizados para concentraciones de peróxido de hidrógeno adicionadas.

	PO _{3e} = 0,96 kPa		T = 40°C			pH = 6	
Experimento	[H₂O₂]_o	DQO_o	X_{DQO}	PT_o	X_{PT}	A_o	X_A
CFF-O-9	0	1075	69	60,7	76	1021	88
CFF-O-10	0,01	1056	74	64,1	93	1284	94
CFF-O-11	0,10	1088	76	66,7	95	967	94
	mol/L	mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%

En las Figuras 6.10.11., 6.10.12. y 6.10.13. se observa que al utilizar peróxido de hidrógeno en los ensayos se favorece la eliminación de DQO, y sobre todo de compuestos aromáticos y polifenólicos, donde se alcanzan reducciones cercanas al 95%. Esta adición de peróxido de hidrógeno, al generar más radicales hidroxilo, favorece la eliminación de materia orgánica.

Por lo tanto, se puede concluir que con una concentración de peróxido de hidrógeno de solamente 0,01 M, se consiguen buenos resultados de depuración para este tipo de agua, no necesitando emplear dosis más elevadas de este reactivo, pues conlleva un mayor coste de operación y no supone una mejora significativa.

6.10.2. DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE ESTEQUIOMÉTRICO.

Como ya se comentó en el apartado 6.8.2., es imprescindible conocer la cantidad de ozono que consume un agua residual, para llevar a cabo un cierto nivel de depuración, a la hora de diseñar el reactor. La relación entre la cantidad de materia orgánica (medida como DQO) y la cantidad de ozono

consumido quedó definida como coeficiente estequiométrico, b , en las ecuaciones (6.8.1.) y (6.8.2.).

A continuación, para cada experimento se ha efectuado la representación de la cantidad de materia orgánica degradada, medida como DQO, frente a la cantidad de ozono consumido. Un ajuste por mínimos cuadrados de los puntos experimentales permitió determinar el coeficiente estequiométrico, b , respecto de la DQO para cada experimento. A modo de ejemplo, en la Figura 6.10.14., se representan los datos experimentales referidos a los ensayos en los que se modificó la presión parcial de ozono alimentada al reactor, observándose que los puntos se sitúan, en cada ensayo, sobre líneas rectas de ordenada en el origen prácticamente nula.

El ajuste por regresión lineal de los datos experimentales correspondientes a los ensayos en los que se modificó la presión parcial de ozono, condujo a los valores del coeficiente estequiométrico, b , que se recogen en la Tabla 6.10.5.

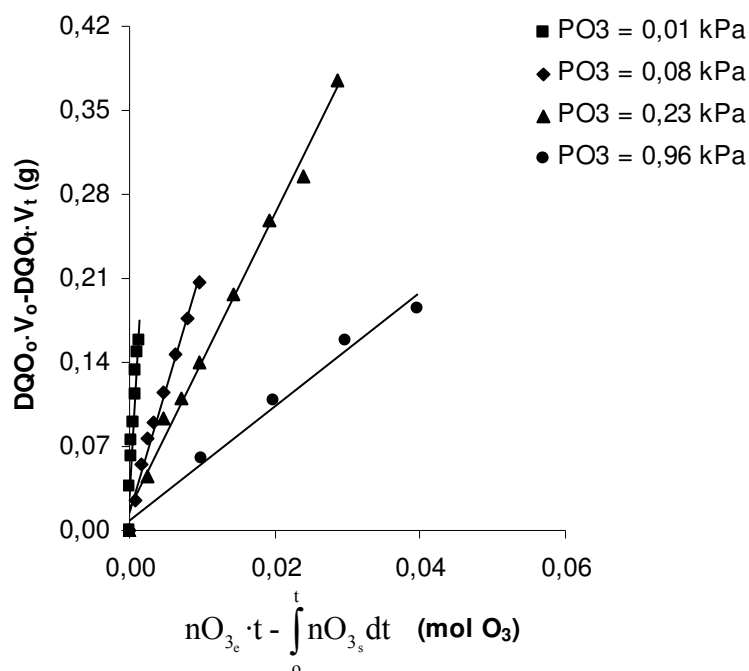


Figura 6.10.14. Determinación del coeficiente estequiométrico para la serie experimental en la que se modifica la presión parcial de ozono. Coagulación (hierro)-floculación/Ozono (CFF-O-1 a CFF-O-4).

Tabla 6.10.5. Valores del coeficiente estequiométrico para la serie en la que se modifica la presión parcial de ozono (pH= 6, Tª= 20°C y [H₂O₂]ₒ= 0 mol/L).

Experimento	PO _{3e}	b	R ²
CFF-O-1	0,01	104,2	0,923
CFF-O-2	0,08	20,5	0,983
CFF-O-3	0,23	12,3	0,992
CFF-O-4	0,96	1,93	0,876
	kPa	g/mol O₃	

En la Figura 6.10.14. se observa como a medida que aumenta la presión parcial de ozono alimentada al reactor, el valor del coeficiente estequiométrico va decreciendo, lo cual puede ser debido a la gran variedad

de reacciones radicalarias que compiten con la de degradación de la materia orgánica presente en este agua residual.

En la Figura 6.10.15. y en la Tabla 6.10.6. se recogen los resultados obtenidos para la serie experimental en la que se modificó el pH en los valores 4, 6, 8 y 10.

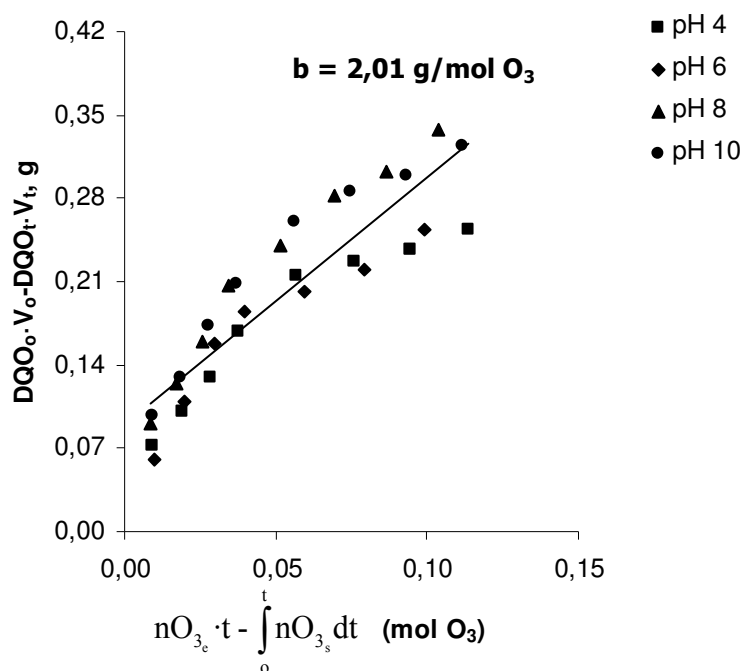


Figura 6.10.15. Determinación del coeficiente estequiométrico para la serie experimental en la que se modifica el pH. Coagulación (hierro)-floculación/Ozono (CFF-O-4 a CFF-O-7).

Tabla 6.10.6. Valores de coeficientes estequiométricos para la serie experimental en la que se modifica el pH ($T^a = 20^\circ\text{C}$, $\text{PO}_{3e} = 0,96 \text{ kPa}$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0 \text{ mol/L}$).

Experimento	pH	b	R ²
CFF-O-5	4	1,72	0,897
CFF-O-4	6	1,93	0,876
CFF-O-6	8	2,52	0,959
CFF-O-7	10	2,17	0,923
g/mol O₃			

Según se observa en la Figura 6.10.15., en los cuatro ensayos realizados a distintos valores de pH, el valor del coeficiente estequiométrico está en torno a 2 g/mol O₃. Desde el punto de vista estequiométrico, la influencia del pH es mínima. Se puede afirmar, en vista de los resultados de reducción de materia orgánica obtenidos, que el proceso es ligeramente más eficaz a pHs altos, donde se consiguen mayores reducción de DQO, aromaticidad y polifenoles totales.

Se estudia la estequiometría en la serie experimental en la que se modifica la temperatura, con objeto de ver la influencia de la misma. Los resultados obtenidos se representan en la Figura 6.10.16., mientras que los valores del coeficiente estequiométrico se muestran en la Tabla 6.10.7.

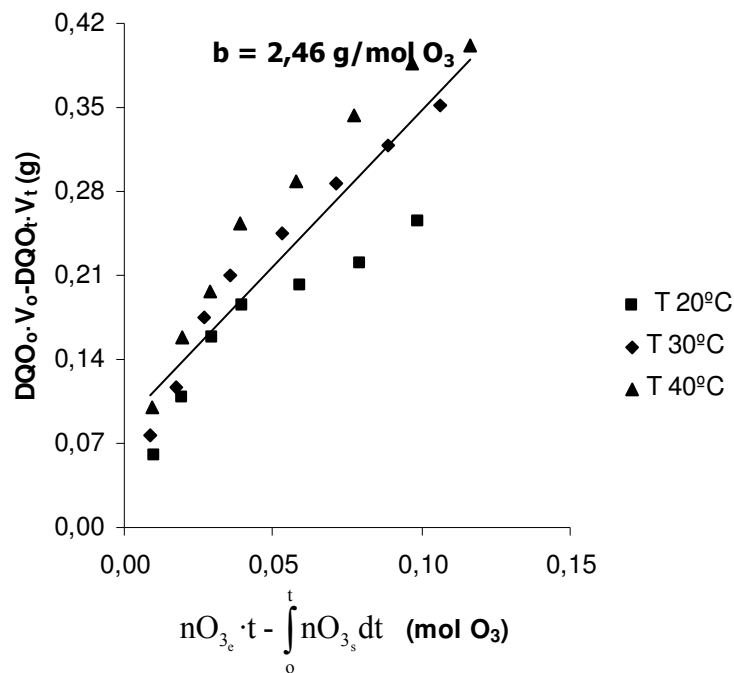


Figura 6.10.16. Determinación del coeficiente estequiométrico para la serie experimental en la que se modifica la temperatura. Coagulación (hierro)-floculación/Ozono (CFF-O-4, CFF-O-8 y CFF-O-9).

En vista de los resultados obtenidos, veáse Tabla 6.10.7., se puede decir que el rango de temperatura situado entre 30 y 40°C es el más interesante, pues se favorece una mayor eliminación de DQO con un menor consumo de ozono.

Tabla 6.10.7. Valores de coeficientes estequiométricos para la serie experimental en la que se modifica la temperatura (pH= 6, $PO_{3e} = 0,96$ kPa y $[H_2O_2]_0 = 0$ mol/L).

Experimento	T	b	R ²
CFF-O-4	20	1,93	0,876
CFF-O-8	30	2,68	0,950
CFF-O-9	40	2,77	0,949
	°C	g/mol O_3	

Por último, se estudia la influencia de añadir distintas concentraciones de peróxido de hidrógeno en la estequiometría de la reacción. Se realiza el estudio en tres experimentos: sin añadir peróxido de hidrógeno, con una concentración de peróxido de hidrógeno de 0,01 mol/L y con una concentración de peróxido de hidrógeno de 0,1 mol/L. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6.10.17. y en la Tabla 6.10.8.

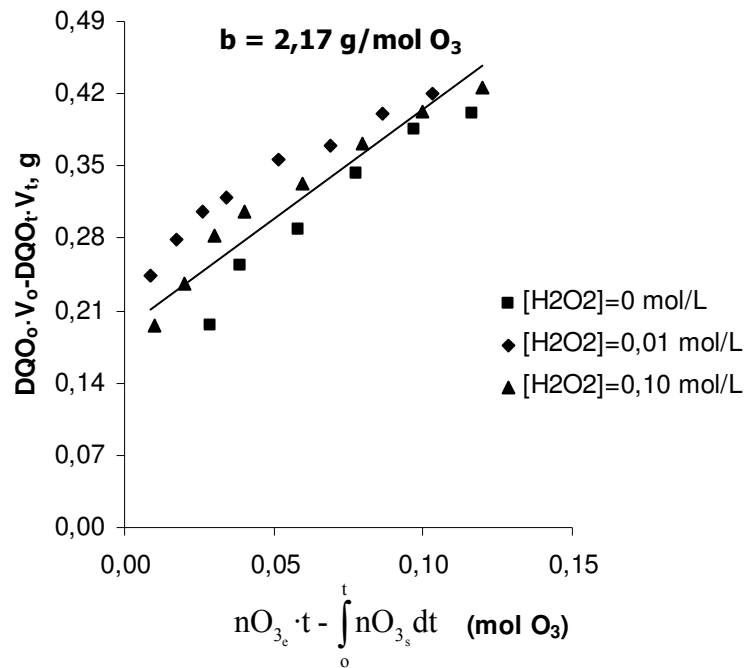


Figura 6.10.17. Determinación del coeficiente estequiométrico para la serie experimental en la que se modifica la concentración de peróxido de hidrógeno. Coagulación (hierro)-floculación/Ozono (CFF-O-9 a CFF-O-11).

Tabla 6.10.8. Valores de coeficientes estequiométricos para la serie en la que se modifica la concentración de peróxido de hidrógeno (pH= 6, $PO_{3e} = 0,96$ kPa y $T^a = 40^{\circ}C$.

Experimento	$[H_2O_2]_o$	b	R^2
CFF-O-9	0	2,77	0,949
CFF-O-10	0,01	1,75	0,961
CFF-O-11	0,10	1,98	0,953
	mol/L	g/mol O_3	

Como se observa en la Figura 6.10.17., el coeficiente estequiométrico para los tres experimentos está en torno al 2,17 g/mol O_3 , no influyendo de manera considerable la adición de peróxido de hidrógeno.

6.10.3. ESTUDIO CINÉTICO.

Como ya se comentó en el apartado 6.8.3., resulta prácticamente imposible realizar un estudio riguroso y exhaustivo de las reacciones individuales que tienen lugar durante el proceso de oxidación química mediante ozono, principalmente por dos razones:

- la variada composición inicial de las aguas residuales procedentes de la industria del corcho,
- la complejidad de las sustancias químicas formadas como compuestos intermedios en el proceso de ozonización.

Siguiendo el mismo procedimiento comentado en el apartado 6.8.3., donde en función de un parámetro global como la DQO, se realiza un estudio cinético para obtener las constantes cinéticas aparentes. Suponiendo que la reacción es de pseudo primer orden respecto a la concentración de materia orgánica (medida como DQO), se puede describir

la velocidad de disminución de la DQO mediante la ecuación (6.8.4.), que una vez integrada conduce a la ecuación (6.8.5.).

$$\text{Ln}\left(\frac{\text{DQO}_0}{\text{DQO}_t}\right) = k'_{\text{DQO}} \cdot t \quad (6.8.5.)$$

En las Figuras 6.10.18. a 6.10.21. se muestra la representación gráfica de la ecuación (6.8.3.) para las series experimentales donde se varía la presión parcial de ozono, el pH, la temperatura y concentración de peróxido de hidrógeno.

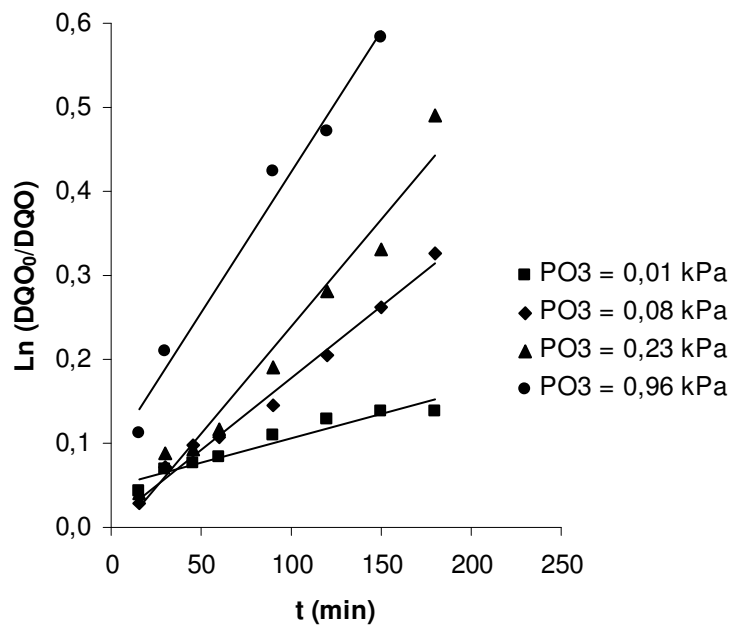


Figura 6.10.18. Determinación de las constantes cinéticas aparentes k'_{DQO} para la serie en la que se modifica la presión parcial de ozono a la entrada del reactor. Coagulación (hierro)-floculación/Ozono (CFF-O-1 a CFF-O-4).

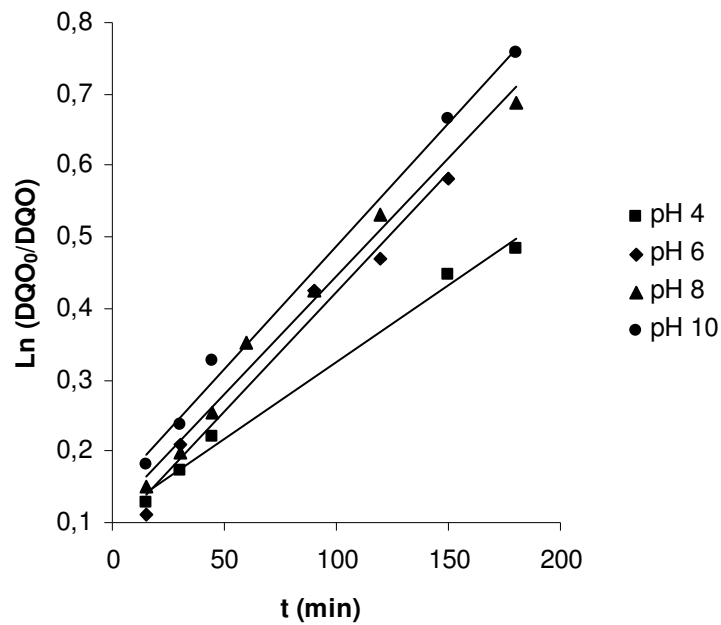


Figura 6.10.19. Determinación de las constantes cinéticas aparentes k'_{DQO} para la serie en la que se modifica el pH. Coagulación (hierro)-floculación/Ozono (CFF-O-4 a CFF-O-7).

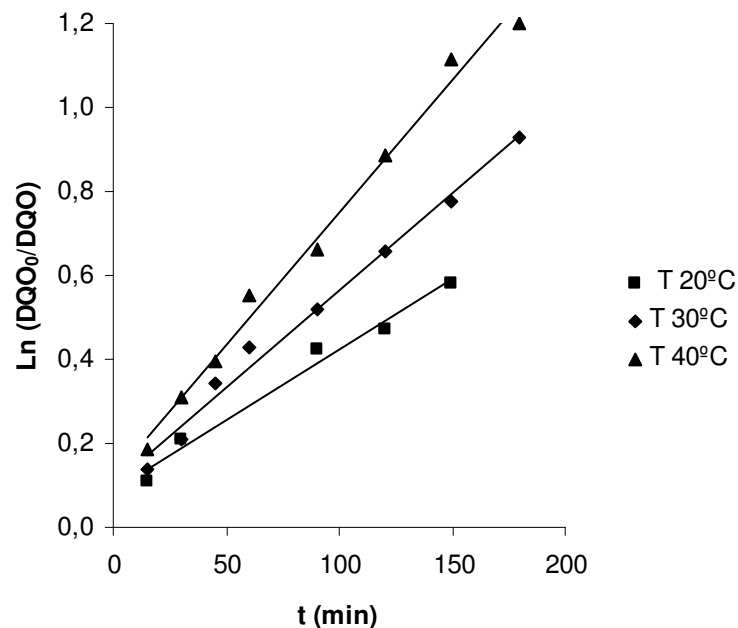


Figura 6.10.20. Determinación de las constantes cinéticas aparentes k'_{DQO} para los experimentos en los que se modifica la temperatura. Coagulación (hierro)-floculación/Ozono (CFF-O-4, CFF-O-8 y CFF-O-9).

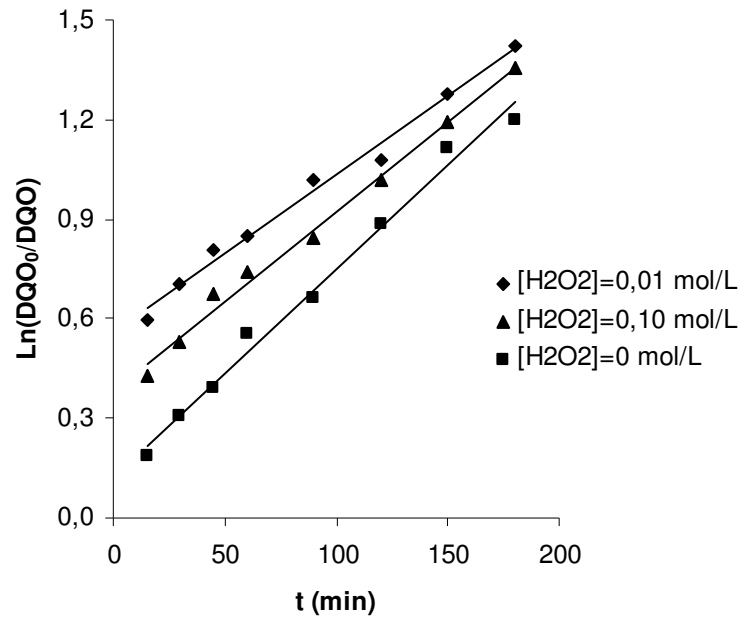


Figura 6.10.21. Determinación de las constantes cinéticas aparentes k'_{DQO} para los experimentos en los que se modifica la concentración de peróxido añadida. Coagulación (hierro)-floculación/Ozono (CFF-O-9 a CFF-O-11).

En las figuras anteriores, puede observarse un satisfactorio agrupamiento de puntos alrededor de líneas rectas, confirmando así la validez de la ecuación cinética inicialmente supuesta. En la Tabla 6.10.9. se muestran los valores de las constantes cinéticas aparentes para los diferentes experimentos realizados. Al igual que en el apartado 6.8.3., se ha considerado que la solubilidad del ozono en agua a la entrada se mantiene constante, tomándose un valor medio en cada caso debido a la pequeña variación que sufre la presión parcial de ozono. Esta solubilidad se determinó de la misma forma que se expresó en el apartado 6.8.3.

Tabla 6.10.9. Constantes cinéticas de los experimentos de ozonización.

Expto.	PO _{3e} (kPa)	pH	T (°C)	[H ₂ O ₂] _o (mol/L)	C _{O₃} * · 10 ⁵ (mol/L)	k' _{DQO} · 10 ³ (min ⁻¹)
CFF-O-1	0,01	6	20	0	0,10	0,57
CFF-O-2	0,08	6	20	0	0,70	1,70
CFF-O-3	0,23	6	20	0	2,15	2,54
CFF-O-4	0,96	6	20	0	8,86	6,44
CFF-O-5	0,96	4	20	0	9,09	2,20
CFF-O-6	0,96	8	20	0	7,34	3,21
CFF-O-7	0,96	10	20	0	7,48	3,50
CFF-O-8	0,96	6	30	0	6,48	4,62
CFF-O-9	0,96	6	40	0	5,85	6,28
CFF-O-10	0,96	6	40	0,01	5,20	4,74
CFF-O-11	0,96	6	40	0,10	6,02	5,42

Esta constante cinética aparente k'_{DQO} engloba a la concentración de ozono disuelto en la fase acuosa, en equilibrio con el gas, por lo que será igual al producto de la constante de ozonización (k_{DQO}) por la solubilidad de ozono en agua ($C_{O_3}^*$) elevado al orden de reacción (n).

$$k'_{DQO} = k_{DQO} \cdot C_{O_3}^{*n} \quad (6.8.6.)$$

Linealizando esta expresión, se obtiene la ecuación de una línea recta, cuya pendiente es el orden de reacción, n , y cuya ordenada en el origen es $\ln k_{DQO}$. La ecuación de la recta mostrada en la Figura 6.10.22. permite obtener los valores de los parámetros mencionados.

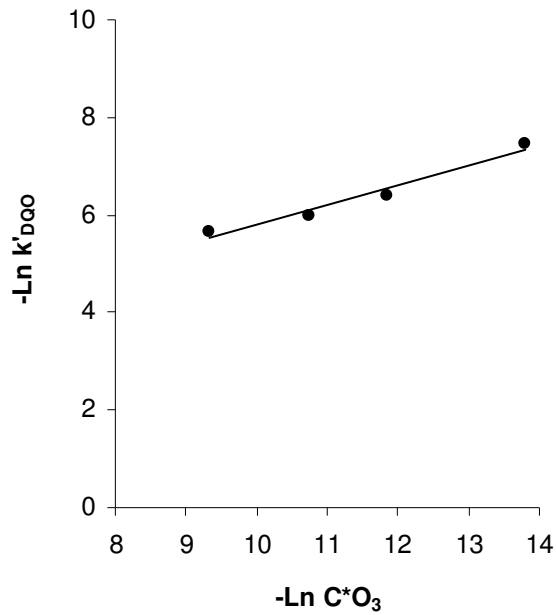


Figura 6.10.22. Determinación de la constante k_{DQO} y del orden de reacción, n .

De esta forma se obtiene $n = 0,41$. De acuerdo con este valor, se ha aproximado el orden de reacción respecto al ozono a 0,5. En la Tabla 6.10.10. se muestran los valores calculados de k_{DQO} , deducidos de la ecuación (6.8.6.), considerando un orden respecto al ozono de 0,5.

Tabla 6.10.10. Valores de k_{DQO} de los experimentos de ozonización.

Expto.	PO_{3e} (kPa)	pH	T (°C)	$[H_2O_2]_o$ (mol/L)	k_{DQO} (L/mol.min) ^{0.5}
CFF-O-1	0,01	6	20	0	0,57
CFF-O-2	0,08	6	20	0	0,64
CFF-O-3	0,23	6	20	0	0,55
CFF-O-4	0,96	6	20	0	0,37
CFF-O-5	0,96	4	20	0	0,23
CFF-O-6	0,96	8	20	0	0,35
CFF-O-7	0,96	10	20	0	0,39
CFF-O-8	0,96	6	30	0	0,55
CFF-O-9	0,96	6	40	0	0,84
CFF-O-10	0,96	6	40	0,01	0,63
CFF-O-11	0,96	6	40	0,10	0,73

A continuación se relaciona la constante k_{DQO} en función de la temperatura según una ecuación tipo Arrhenius:

$$k_{DQO} = k_o \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (6.10.1.)$$

El objetivo final de este estudio cinético será por lo tanto evaluar k_o y E_a . De acuerdo con la ecuación (6.10.1.), linealizando esta expresión, se obtiene la ecuación de una línea recta (6.10.2.), de cuya pendiente se obtiene la energía de activación, E_a , y de cuya ordenada en el origen se obtiene k_o .

$$\ln k_{DQO} = \ln k_o - (E_a/R) \cdot 1/T \quad (6.10.2.)$$

La ecuación de la recta mostrada en la Figura 6.10.23. permite obtener los valores de los parámetros mencionados.

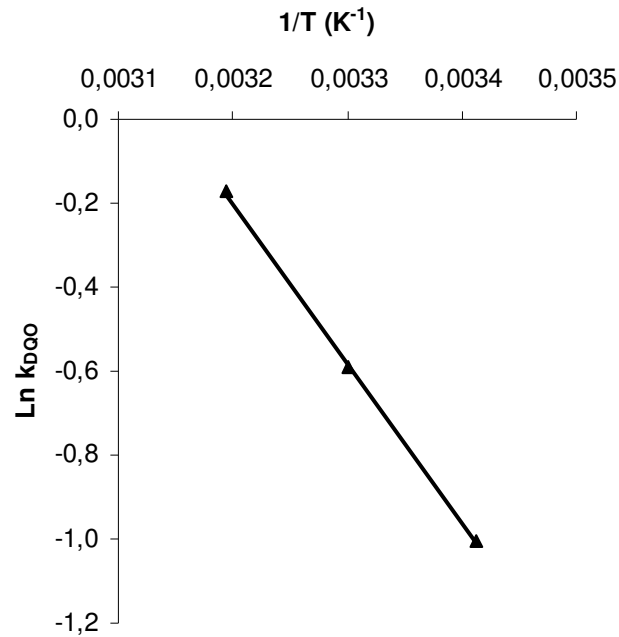


Figura 6.10.23. Determinación de la constante k_o y E_a .

Así de esta forma se obtienen los siguientes valores:

$$K_o = 1,65 \cdot 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{min})^{0,5}$$

$$E_a = 7,56 \text{ Kcal/mol}$$

Por último, con objeto de relacionar la constante cinética k_o con el pH, se ha propuesto una expresión empírica de tipo potencial:

$$k_{DQO} = k'_o \cdot [\text{OH}^-]^m \quad (6.10.3.)$$

Linealizando dicha ecuación se obtiene la ecuación (6.10.4.), donde al representar $\text{Ln } k_{DQO}$ frente $\text{Ln } [\text{OH}^-]$ se obtiene el coeficiente “m” y la constante k'_o de la pendiente y la ordenada en el origen, respectivamente.

$$\text{Ln } k_{DQO} = \text{Ln } k'_o + m \cdot \text{Ln } [\text{OH}^-] \quad (6.10.4.)$$

En la Figura 6.10.24. se muestra la representación de $\ln k_{DQO}$ frente al $\ln [OH^-]$ para determinar m y k'_o .

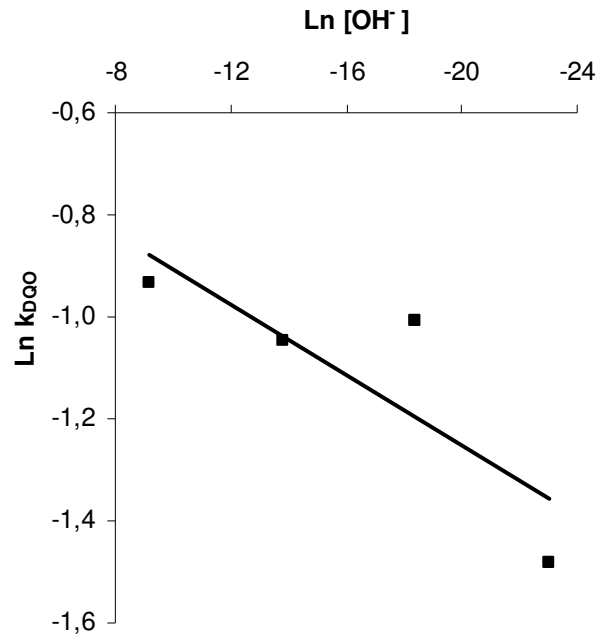


Figura 6.10.24. Determinación de la constante k'_o y m .

De la anterior figura se obtienen los siguientes valores:

$$k'_o = 0,57 \text{ (L/mol)}^{0,5-m} \cdot (1/\text{min})$$

$$m = 0,035$$

Respecto a la influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno sobre la constante cinética, se ha observado que dicha influencia es mínima.

6.11. COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN/CARBÓN ACTIVO.

6.11.1. PARÁMETROS OBJETO DE ESTUDIO Y VARIABLES OPERATIVAS.

Los parámetros objeto de estudio en los diferentes experimentos han sido la aromaticidad, polifenoles y DQO. Los resultados obtenidos para cada una de las experiencias realizadas se mostraron en el Capítulo 5. Las variables operativas modificadas en la realización de los experimentos de adsorción con carbón activo, han sido la masa de carbón activo, el pH, la temperatura y la velocidad de agitación. Así se establecerá la influencia que cada variable ejerce sobre los parámetros mencionados.

6.11.2. EXPERIMENTOS DE COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN.

Para observar el grado de depuración conseguido tras el tratamiento de coagulación-floculación, se realiza una caracterización del agua residual de partida. A continuación se llevó a cabo el ensayo de coagulación-floculación en condiciones óptimas de operación de coagulante y floculante, velocidad de agitación y tiempo de mezcla sobre el Agua IV.

Una caracterización final proporciona la reducción en los parámetros estudiados con respecto al agua residual inicial. A continuación, se muestran los valores obtenidos en la caracterización del agua inicial y una vez sometida al proceso combinado de coagulación-floculación:

Tabla 6.11.1. Características físico-químicas del agua residual de partida y la obtenida tras el proceso de coagulación-floculación.

PARÁMETRO	Agua residual original	Agua tratada después de C-F
DQO, mg/L	3242	1212
Aromaticidad, mg/L	8731	1288
Polifenoles, mg/L	567	67.6
DBO ₅ , mg/L	1376	682

Se observa una buena depuración del agua residual cuando es sometida al proceso previo de coagulación-floculación, pues como se observa en la Tabla 6.11.1. hay una clara reducción de los valores en todos los parámetros estudiados, alcanzándose unas conversiones del 62,6% para la DQO, 85,3% para la aromaticidad, 88,1% para los polifenoles totales y 50,4% para la DBO₅.

6.11.3. EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN MEDIANTE CARBÓN ACTIVO.

Como ya se comentó en el Capítulo de Resultados, tras el tratamiento de coagulación-floculación, y una vez que se ha filtrado el agua, se procedió a la realización de los experimentos de adsorción con carbón activo. Estos experimentos se dividen en dos apartados: aquellos realizados en un baño termostático con agitación, con control de la temperatura y velocidad de agitación (equilibrio), y experimentos llevados a cabo en un tanque agitado (cinética). Vamos a ver cada serie experimental analizando la evolución de la DQO, aromaticidad y polifenoles totales.

6.11.3.1. Experimentos de equilibrio.

Estos experimentos se llevaron a cabo variando las condiciones de operación, masa de carbón activo, temperatura y pH, para estudiar la influencia de estas variables sobre los parámetros contaminantes. En las Tablas 5.11.7. a 5.11.10. del Capítulo de Resultados se mostraron los resultados obtenidos en cada una de las experiencias en aromaticidad, polifenoles totales y DQO.

➤ ***Influencia de la masa de carbón activo y temperatura.***

Para establecer la influencia de estas variables sobre la reducción de la DQO, se realizaron experimentos variando la masa de carbón activo, a tres temperaturas (20, 40 y 60°C) y manteniendo el pH (7) constante. Los resultados quedan expuestos en las Tablas 5.11.7. a 5.11.10. del Capítulo de Resultados.

En la Tabla 6.11.2. y en la Figura 6.11.1. se muestra la evolución que sigue la reducción de la DQO (X_{DQO}) en función de la masa de carbón activo para las tres temperaturas ensayadas.

Tabla 6.11.2. Reducción de DQO en función de la masa de carbón activo y temperatura.

Expto. CFF-C-1 :20°C		Expto. CFF-C-2 : 40°C		Expto. CFF-C-3 : 60°C	
Carbón activo (g)	X_{DQO} (%)	Carbón activo (g)	X_{DQO} (%)	Carbón activo (g)	X_{DQO} (%)
0	0,0	0	1,0	0	1,9
0,248	8,6	0,2653	10,1	0,2453	22,0
0,490	13,6	0,5066	20,8	0,5073	30,4
1,016	22,6	1,0607	32,0	1,0190	37,4
2,034	37,6	2,0024	45,5	2,0165	58,2
2,999	42,4	3,0253	49,7	3,0016	64,4
4,093	45,7	4,0901	57,5	4,0550	72,4
4,997	50,5	5,0482	59,0	5,0147	77,0

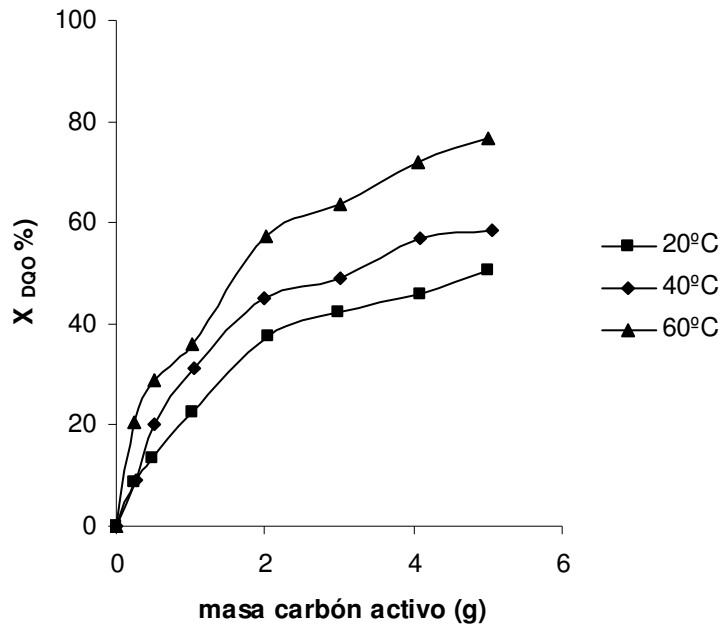


Figura 6.11.1. Influencia de la temperatura en la evolución de la DQO. Coagulación (hierro)-floculación/Carbón activo (CFF-C-1 a CFF-C-3).

Se observa que cuanto mayor es la masa de carbón y la temperatura, la disminución alcanzada también es mayor, llegando a una reducción máxima del 77% a 60°C y con una masa de carbón de 5 gramos (3,5 gramos en seco).

En el estudio de la influencia que ejerce la masa de carbón activo y la temperatura sobre la aromaticidad, en la Tabla 6.11.3. se muestran los valores de conversión de la aromaticidad (X_A) en función de la masa de carbón activo para las tres temperaturas ensayadas. Variando la masa de carbón activo (entre 0,25 g y 5 g) se observa la misma tendencia en cada uno de las experiencias realizadas, pues a medida que aumenta la masa de carbón activo, la reducción conseguida para la aromaticidad también es mayor. Esta evolución queda reflejada en la Figura 6.11.2.

Tabla 6.11.3. Reducción de aromaticidad en función de la masa de carbón activo y temperatura.

Expto. CFF-C-1 :20°C		Expto. CFF-C-2 : 40°C		Expto. CFF-C-3 : 60°C	
Carbón activo (g)	X _A (%)	Carbón activo (g)	X _A (%)	Carbón activo (g)	X _A (%)
0	0	0	0	0	0
0,248	15,6	0,2653	19,8	0,2453	13,6
0,490	21,7	0,5066	28,8	0,5073	42,1
1,016	35,8	1,0607	46,1	1,0190	55,8
2,034	61,6	2,0024	73,3	2,0165	78,4
2,999	69,5	3,0253	86,2	3,0016	86,5
4,093	75,1	4,0901	89,3	4,0550	93,0
4,997	79,0	5,0482	90,0	5,0147	93,9

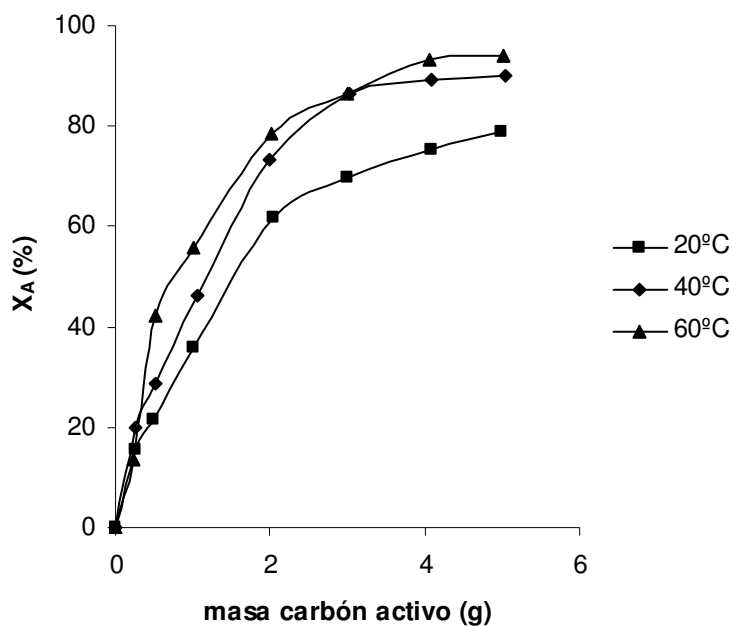


Figura 6.11.2. Influencia de la temperatura en la evolución de la aromaticidad. Coagulación (hierro)-floculación/Carbón activo (CFF-C-1 a CFF-C-3).

Se puede observar que la evolución de la aromaticidad es suave, con un efecto importante hasta una masa de carbón activo de 2 gramos. En cuanto a la temperatura, se observa un aumento de la conversión a medida que ésta aumenta, siendo menor la diferencia entre las series a mayores temperaturas. Se obtiene finalmente una mayor conversión (alrededor del 90%) para un rango de temperatura entre 40-60°C, y con la mayor masa de carbón activo utilizada, 5 g (3,5 gramos en seco).

Para establecer la influencia que ejercían estas dos variables sobre la evolución de polifenoles totales se realizaron experimentos variando la masa de carbón activo, a tres temperaturas, (20, 40 y 60°C) y manteniendo el pH constante (7). En la Tabla 6.11.4. se muestra la evolución que sigue la reducción de polifenoles totales (X_{PT}) en función de la masa de carbón activo para las tres temperaturas ensayadas.

Con respecto a la influencia de la masa de carbón activo, se observa que un aumento de dicho parámetro, da lugar a una concentración de polifenoles menor en el agua final, por tanto la depuración conseguida es mayor. La misma influencia se observa con la temperatura, consiguiéndose una mayor conversión (91,6%) a la mayor temperatura ensayada (60°C) y con la masa de carbón activo de 5 g. Esta evolución queda reflejada en la Figura 6.11.3.

Tabla 6.11.4. Reducción de polifenoles en función de la masa de carbón activo y temperatura.

Expto. CFF-C-1 :20°C		Expto. CFF-C-2 : 40°C		Expto. CFF-C-3 : 60°C	
Carbón activo (g)	X _{PT} (%)	Carbón activo (g)	X _{PT} (%)	Carbón activo (g)	X _{PT} (%)
0	0,0	0	0,1	0	1,8
0,248	15,0	0,2653	19,9	0,2453	15,1
0,490	27,0	0,5066	38,8	0,5073	48,2
1,016	38,5	1,0607	52,3	1,0190	64,2
2,034	62,6	2,0024	73,8	2,0165	84,7
2,999	66,4	3,0253	77,8	3,0016	87,6
4,093	69,8	4,0901	80,3	4,0550	90,8
4,997	70,2	5,0482	80,9	5,0147	91,6

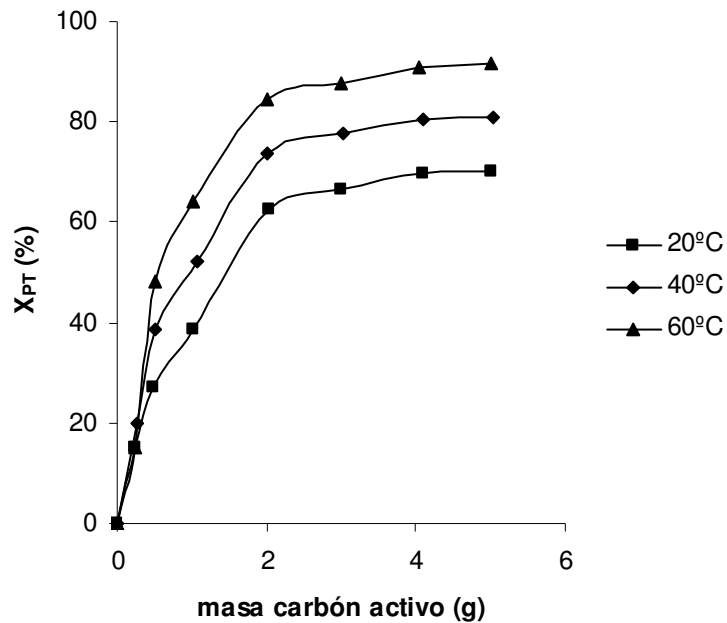


Figura 6.11.3. Influencia de la temperatura sobre los polifenoles totales. Coagulación (hierro)-floculación/Carbón activo (CFF-C-1 a CFF-C-3).

Como queda reflejado en la Figura 6.11.3., la reducción de polifenoles totales se mantiene prácticamente constante a partir de una masa de carbón activo de 2 gramos aproximadamente, algo que también sucede para la aromaticidad. Con lo cual, podría afirmarse que con dosis de carbón inferiores a 5 g se obtiene una buena eliminación de este tipo de compuestos.

➤ ***Influencia del pH.***

Para establecer la influencia que el pH ejercía sobre la reducción de DQO, se realizaron cuatro experimentos a diferentes pHs (5-8), manteniendo constantes la temperatura (20°C) y la masa de carbón activo utilizada (2 g). Los resultados se mostraron en el Capítulo de Resultados y quedan reflejados en la Figura 6.11.4. En dicha figura, no se aprecia una variación significativa en la disminución de la DQO.

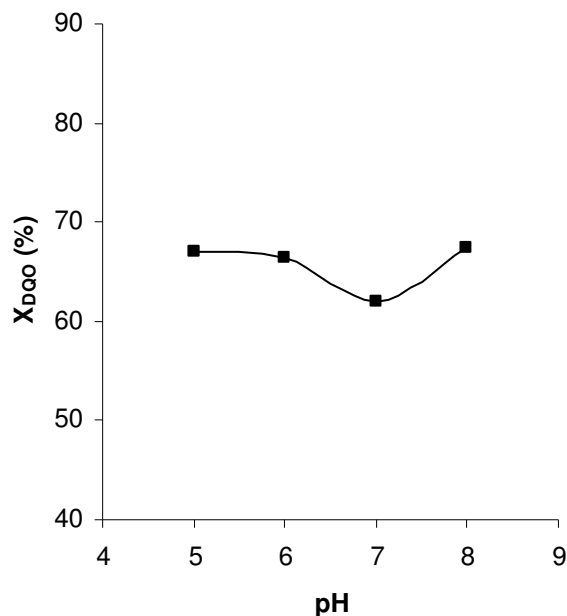


Figura 6.11.4. Influencia del pH en la evolución de la DQO. Coagulación (hierro)-floculación/Carbón activo (CFF-C-4).

Para estudiar la influencia del pH sobre la eliminación de aromaticidad se mantienen constantes la temperatura (20°C) y la masa de carbón activo utilizada (2 g). Los resultados obtenidos se mostraron en las Tablas 5.11.7. a 5.11.10. del Capítulo de Resultados. En la Figura 6.11.5. se muestra la evolución que sigue la reducción de este parámetro frente al pH, donde puede observarse que el pH no influye de forma significativa en la disminución de la aromaticidad.

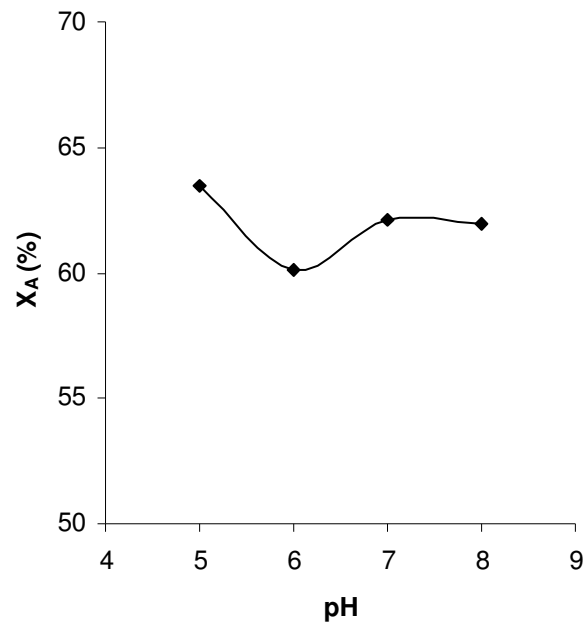


Figura 6.11.5. Influencia del pH en la evolución de la aromaticidad. Coagulación (hierro)-floculación/Carbón activo (CFF-C-4).

Por último, con objeto de estudiar la influencia del pH sobre la reducción de polifenoles totales, en la Figura 6.11.6. se muestra la evolución que sigue la disminución de este parámetro frente al pH.

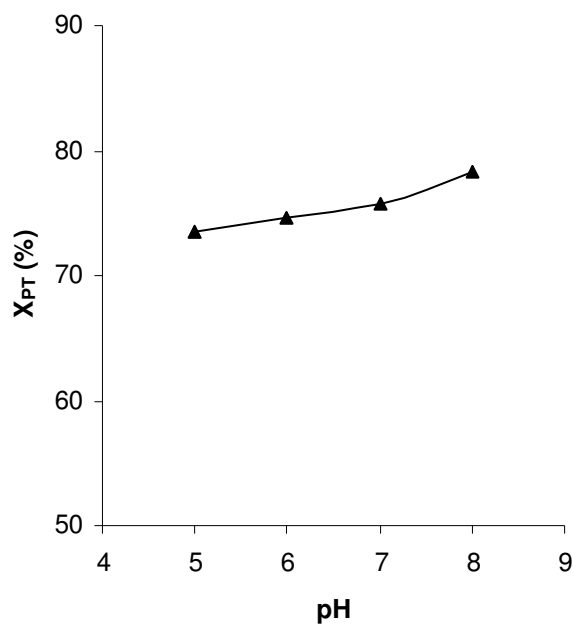


Figura 6.11.6. Influencia del pH en la evolución de polifenoles totales. Coagulación (hierro)-floculación/Carbón activo (CFF-C-4).

A pesar de que la figura anterior pueda indicar un aumento de la reducción alcanzada para los polifenoles totales con el aumento del pH, lo cierto es que en vista de los valores obtenidos (73,5 % a pH 5 y 78,3 % a pH 8), puede afirmarse que el pH no ejerce una influencia importante sobre la adsorción de los compuestos fenólicos.

6.11.3.2. Experimentos de cinética.

Como se comentó en el Capítulo de Resultados (5.11.), se han realizado dos series diferentes de tres experiencias cada una para el estudio de la cinética de adsorción. En la primera de ellas se mantiene constante la masa de carbón activo y se varía la velocidad de agitación; en la segunda serie se modifica la masa de carbón activo manteniendo constante la velocidad de agitación.

➤ *Influencia de la velocidad de agitación.*

Se realizaron tres experimentos de adsorción manteniendo constante la masa de carbón activo (10 gramos), la temperatura (20°C) y el pH (7), variando la velocidad de agitación (60, 150 y 300 rpm). En las Figuras 6.11.7. a 6.11.9. se muestran las evoluciones que siguen la DQO, aromaticidad y polifenoles totales frente al tiempo para las tres velocidades ensayadas.

En la Figura 6.11.7. se puede observar que a la velocidad de 300 rpm se consigue una mayor reducción del contenido final de materia orgánica en el agua pretratada por coagulación-floculación. Con lo que se puede afirmar que la velocidad de agitación tiene una influencia positiva sobre la reducción de DQO.

Respecto a la reducción de compuestos aromáticos y polifenólicos (Figura 6.11.8. y 6.11.9.), con la velocidad de agitación de 300 rpm se obtienen mejores resultados de eliminación. Sin embargo, también se aprecia en ambas figuras que la influencia de la velocidad sobre la reducción de este tipo de compuestos es mínima.

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

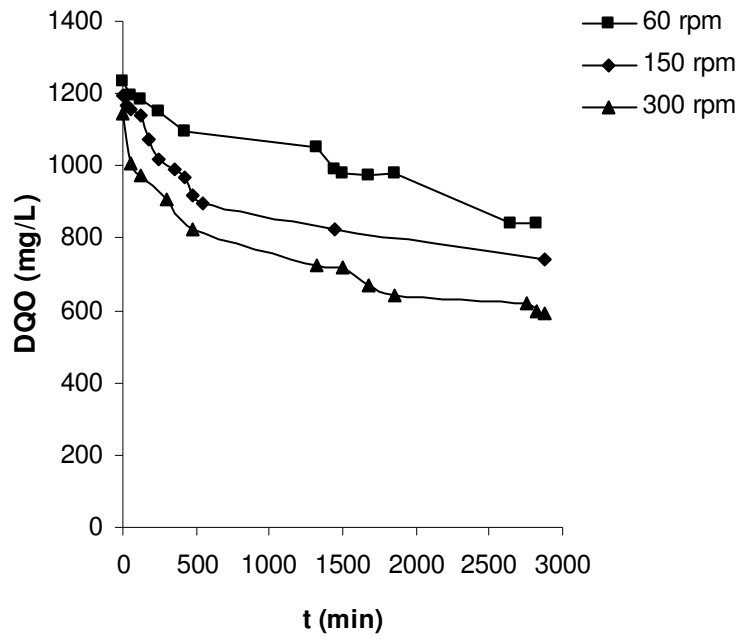


Figura 6.11.7. Influencia de la velocidad de agitación en la la DQO. Coagulación (hierro)-floculación/Carbón activo (CFF-C-5 a CFF-C-7).

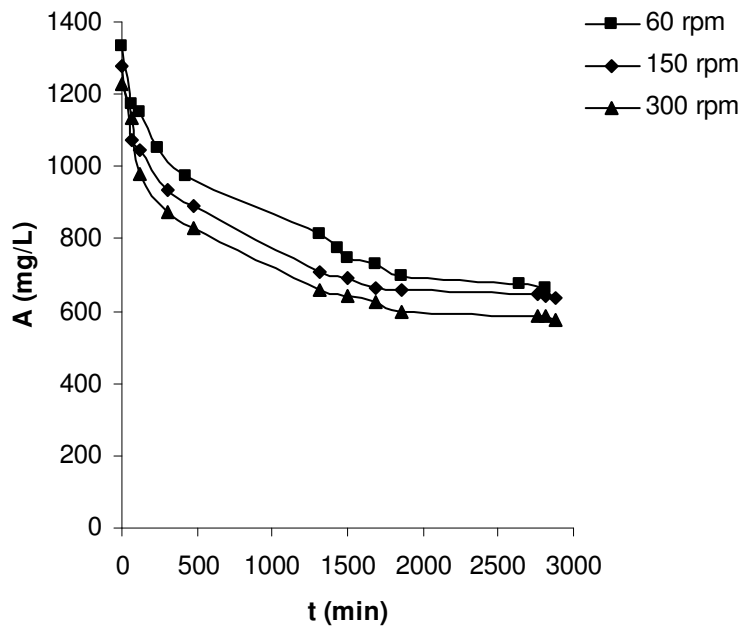


Figura 6.11.8. Influencia de la velocidad de agitación sobre la aromaticidad. Coagulación (hierro)-floculación/Carbón activo (CFF-C-5 a CFF-C-7).

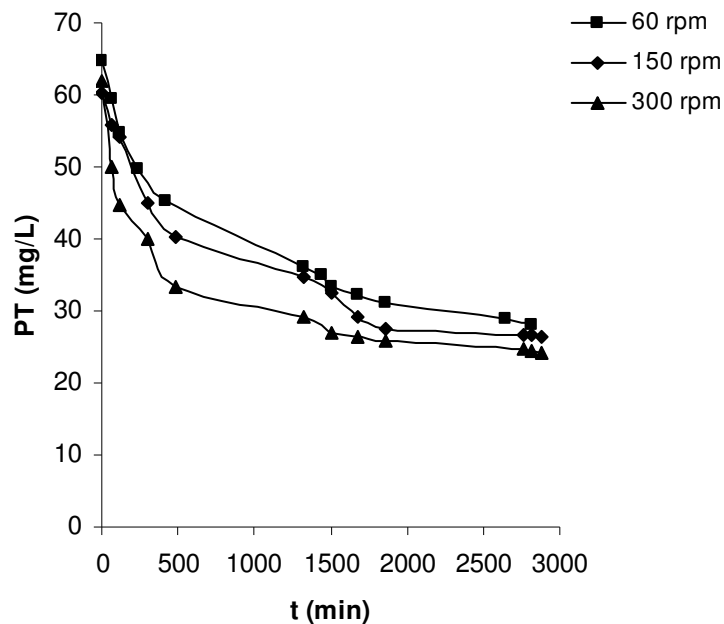


Figura 6.11.9. Influencia de la velocidad de agitación sobre los polifenoles. Coagulación (hierro)-floculación/Carbón activo (CFF-C-5 a CFF-C-7).

➤ **Influencia de la masa de carbón activo.**

Se realizaron tres experimentos manteniendo constante la velocidad de agitación (60 rpm), la temperatura (20°C) y el pH (7), variando la masa de carbón activo. Los resultados obtenidos se mostraron en el Capítulo de Resultados, y quedan reflejados en la Figura 6.11.10. Como se puede observar, la masa de carbón activo tiene una influencia positiva en la eliminación de la materia orgánica, siendo una de las variables que más influye en la evolución de la reducción de la DQO. A tiempo 2880 minutos, se consigue la mayor reducción de DQO (60%), utilizando 15 g de carbón activo (aproximadamente 10,4 g en seco).

En la Figura 6.11.11. queda reflejada la evolución de la aromaticidad frente al tiempo para las tres masas de carbón activo ensayadas. Puede

observarse que a medida que aumenta la masa de carbón activo, la disminución de la aromaticidad es mayor. Al igual que ocurre con la eliminación de DQO, la masa de carbón activo influye de manera notable en la eliminación de compuestos aromáticos. Con 15 gramos de carbón activo, se consigue una reducción importante de la aromaticidad (64,3%), a un tiempo de 2880 min.

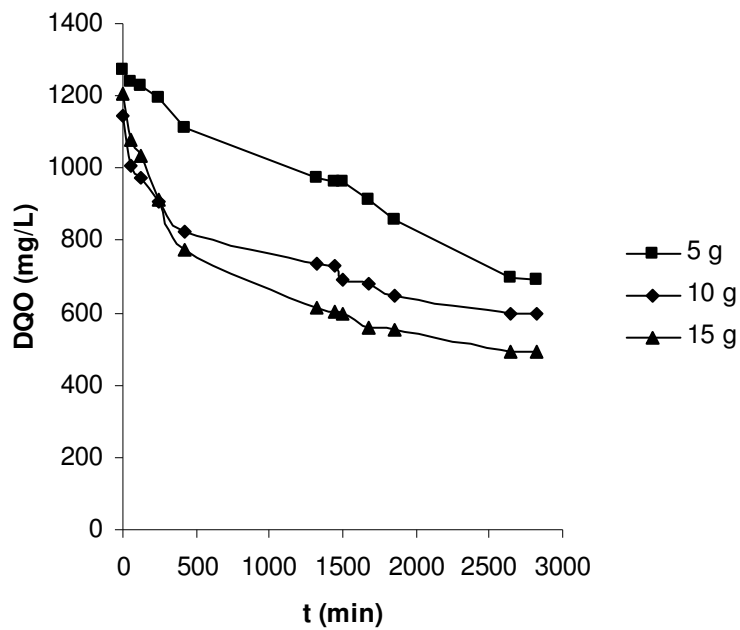


Figura 6.11.10. Influencia de la masa de carbón activo en la DQO. Coagulación (hierro)-floculación/Carbón activo (CFF-C-8 a CFF-C-10).

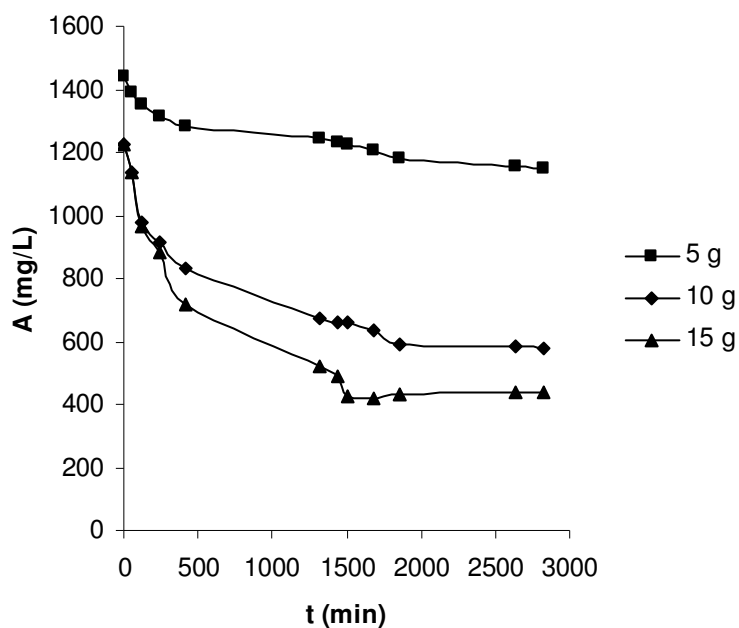


Figura 6.11.12. Influencia de la masa de carbón activo sobre la aromaticidad. Coagulación (hierro)-floculación/Carbón activo (CFF-C-8 a CFF-C-10).

Por último, se estudia la influencia de la masa de carbón activo sobre la eliminación de compuestos polifenólicos. Los resultados se reflejan en la Figura 6.11.13. El aumento de la masa de carbón activo da lugar a una mayor disminución de la reducción de polifenoles totales presentes en el agua. Por tanto, la masa de carbón activo es la principal variable a tener en cuenta. Con 15 g de carbón, para un tiempo de 2880 min, se obtiene una reducción del 65,2% de los polifenoles totales.

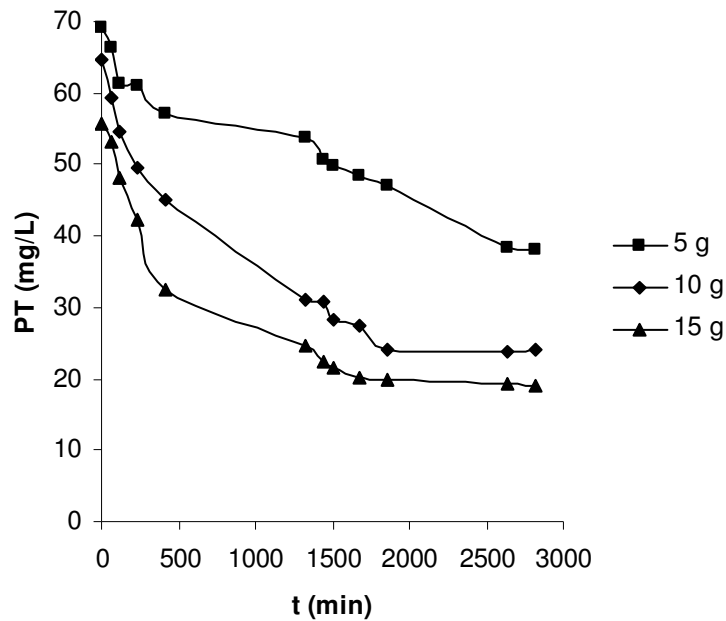


Figura 6.11.12. Influencia de la masa de carbón activo sobre los polifenoles. Coagulación (hierro)-floculación/Carbón activo (CFF-C-8 a CFF-C-10).

6.11.4. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN.

La capacidad es uno de los aspectos más importantes a tener en cuenta en los procesos de adsorción. Es la cantidad de adsorbato (mg) que puede retenerse por el adsorbente (g). Esta propiedad depende principalmente de la concentración del soluto en la fase líquida, de la temperatura, del pH, y sobre todo, del soluto a retener y del tipo de adsorbente. Se determina a partir de la ecuación:

$$q = \frac{(C_0 - C^*) \cdot V}{W} \quad (6.11.1.)$$

Los datos de capacidad de adsorción se determinan en condiciones constantes de temperatura y pH, y se conocen con el nombre de isothermas de adsorción. Así los experimentos a tener en cuenta son los realizados a

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

20°C, 40°C y 60°C, y en condiciones fijas de pH (Tablas 5.11.6. a 5.11.8. del Capítulo de Resultados). En las Tablas 6.11.5. a 6.11.7. se muestran las capacidades de adsorción obtenidas en estos experimentos, para los tres parámetros seleccionados (DQO, aromaticidad y polifenoles totales).

Tabla 6.11.5.

<i>Expto. CFF-C-1</i>			Temperatura = 20°C pH = 7			
Aromaticidad C ₀ = 1287 mg/L			Polifenoles totales C ₀ = 67,6 mg/L		DQO C ₀ = 1212 mg/L	
W(g)	C* (mg/L)	q (mg/g)	C* (mg/L)	q (mg/g)	C* (mg/L)	q (mg/g)
0,248	1086	102	57,5	5,9	1108	52
0,490	1008	92	49,3	5,4	1047	49
1,016	826	75	41,6	4,7	938	39
2,034	494	57	25,3	3,0	756	32
2,999	392	43	22,7	2,8	698	25
4,093	320	34	20,4	2,5	658	19
4,997	270	29	20,2	2,4	600	18

Tabla 6.11.6.

<i>Expto. CFF-C-2</i>			Temperatura = 40°C pH = 7			
Aromaticidad C ₀ = 1288 mg/L			Polifenoles totales C ₀ = 67,5mg/L		DQO C ₀ = 1200 mg/L	
W(g)	C* (mg/L)	q (mg/g)	C* (mg/L)	q (mg/g)	C* (mg/L)	q (mg/g)
0,265	1033	127	54,1	7,3	1090	80
0,507	916	116	41,4	6,0	960	68
1,061	695	89	32,2	4,8	824	51
2,002	344	68	17,7	3,1	660	39
3,025	177	43	15,0	2,5	610	28
4,090	138	36	13,3	2,3	515	24
5,048	130	33	12,9	2,1	497	20

Tabla 6.11.7.

Expto. CFF-C-3			Temperatura =60°C		pH = 7	
Aromaticidad C ₀ = 1286 mg/L			Polifenoles totales C ₀ = 66,4 mg/L		DQO C ₀ = 1189 mg/L	
W(g)	C* (mg/L)	q (mg/g)	C* (mg/L)	q (mg/g)	C* (mg/L)	q (mg/g)
0,245	1111	153	57,4	8,9	945	94
0,507	745	114	35,0	6,0	844	78
1,061	568	102	24,2	5,0	759	61
2,002	278	72	10,4	3,4	506	49
3,002	173	54	10,2	2,8	432	36
4,055	89	43	6,2	2,1	334	30
5,015	78	35	5,7	1,7	279	26

En la Tabla 6.11.8. se muestran las capacidades de adsorción obtenidas en los experimentos en los que se varió el pH, manteniendo constante la temperatura.

Tabla 6.11.8.

Expto. CFF-C-4		Temperatura =20°C		W (g)= 2			
Aromaticidad C ₀ = 1288 mg/L		Polifenoles totales C ₀ = 67,5 mg/L		DQO C ₀ = 1212 mg/L			
W (g)	pH	C* (mg/L)	q (mg/g)	C* (mg/L)	q (mg/g)	C* (mg/L)	q (mg/g)
2,009	5,1	471	58	17,9	3,5	400	58
2,002	6,0	514	56	17,1	3,7	407	58
2,009	7,3	488	58	16,4	3,7	460	55
2,002	8,2	490	59	14,5	3,9	396	60

Los resultados obtenidos indican que la variación del pH no ejerce ninguna influencia sobre los valores de la capacidad de adsorción. En las

Figuras 6.11.13. a 6.11.15. se muestran las isotermas de adsorción para los experimentos realizados en las condiciones ya reflejadas en las tablas anteriores, a las tres temperaturas ensayadas (20, 40 y 60°C).

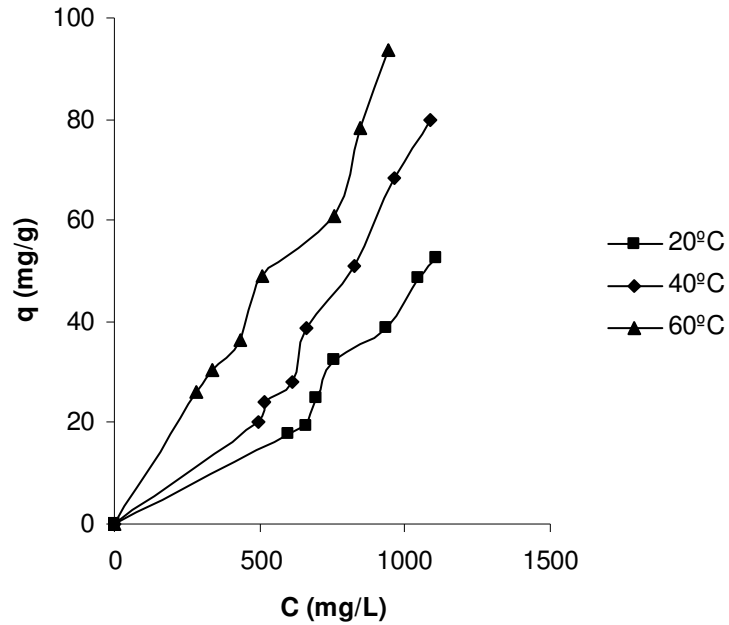


Figura 6.11.13. Isotermas de adsorción para la DQO. Coagulación (hierro)-floculación/Carbón activo (CFF-C-1 a CFF-C-3).

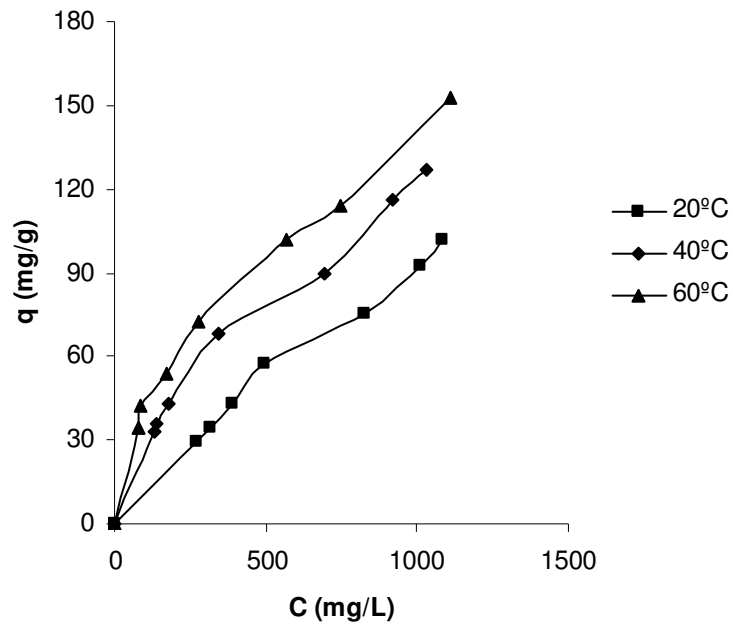


Figura 6.11.14. Isothermas de adsorción para la aromaticidad. Coagulación (hierro)-floculación/Carbón activo (CFF-C-1 a CFF-C-3).

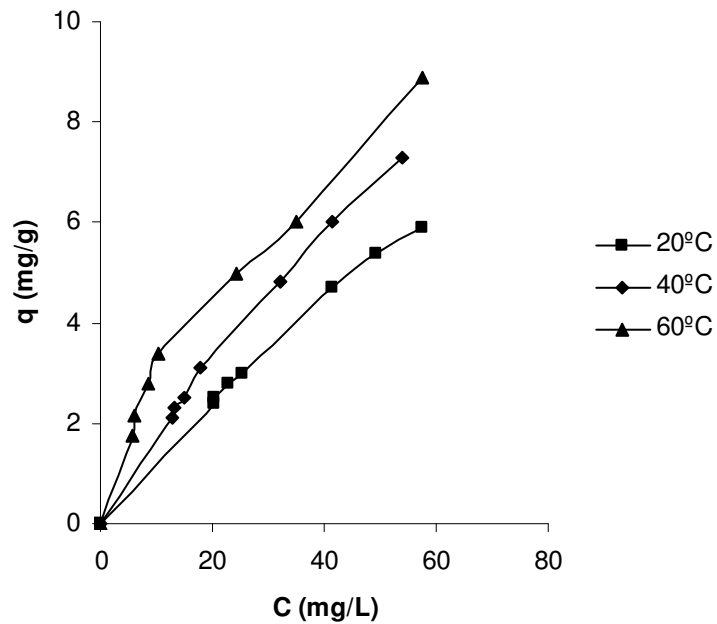


Figura 6.11.15. Isothermas de adsorción para los polifenoles totales. Coagulación (hierro)-floculación/Carbón activo (CFF-C-1 a CFF-C-3).

Para la interpretación de las isotermas de adsorción, de las numerosas ecuaciones empíricas o semi-empíricas, en este trabajo se van a utilizar las isotermas de Langmuir y de Freundlich.

6.11.4.1. Isotherma de Langmuir.

Fue propuesta por Langmuir para interpretar fenómenos superficiales sobre materias sólidas (adsorción, catálisis), (Srivastava y Tyagi, 1995). Se basa en el siguiente mecanismo de reacción:



La velocidad de adsorción es:

$$r_{AD} = r_{ad} - r_{de} = k_{A^+} C_{A_2} C_V - k_{A^-} C_{AS} = k_{A^+} \left(C_{A_2} C_V - \frac{C_{AS}}{K_A} \right) \quad (6.11.3.)$$

teniendo en cuenta que en el equilibrio:

$$C_{AS} = K_A C_A C_V \quad (6.11.4.)$$

Haciendo un balance de centros activos,

$$C_t = C_V + C_{AS} \quad (6.11.5.)$$

se llega a la siguiente expresión:

$$C_{AS} = \frac{K_A C_A C_t}{1 + K_A C_A} \quad (6.11.6.)$$

donde:

C_A = concentración de equilibrio del soluto en la fase líquida.

C_{AS} = concentración de equilibrio del soluto en la fase sólida.

C_V = centros activos vacantes.

C_t = concentración total de centros activos.

K_A = constante de equilibrio.

En la bibliografía se suele modificar la nomenclatura de la ecuación anterior:

$$q = \frac{k \cdot C}{1 + k' \cdot C^*} \quad (6.11.7.)$$

donde:

q = capacidad, mg soluto en la fase sólida/g carbón activo.

C^* = Concentración de equilibrio del soluto en la fase líquida, mg/L.

k = parámetro de la ecuación, L/g carbón.

k' = parámetro de la ecuación, L/mg.

Para determinar estas constantes se reordena la ecuación (6.11.7.) y resulta la siguiente:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{k \cdot C^*} + \frac{k'}{k} \quad (6.11.8.)$$

A continuación, se realiza una representación gráfica del inverso de la capacidad frente a la inversa de la concentración. Si se cumple la ecuación anterior, el ajuste de los datos experimentales obtenidos debe conducir a una línea recta, de cuya ordenada en el origen y pendiente se pueden deducir k y k' .

En las Figuras 6.11.16. a 6.11.18. se muestra la representación para cada uno de los tres parámetros seleccionados (DQO, aromaticidad y polifenoles), a las tres temperaturas ensayadas.

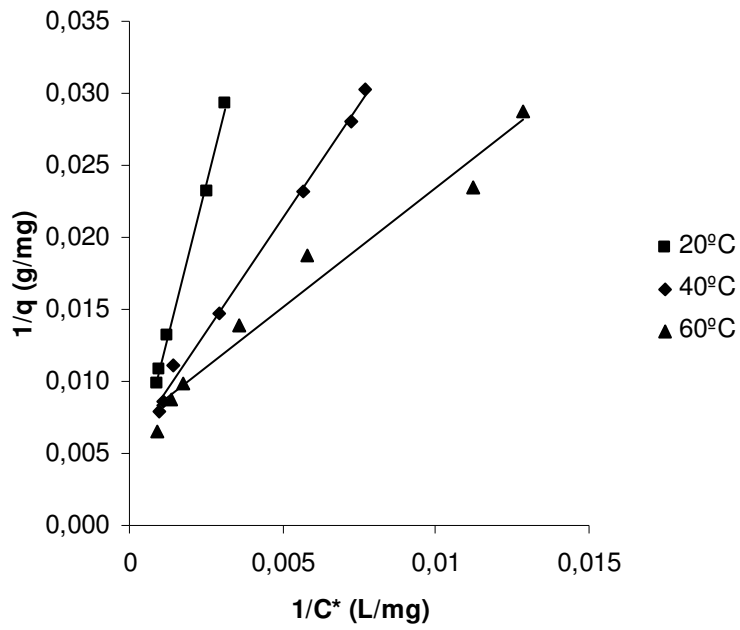


Figura 6.11.16. Representación de $1/q$ frente a $1/C^*$ para la aromaticidad. Coagulación (hierro)-floculación/Carbón activo (CFF-C-1 a CFF-C-3).

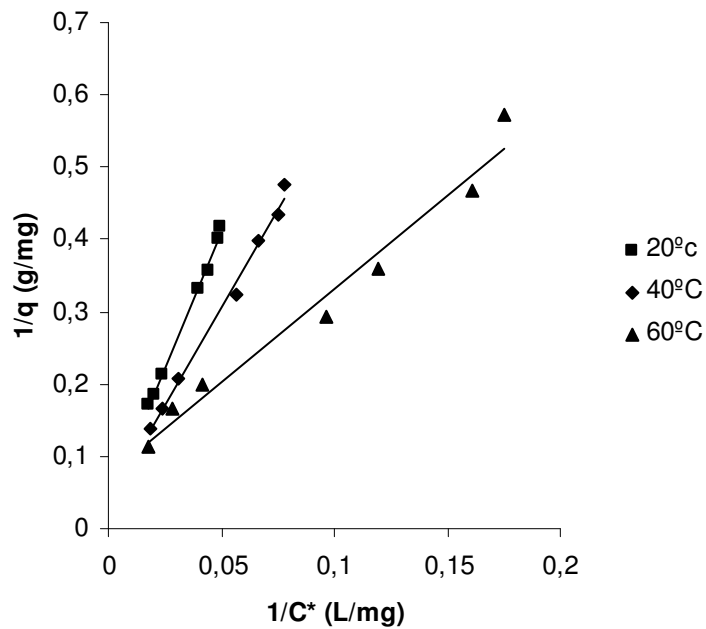


Figura 6.11.17. Representación de $1/q$ frente a $1/C^*$ para polifenoles totales. Coagulación (hierro)-floculación/Carbón activo (CFF-C-1 a CFF-C-3).

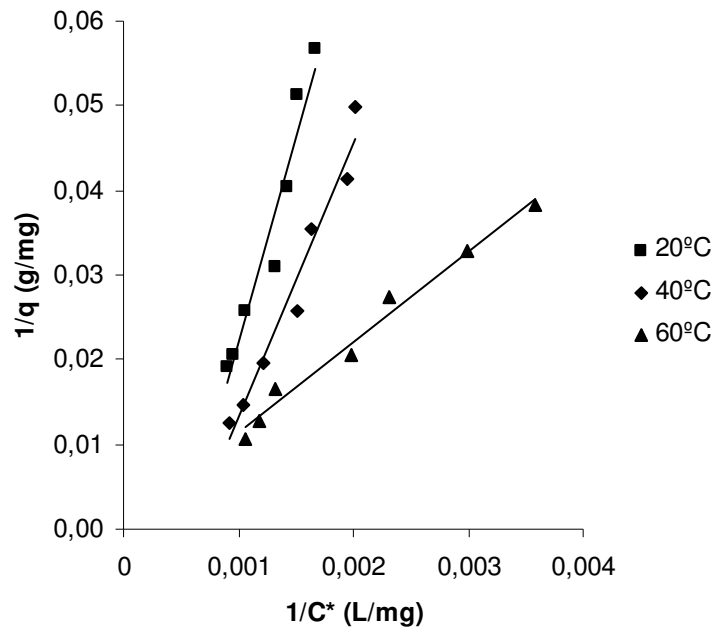


Figura 6.11.18. Representación de 1/q frente a 1/C* para la DQO. Coagulación (hierro)-floculación/Carbón activo (CFF-C-1 a CFF-C-3).

En estas figuras, en general, se observa un agrupamiento de los puntos experimentales alrededor de líneas rectas. Del ajuste por regresión de mínimos cuadrados de los datos experimentales, se obtienen los parámetros de la ecuación de Langmuir (6.11.8.):

Tabla 6.11.9. Constantes de la ecuación de Langmuir.

	20°C		40°C		60°C	
	k (L/g)	k` (L/mg)	k (L/g)	k` (L/mg)	k (L/g)	k` (L/mg)
DQO	0,021	-5,50.10 ⁻⁴	0,031	5,92.10 ⁻⁴	0,093	5,60.10 ⁻⁵
A	0,115	1,95.10 ⁻⁴	0,314	1,69.10 ⁻³	0,600	4,08.10 ⁻³
PT	0,151	1,06.10 ⁻²	0,186	5,83.10 ⁻³	0,387	2,55.10 ⁻²

De la tabla anterior, se observa que en el ensayo de 20°C se obtiene de la ordenada en el origen una constante negativa, lo cual pone en duda la idoneidad de este modelo a la hora de interpretar los datos experimentales

obtenidos en el equilibrio de adsorción de carbón activo sobre aguas coaguladas-floculadas.

6.11.4.2. Isotherma de Freundlich.

La ecuación de Freundlich para interpretar los datos de equilibrio de adsorción es una expresión empírica de tipo potencial (Streat y col., 1995). La expresión de la isoterma de Freundlich es:

$$q = k \cdot C^{*n} \quad (6.11.9.)$$

Para determinar los parámetros de la ecuación anterior se realiza una representación gráfica del logaritmo neperiano de la capacidad frente al logaritmo neperiano de la concentración:

$$\ln(q) = \ln(k) + n \ln(C^*) \quad (6.11.10.)$$

Si se cumple la ecuación (6.11.10.), el ajuste de los datos experimentales obtenidos debe conducir a una recta. En las Figuras 6.11.19. a 6.11.21. se muestran las representaciones para cada uno de los tres parámetros seleccionados (DQO, aromaticidad y polifenoles totales), a las tres temperaturas ensayadas.

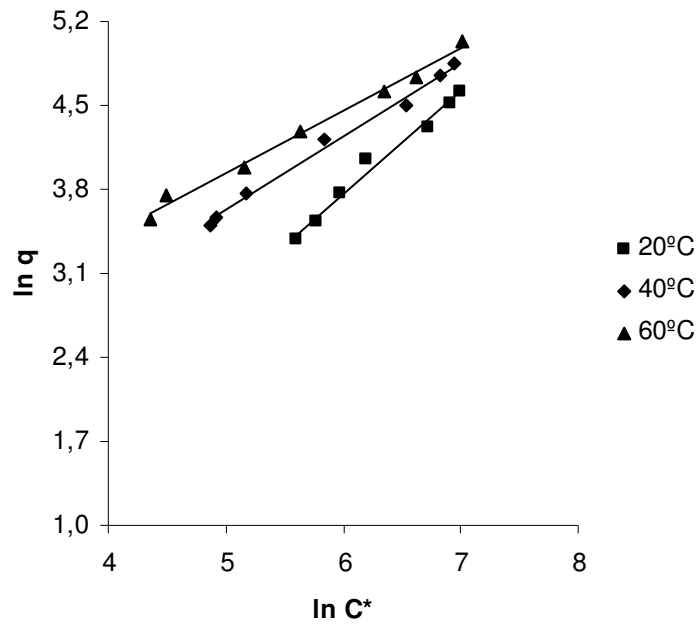


Figura 6.11.19. Representación de $\ln(q)$ frente a $\ln(C^*)$ para la aromaticidad. Coagulación (hierro)-floculación/Carbón activo (CFF-C-1 a CFF-C-3).

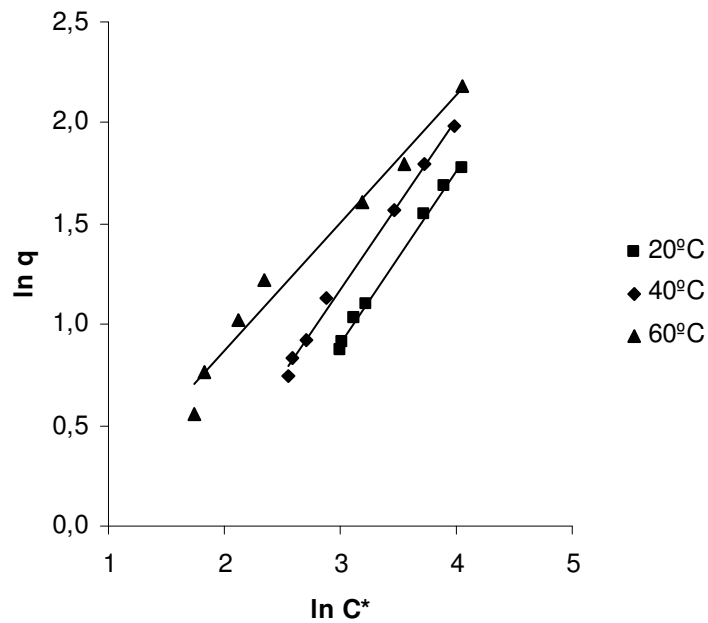


Figura 6.11.20. Representación de $\ln(q)$ frente a $\ln(C^*)$ para polifenoles. Coagulación (hierro)-floculación/Carbón activo (CFF-C-1 a CFF-C-3).

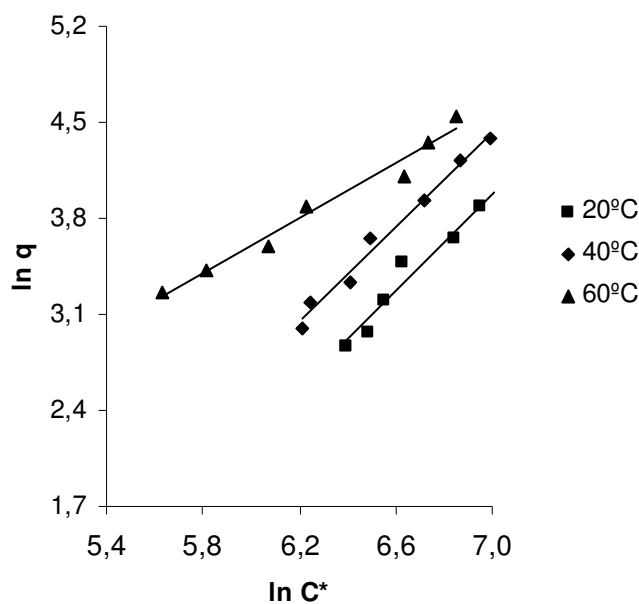


Figura 6.11.21. Representación de $\ln(q)$ frente a $\ln(C^*)$ para DQO. Coagulación (hierro)-floculación/Carbón activo (CFF-C-1 a CFF-C-3).

En las figuras anteriores se observa, en general, un satisfactorio agrupamiento de los puntos alrededor de líneas rectas. Así del ajuste por regresión de mínimos cuadrados de los datos experimentales, se obtienen los parámetros de la ecuación de Freundlich (6.11.9.).

Tabla 6.11.10. Constantes de la ecuación de Freundlich.

	20°C		40°C		60°C	
	$k \text{ (mg/g)(L/mg)}^n$	n	$k \text{ (mg/g)(L/mg)}^n$	n	$k \text{ (mg/g)(L/mg)}^n$	n
DQO	$2,33 \cdot 10^{-4}$	1,76	$4,88 \cdot 10^{-4}$	1,72	$8,93 \cdot 10^{-2}$	1,00
A	0,19	0,90	1,59	0,63	3,77	0,52
PT	0,25	0,77	0,28	0,83	0,70	0,63

Como se observa en la Tabla 6.11.10., para los tres parámetros estudiados (DQO, aromaticidad y polifenoles), el valor de n disminuye con la temperatura, mientras que el valor de la constante k aumenta.

6.11.5. ESTUDIO CINÉTICO.

El estudio del equilibrio de adsorción y cinética es esencial pues aporta la información necesaria para el diseño de equipos para el tratamiento de aguas. En la bibliografía se han propuesto diferentes modelos que describen o predicen la cinética de adsorción, tales como los modelos cinéticos de pseudo-primero y pseudo-segundo orden, y el modelo cinético difusional (Yang y Al-Duri, 2005).

6.11.5.1. Modelo cinético difusional.

Este modelo cinético describe el proceso de adsorción mediante la relación existente entre la capacidad, q_t , y $t^{0.5}$. Asume que la difusión en la película es despreciable, y la difusión intrapartícula es la única etapa controlante. Puede deducirse a partir de la segunda ley de Fick, teniendo en cuenta dos condiciones: que la difusividad, D , es constante, y que la cantidad de soluto retenida por el adsorbente es relativamente pequeña en comparación con el soluto presente en la disolución. La expresión matemática de este modelo es:

$$q_t = k_p \cdot t^{0.5} \quad (6.11.11.)$$

donde :

q_t = capacidad, mg de adsorbato/g de carbón activo.

k_p = constante difusional, mg/g min^{0.5}.

Esta constante difusional está relacionada con la difusividad de la siguiente manera:

$$k_p = \frac{6 \cdot q_e}{R} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \quad (6.11.12.)$$

donde:

R = radio de la partícula, cm.

q_e = capacidad de adsorción del sólido en equilibrio, mg/g.

D = difusividad, cm^2/min .

La ecuación (6.11.11.) indica que una representación de la capacidad de adsorción q_t frente a $t^{0,5}$, debe conducir a una recta que pasa por el origen si efectivamente el proceso de adsorción obedece a este modelo difusional. Los valores de q_t se han calculado para cada tiempo, empleando la ecuación (6.11.11.) en todos los experimentos cinéticos.

A partir de los resultados obtenidos en los experimentos de cinética, realizados a diferente velocidad de agitación (veáse Tablas 5.11.10. a 5.11.12. del Capítulo de Resultados) y a diferente masa de carbón activo (Tablas 5.11.13. a 5.11.15.) se realizan las representaciones gráficas para los tres parámetros objetos de estudio (DQO, aromaticidad y polifenoles totales).

A modo de ejemplo, en la Figura 6.11.22. se muestra la representación gráfica obtenida para el caso de polifenoles totales con variación de la masa de carbón activo. En dicha figura puede observarse que, en general, los puntos experimentales se ajustan aceptablemente a líneas rectas, de pendiente positiva y ordenada en el origen prácticamente nula, confirmando la validez de la aplicación del modelo difusional a los resultados experimentales. Estos resultados se confirman de la misma forma para aromaticidad y DQO, en los experimentos donde se modificó la masa de carbón activo y en los experimentos donde se modificó la velocidad de agitación.

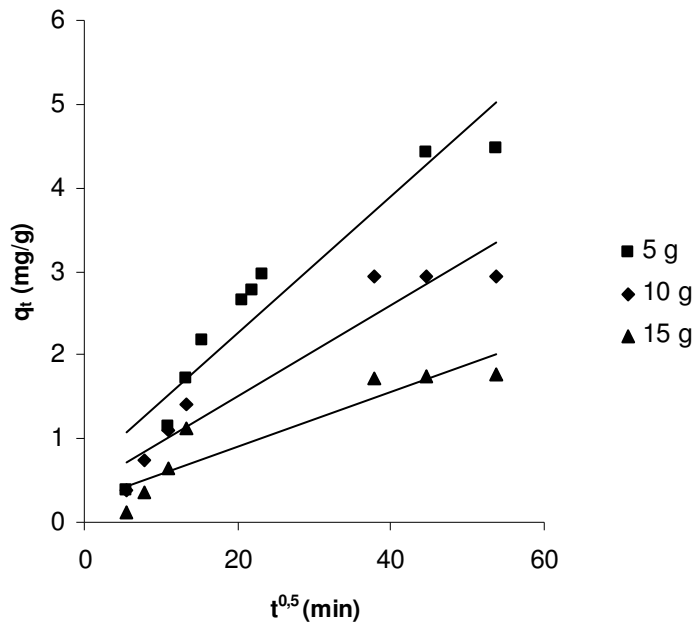


Figura 6.11.22. Determinación de k_p para los polifenoles totales. Coagulación (hierro)-floculación/Carbón activo (CFF-C-8 a CFF-C-10).

Teniendo en cuenta la ecuación (6.11.11.), la pendiente de cada una de las rectas obtenidas es el valor de k_p . Con este valor, y una vez obtenida la capacidad en el equilibrio, q_e , se determina el parámetro de este modelo (difusividad, D) mediante la ecuación (6.11.12.).

Por ejemplo para el caso de la polifenoles con 5 g de carbón activo:

- $y = 0,082 x + 0,619 \rightarrow k_p = 0,082$
- A 20°C la ecuación de Freundlich es : $q^* = 0,25 \cdot C^{*0,77}$
- Por la definición de capacidad : $q^* = \frac{(C_0 - C^*) \cdot V}{W} = (69,1 - C^*) \cdot 0,5 / (5 \cdot 0,307)$

De estas dos ecuaciones se obtiene el valor de C^* y por tanto el valor de q_e . En las Tablas 6.11.11. y 6.11.12. quedan reflejados los parámetros obtenidos para la DQO, aromaticidad y polifenoles en los experimentos en

los que se modificaron la masa de carbón activo y la velocidad de agitación respectivamente, haciendo uso del modelo cinético difusional.

Tabla 6.11.11. Parámetros del modelo difusional en los experimentos con variación de la masa de carbón activo.

		W (gramos)		
		5	10	15
DQO	k_p (mg/g min ^{0.5})	1,68	0,59	0,54
	q_e (mg/g)	43	36	39
	D (cm ² /min)	$1,35 \cdot 10^{-6}$	$2,56 \cdot 10^{-7}$	$1,65 \cdot 10^{-7}$
A	k_p (mg/g min ^{0.5})	2,00	1,87	1,91
	q_e (mg/g)	83	72	72
	D (cm ² /min)	$5,06 \cdot 10^{-7}$	$5,95 \cdot 10^{-7}$	$6,20 \cdot 10^{-7}$
PT	k_p (mg/g min ^{0.5})	0,08	0,11	0,03
	q_e (mg/g)	4,3	4,0	3,5
	D (cm ² /min)	$3,23 \cdot 10^{-7}$	$1,61 \cdot 10^{-7}$	$7,35 \cdot 10^{-8}$

Tabla 6.11.12. Parámetros del modelo difusional en los experimentos con variación de la velocidad de agitación.

		N (rpm)		
		60	150	300
DQO	k_p (mg/g min ^{0.5})	0,59	0,58	0,57
	q_e (mg/g)	36	29	28
	D (cm ² /min)	$2,56 \cdot 10^{-7}$	$3,44 \cdot 10^{-7}$	$3,72 \cdot 10^{-7}$
A	k_p (mg/g min ^{0.5})	1,87	1,84	1,92
	q_e (mg/g)	72	54	52
	D (cm ² /min)	$5,95 \cdot 10^{-7}$	$1,01 \cdot 10^{-6}$	$1,20 \cdot 10^{-6}$
PT	k_p (mg/g min ^{0.5})	0,11	0,12	0,14
	q_e (mg/g)	4,0	2,7	2,8
	D (cm ² /min)	$1,61 \cdot 10^{-7}$	$1,61 \cdot 10^{-6}$	$2,18 \cdot 10^{-6}$

De forma general, en la Tabla 6.11.11. se observa una disminución del parámetro k_p con el aumento de la masa de carbón activo en la DQO, aromaticidad y polifenoles totales. Los valores de la difusividad disminuyen sensiblemente con el aumento de la masa de carbón activo. En la Tabla 6.11.12. se aprecia en general un ligero aumento del parámetro k_p con la velocidad de agitación, a excepción de la aromaticidad, en la que se observa un ligero aumento de la difusividad con la masa de carbón. Se observa la misma tendencia en la difusividad, aumentando sensiblemente con la velocidad en los tres parámetros estudiados (DQO, aromaticidad y polifenoles totales).

6.11.5.2. Modelo cinético de pseudo-primer orden.

El modelo cinético de pseudo-primer orden considera la adsorción como una reacción pseudo-química, donde el grado de adsorción puede ser determinado mediante la evaluación de la constante cinética de pseudo-primer orden:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (6.11.13.)$$

donde q_e (mg/g) es la capacidad del sólido en el equilibrio, q_t (mg/g) la capacidad del sólido a cada tiempo t (min), y k_1 (min^{-1}) la constante cinética de pseudo-primer orden. La ecuación (6.11.13.) tiene solución analítica utilizando la condición inicial $t=0 \rightarrow q_t=0$, de este modo de la integración de la ecuación se obtiene:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (6.11.14.)$$

Si el proceso de adsorción sigue este modelo cinético, una representación de $\ln(q_e - q_t)$ frente al tiempo, debe conducir a una recta, de cuya pendiente se obtiene el valor de la constante cinética. A partir de los resultados obtenidos en los experimentos de cinética, realizados a diferente velocidad de agitación (véase Tablas 5.11.10. a 5.11.12. del Capítulo de Resultados) y a diferente masa de carbón activo (Tablas 5.11.13. a 5.11.15.) se realizan las representaciones gráficas para los tres parámetros objetos de estudio, DQO, aromaticidad y polifenoles totales. A modo de ejemplo se muestra la representación gráfica obtenida para el caso de la aromaticidad (Figura 6.11.23.), para los experimentos donde se varía la velocidad de agitación. Puede observarse que los datos experimentales se ajustan bien a líneas rectas de pendiente negativa y ordenada en el origen positiva. La pendiente de cada una de las rectas es la constante cinética de pseudo-primer orden.

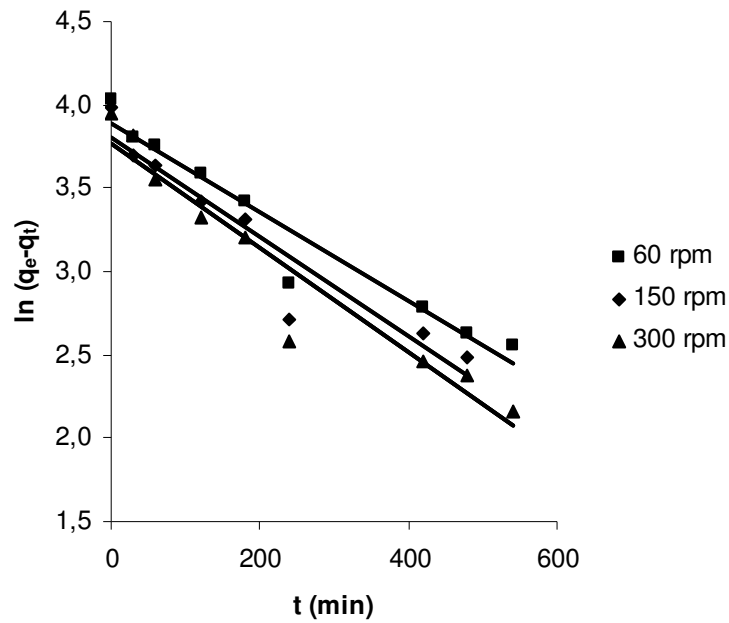


Figura 6.11.23. Determinación de la constante cinética (k_1) para aromaticidad. Coagulación (hierro)-floculación/Carbón activo (CFF-C-5 a CFF-C-7).

A continuación en las Tablas 6.11.13. y 6.11.14. quedan resumidos los valores obtenidos para la constante cinética de pseudo primer orden para los tres parámetros seleccionados (DQO, aromaticidad y polifenoles) en aquellos experimentos donde se modificaron la masa de carbón activo y la velocidad de agitación respectivamente.

Tabla 6.11.13. Valores de la constante cinética k_1 de los experimentos con variación de la masa de carbón activo.

W (gramos)	A		PT		DQO	
	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})
5	83	$1,6 \cdot 10^{-3}$	4,3	$2,1 \cdot 10^{-3}$	42	$4,0 \cdot 10^{-3}$
10	72	$1,7 \cdot 10^{-3}$	4,0	$2,1 \cdot 10^{-3}$	36	$3,7 \cdot 10^{-3}$
15	72	$1,6 \cdot 10^{-3}$	3,5	$1,6 \cdot 10^{-3}$	36	$3,9 \cdot 10^{-3}$

En los experimentos realizados variando la masa de carbón activo, los valores de la constante cinética obtenidos para los tres parámetros se mantienen prácticamente constantes para las diferentes masas de carbón activo utilizadas.

Tabla 6.11.14. Valores de la constante cinética k_1 de los experimentos con variación de la velocidad de agitación.

N (rpm)	A		PT		DQO	
	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})
60	72	$1,7 \cdot 10^{-3}$	4,0	$2,1 \cdot 10^{-3}$	36	$3,7 \cdot 10^{-3}$
150	54	$3,0 \cdot 10^{-3}$	2,7	$3,0 \cdot 10^{-3}$	29	$2,1 \cdot 10^{-3}$
300	52	$3,1 \cdot 10^{-3}$	2,8	$4,0 \cdot 10^{-3}$	28	$5,4 \cdot 10^{-3}$

En la Tabla 6.11.4. se aprecia en general un aumento de la constante cinética k_1 con la velocidad de agitación para la DQO, aromaticidad y polifenoles totales.

6.11.5.3. Modelo cinético de pseudo-segundo orden.

En este apartado se realiza un estudio cinético de la adsorción del carbón activo siguiendo un modelo cinético de pseudo-segundo orden. En este caso el grado de adsorción se determina mediante el cálculo de la constante cinética de pseudo-segundo orden.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (6.11.15.)$$

donde q_t es la capacidad (mg/g) a cada tiempo, q_e es la capacidad (mg/g) en el equilibrio, y k_2 es la constante cinética de pseudo-segundo orden, g/mg·min. La anterior ecuación tiene solución analítica teniendo en cuenta la condición inicial, para $t = 0 \rightarrow q_t = 0$.

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e} \quad (6.11.16.)$$

Si el proceso de adsorción sigue una cinética de pseudo-segundo orden, una representación gráfica de $1/q_t$ frente $1/t$ debe conducir a una recta de cuya pendiente se obtiene la constante cinética k_2 . Se realizan tales representaciones gráficas para los tres parámetros objetos de estudio (DQO, aromaticidad y polifenoles), haciendo uso de los experimentos de cinética, realizados a diferente velocidad de agitación (Tablas 5.11.10. a 5.11.12.) y a diferente masa de carbón activo (Tablas 5.11.13. a 5.11.15.). A modo de ejemplo, en la figura siguiente, se muestra la representación gráfica obtenida para el caso de la aromaticidad en la serie donde se modificó la velocidad de agitación.

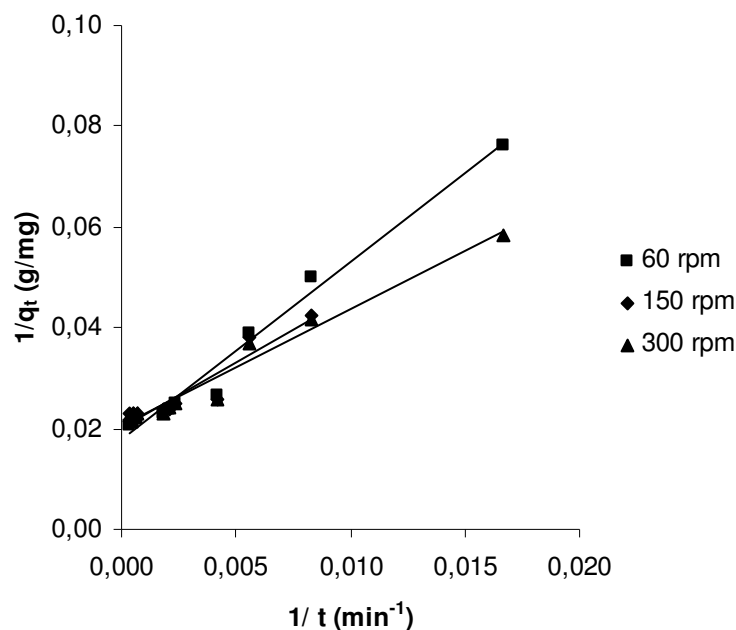


Figura 6.11.24. Determinación de la constante cinética (k_2) para la aromaticidad. Coagulación (hierro)-floculación/Carbón activo (CFF-C-8 a CFF-C-10).

Puede observarse que, en general los puntos experimentales se ajustan aceptablemente a líneas rectas de pendiente y ordenada en el origen positivas, confirmando la validez de la aplicación de este modelo cinético. Del mismo modo, se puede afirmar para las representaciones gráficas realizadas para los polifenoles y DQO. De la pendiente de cada una de las rectas se obtiene el valor de la constante cinética de pseudo segundo orden, para cada uno de los experimentos realizados.

En las Tablas 6.11.15. y 6.11.16. se muestran los valores obtenidos para la constante cinética de pseudo segundo orden, para los tres parámetros (DQO, aromaticidad y polifenoles totales), en las dos series realizadas, modificando la masa de carbón activo y la velocidad de agitación respectivamente. De las tablas mencionadas, se deduce que para este modelo cinético la constante cinética de pseudo segundo orden sufre un

ligero aumento con la masa de carbón activo y la velocidad de agitación para los tres parámetros estudiados.

Tabla 6.11.15. Valores de la constante cinética k_2 de los experimentos con variación de la masa de carbón activo.

W (gramos)	k_2 (g/mg·min)		
	DQO	A	PT
5	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-4}$
10	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$
15	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$

Tabla 6.11.16. Valores de la constante cinética k_2 de los experimentos con variación de la velocidad de agitación.

N (rpm)	k_2 (g/mg·min)		
	DQO	A	PT
60	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$
150	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
300	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$

6.11.5.4. Comparación de los modelos cinéticos propuestos.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se observa que el modelo cinético de pseudo primer orden no ajusta bien los datos experimentales de la cinética de adsorción. De todos los modelos propuestos, los modelos cinéticos de pseudo segundo orden y difusional ajustan satisfactoriamente los resultados experimentales y, por tanto, pueden ser aplicados para la obtención de los parámetros cinéticos en los procesos de adsorción de carbón activo sobre las aguas residuales de la industria corchera, previamente tratadas mediante el proceso de coagulación-floculación. Así, en el modelo cinético difusional, un

inconveniente es la aparición de ordenadas en el origen no nulas, algo que no debería suceder según la ecuación (6.11.11.).

Por ello, puede deducirse que la cinética de adsorción se ajusta en mejor medida a un modelo cinético de pseudo segundo orden, donde los valores de las constantes cinéticas (k_2) se mostraron en las Tablas 6.11.14. y 6.11.15., para variaciones de la masa de carbón activo y velocidad de agitación, respectivamente.

6.12. OXIDACIÓN CON REACTIVO DE FENTON-CARBÓN ACTIVO.

6.12.1. PARÁMETROS OBJETO DE ESTUDIO Y VARIABLES OPERATIVAS.

Las variables operativas modificadas en la realización de los experimentos de adsorción con carbón activo sobre aguas previamente tratadas mediante oxidación química con reactivo de Fenton han sido: masa de carbón activo, pH, temperatura y velocidad de agitación. Se intenta establecer la influencia que cada variable ejerce sobre la DQO, aromaticidad y polifenoles totales.

6.12.2. EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN CON EL REACTIVO DE FENTON.

Se realizó una caracterización del agua residual de partida y del agua residual resultante de la oxidación mediante reactivo de Fenton para ver la reducción en los parámetros estudiados. El tratamiento previo con reactivo de Fenton se llevó a cabo en unas condiciones óptimas de pH, temperatura, concentración de sal ferrosa y de peróxido de hidrógeno. El agua resultante del tratamiento con el reactivo Fenton se ajustó a pH 7 mediante hidróxido de calcio. A continuación, se muestran los valores obtenidos en la caracterización del agua inicial y una vez sometida al proceso con reactivo de Fenton:

Tabla 6.12.1. Características físico-químicas del agua residual de partida y del agua después del tratamiento con el reactivo de Fenton.

PARÁMETRO	Agua residual original	Agua tratada con reactivo de Fenton
DQO, mg/L	3156	495
A, mg/L	8356	467
PT, mg/L	626,1	33,5
pH	4,9	7,3

Como se puede observar en la Tabla 6.12.1. se consigue una buena reducción sobre las aguas de cocido de corcho en todos los parámetros estudiados, DQO (84,3%), aromaticidad (94,4%) y polifenoles totales (94,6%).

6.12.3. EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN MEDIANTE CARBÓN ACTIVO.

Después del tratamiento de oxidación química, y una vez filtrada el agua, se llevaron a cabo experimentos de adsorción con carbón activo de equilibrio y cinética, siguiendo el mismo procedimiento del apartado 6.11.3. A continuación se discuten los resultados obtenidos en cada serie experimental.

6.12.3.1. Experimentos de equilibrio.

Estos experimentos se llevaron a cabo variando las condiciones de operación: masa de carbón activo, temperatura y pH, con el fin de estudiar la influencia de estas variables sobre los parámetros contaminantes. En las Tablas 5.12.3. a 5.12.6. del Capítulo de Resultados se mostraron los

resultados DQO, aromaticidad y polifenoles totales obtenidos en cada una de las experiencias.

➤ ***Influencia de la masa de carbón activo y temperatura.***

Se realizaron experimentos a diferentes temperaturas (20, 40 y 60°C) y con distintas masas de carbón activo (0,25 a 5 gramos) con objeto de establecer la influencia de estas variables sobre la reducción de la DQO, aromaticidad y polifenoles. Los resultados quedan expuestos en las Tablas 5.12.4. a 5.12.6. del Capítulo de Resultados.

En la Tabla 6.12.2. y en la Figura 6.12.1. se muestra la evolución que sigue la reducción de la DQO (X_{DQO}) en función de la masa de carbón activo para las tres temperaturas ensayadas. Se observa que cuanto mayor es la masa de carbón empleado, mayor reducción de DQO se consigue para las tres temperaturas ensayadas. Sin embargo, el aumento de la temperatura conlleva una disminución de la capacidad de adsorción del carbón activo sobre este tipo de aguas previamente tratadas con el reactivo de Fenton. A 60°C, para una masa de 5 gramos la reducción de DQO es del 44%, mientras que 20°C la reducción de DQO es 75,3 %.

Tabla 6.12.2. Reducción de DQO en función de la masa de carbón activo y temperatura (pH 7).

Expto. F-C-1 :20°C		Expto. F-C-2 : 40°C		Expto. F-C- 3 : 60°C	
Carbón activo (g)	X_{DQO} (%)	Carbón activo (g)	X_{DQO} (%)	Carbón activo (g)	X_{DQO} (%)
0	0,0	0	0,0	0	0,0
0,5064	23,0	0,5044	36,2	0,5196	11,4
1,0073	48,8	1,0040	47,7	1,0328	33,0
2,0034	59,7	2,0118	58,1	2,0138	37,1
3,0185	68,6	3,0006	67,4	3,0286	40,8
4,0044	72,8	4,0021	68,1	4,0203	43,5
5,0118	75,3	5,0103	68,8	5,0356	44,2

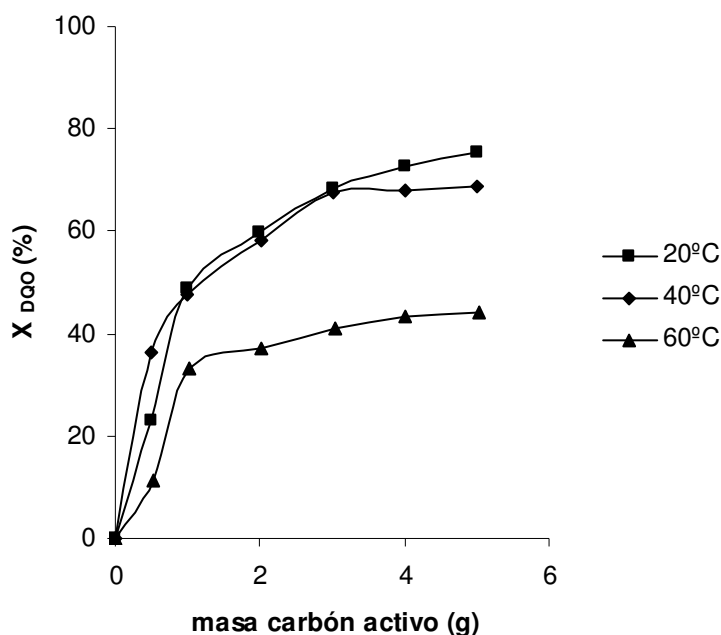


Figura 6.12.1. Influencia de la temperatura en la evolución de la DQO. Reactivo de Fenton-carbón activo (F-C-1 a F-C-3).

En el estudio de la influencia que ejerce la masa de carbón activo y la temperatura sobre la aromaticidad, en la Tabla 6.12.3. se muestran los valores de reducción de la aromaticidad obtenidos para las tres temperaturas ensayadas. Como se puede observar, un aumento de masa de carbón activo de 0,25 a 5 g conlleva una mayor reducción de compuestos aromáticos. Esta evolución se muestra en la Figura 6.12.2., donde se representan las conversiones de aromaticidad para distintas temperaturas y distintas concentraciones de carbón activo. Puede observarse que la reducción de compuestos aromáticos es muy elevada para todas las temperaturas. A dosis de carbón superiores a 3 gramos, no se observa mejoría en la reducción de los compuestos aromáticos. Para una masa de 5 gramos, la mayor reducción de aromaticidad se da para la temperatura de 40°C.

Tabla 6.12.3. Reducción de aromaticidad en función de la masa de carbón activo y temperatura (pH 7).

Expto. F-C-1 : 20°C		Expto. F-C-2 : 40°C		Expto. F-C-3 : 60°C	
Carbón activo (g)	X _A (%)	Carbón activo (g)	X _A (%)	Carbón activo (g)	X _A (%)
0	0	0	0,0	0	0,0
0,5064	27,8	0,5044	52,5	0,5196	30,3
1,0073	39,0	1,0040	68,7	1,0328	67,5
2,0034	65,4	2,0118	82,5	2,0138	77,9
3,0185	77,4	3,0006	88,7	3,0286	84,8
4,0044	84,3	4,0021	90,4	4,0203	88,1
5,0118	86,9	5,0103	94,1	5,0356	90,4

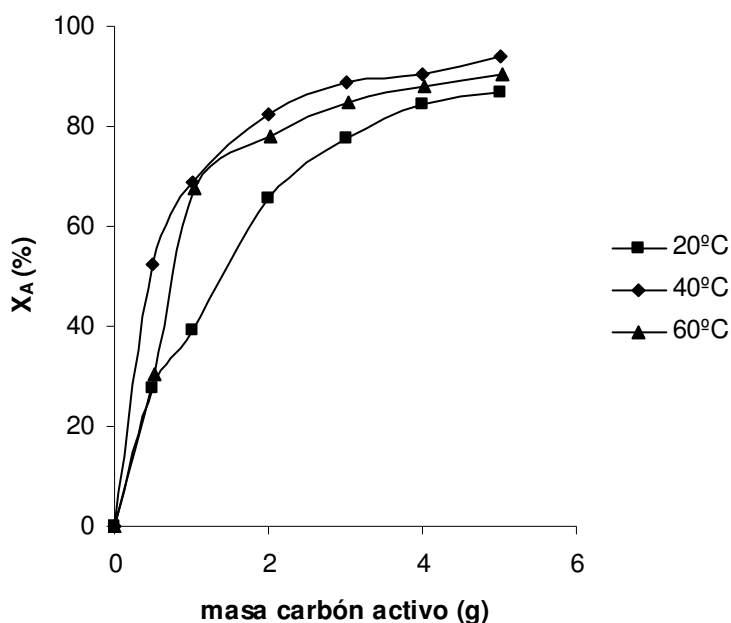


Figura 6.12.2. Influencia de la temperatura sobre la aromaticidad. Reactivo de Fenton-carbón activo (F-C-1 a F-C-3).

Por último, se estudia la influencia de la temperatura y masa de carbón activo sobre la reducción de los polifenoles totales. En la Tabla 6.12.4. se muestran los resultados de reducción de polifenoles totales para las tres temperaturas ensayadas. Al igual que ocurría en los dos parámetros estudiados anteriormente, con la concentración de 5 gramos se obtiene una

mayor reducción de compuestos polifenólicos. Respecto a la temperatura, la influencia en la reducción de polifenoles es moderada, aunque se aprecia una ligera mejoría para la temperatura de 40°C.

Tabla 6.12.4. Reducción de polifenoles en función de la masa de carbón activo y temperatura (pH 7).

Expto. F-C-1 : 20°C		Expto. F-C-2 : 40°C		Expto. F-C-3 : 60°C	
Carbón activo (g)	X _{PT} (%)	Carbón activo (g)	X _{PT} (%)	Carbón activo (g)	X _{PT} (%)
0	0,0	0	0,0	0	0,0
0,5064	41,4	0,5044	60,6	0,5196	54,3
1,0073	64,2	1,0040	78,2	1,0328	68,5
2,0034	69,8	2,0118	87,3	2,0138	78,4
3,0185	81,5	3,0006	88,5	3,0286	83,3
4,0044	84,6	4,0021	90,9	4,0203	88,9
5,0118	86,4	5,0103	92,1	5,0356	90,1

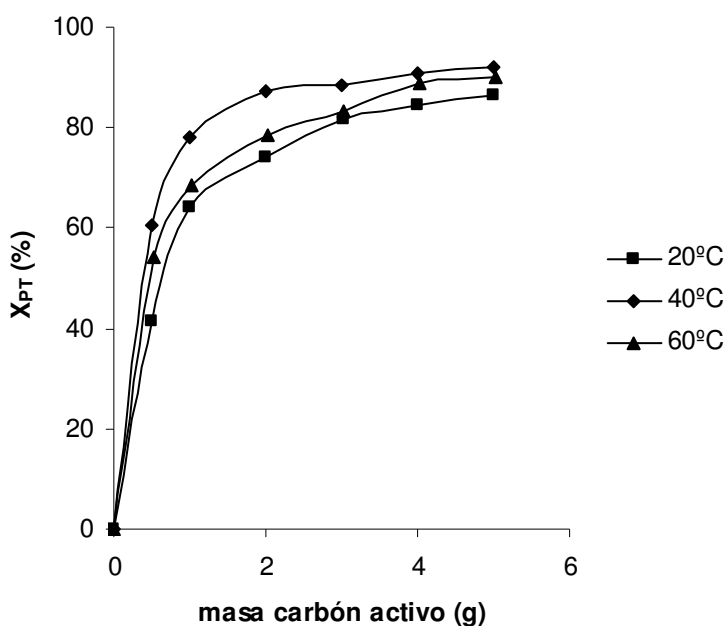


Figura 6.12.3. Influencia de la temperatura en la evolución de polifenoles totales. Reactivo de Fenton-carbón activo (F-C-1 a F-C-3).

En la anterior figura (6.12.3.) se muestra la evolución de la reducción de los polifenoles totales para distintas temperaturas.

En vista de los resultados obtenidos, se puede afirmar que para un rango de temperatura entre 20-40°C y para una masa de carbón entre 4-5 gramos, se favorece la adsorción de los compuestos orgánicos sobre carbón activo en las aguas previamente tratadas mediante reactivo de Fenton.

➤ *Influencia del pH.*

Se realizaron seis experimentos a diferentes valores de pH (4-9), manteniendo constante la temperatura (20°C) y la masa de carbón activo utilizada (2 g), con objeto de ver la influencia de esta variable sobre los tres parámetros objeto de estudio (DQO, aromaticidad y polifenoles totales). Los resultados se mostraron en el Capítulo de Resultados y quedan reflejados en la Figura 6.12.4. a 6.12.6.

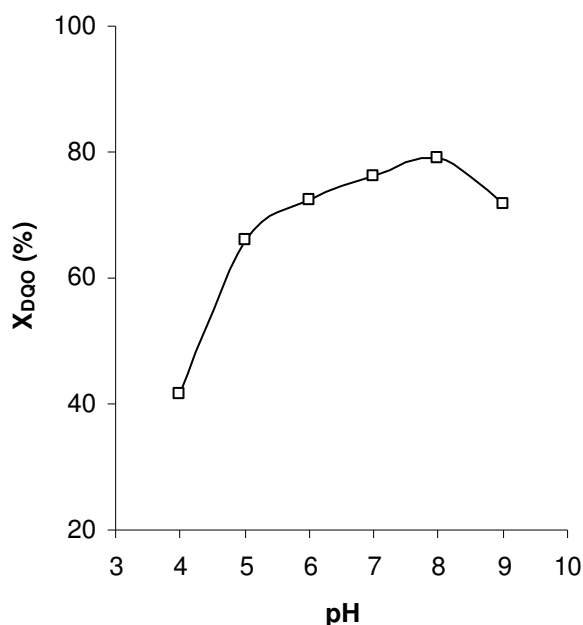


Figura 6.12.4. Influencia del pH en la evolución de la DQO. Reactivo de Fenton-carbón activo (F-C-4).

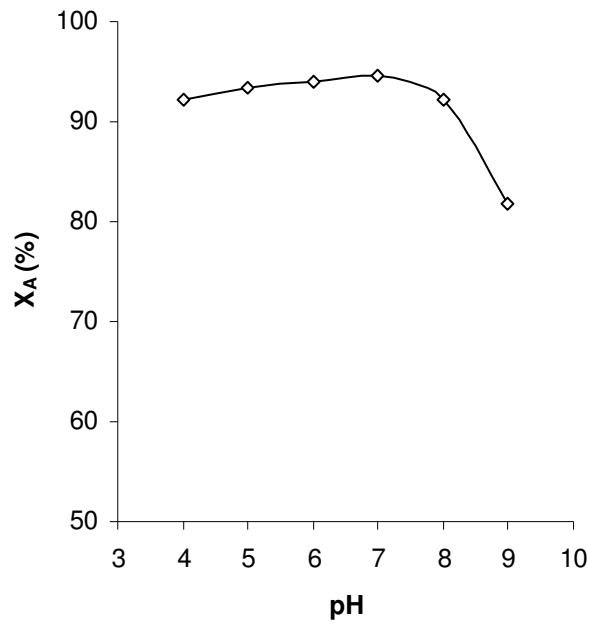


Figura 6.12.5. Influencia del pH en la evolución de la aromaticidad. Reactivo de Fenton-carbón activo (F-C-4).

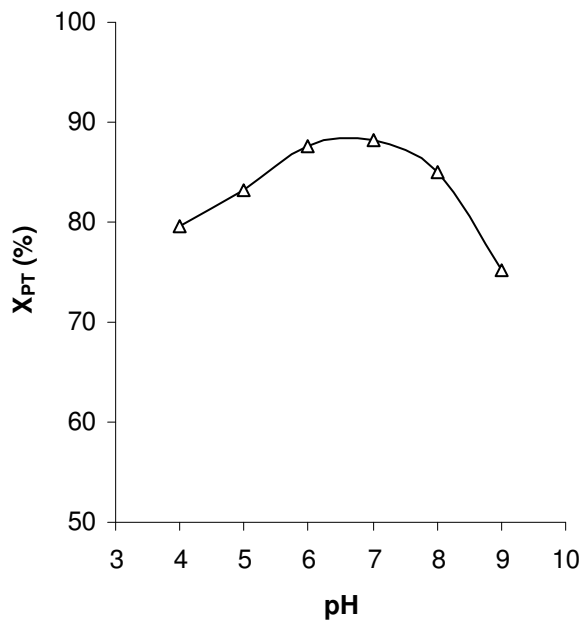


Figura 6.12.6. Influencia del pH en la evolución de polifenoles totales. Reactivo de Fenton-carbón activo (F-C-4).

Como se puede apreciar en la Figura 6.12.4., el pH tiene una influencia positiva sobre la reducción de DQO en el intervalo de 7 a 8, alcanzándose un valor máximo de eliminación de DQO (80%) a pH 8. A partir de ese valor se aprecia un descenso de la eficacia del carbón activo. De igual modo, en la Figura 6.12.5. aparece un rango de pH entre 4-7, donde se obtiene una mayor reducción de los compuestos aromáticos. Al igual que ocurría en la DQO, valores superiores de pH supone una pérdida de eficacia en la adsorción de este tipo de compuestos sobre el carbón activo. En la Figura 6.12.6. se observa un intervalo de pH (6-8) óptimo para la reducción de los compuestos polifenólicos.

Se puede afirmar que existe un rango de pH entre 6-8 donde se obtiene una mejoría en los valores de reducción de los parámetros contaminantes analizados.

6.12.3.2. Experimentos de cinética.

Se han realizado dos series diferentes de experimentos: en la primera serie se mantiene constante la masa de carbón activo y se varía la velocidad de agitación; en la segunda serie se modifica la masa de carbón activo manteniendo constante la velocidad de agitación.

➤ *Influencia de la velocidad de agitación.*

Se realizaron tres experimentos de adsorción manteniendo constante la masa de carbón activo (10 gramos), la temperatura (20°C) y el pH (7), y variando la velocidad de agitación (150, 300 y 500 rpm). En las Figuras 6.12.7. a 6.12.9. se muestran las evoluciones de los tres parámetros objeto de estudio (DQO, aromaticidad y polifenoles totales) frente al tiempo para las tres velocidades ensayadas. Se puede apreciar una disminución de estos

parámetros con el tiempo de operación y, de forma más importante, en los primeros minutos.

En las Figuras 6.12.7. a 6.12.9., se pone de manifiesto que para la velocidad de agitación de 500 rpm se consigue disminuir el contenido final de materia orgánica en el agua residual. Esto puede ser debido a la mayor difusión del carbón activo en el agua residual, favoreciendo el intercambio entre la fase sólida y líquida.

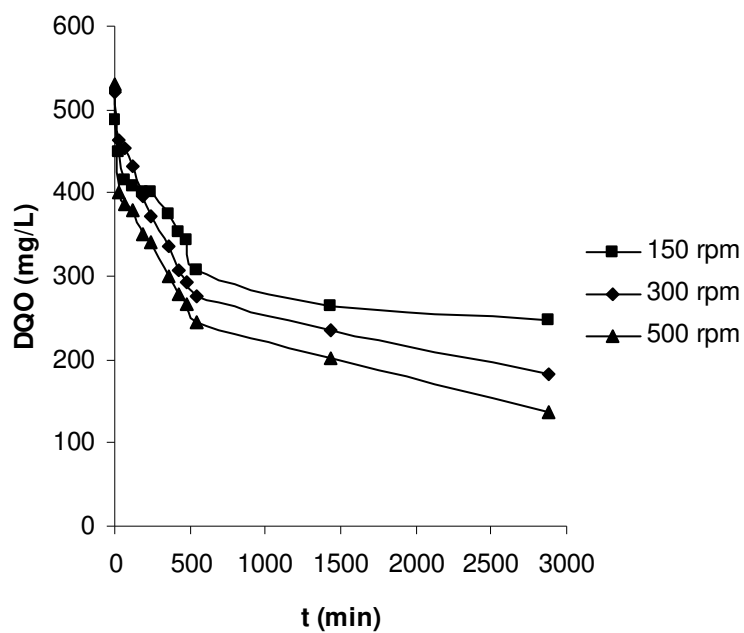


Figura 6.12.7. Influencia de la velocidad de agitación sobre la eliminación de la DQO. Reactivo de Fenton-carbón activo (F-C-5 a F-C-7).

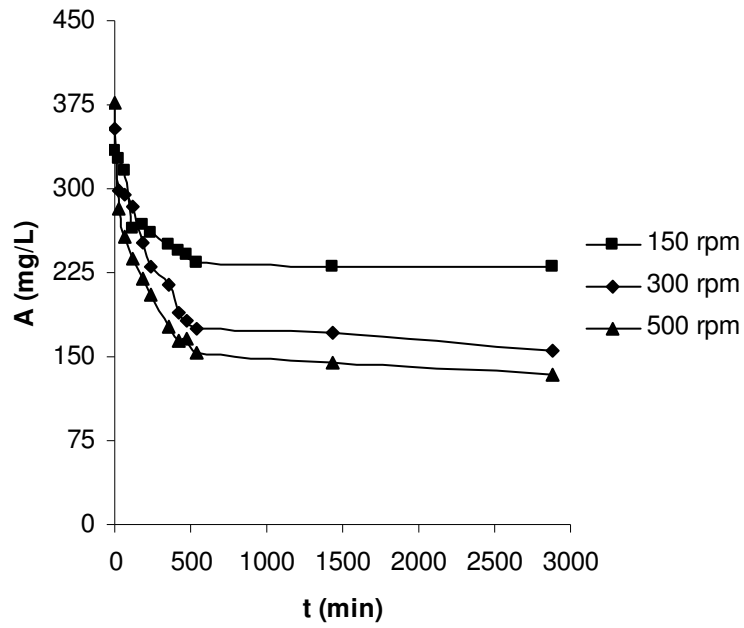


Figura 6.12.8. Influencia de la velocidad de agitación en la eliminación de la aromaticidad. Reactivo de Fenton-carbón activo (F-C-5 a F-C-7).

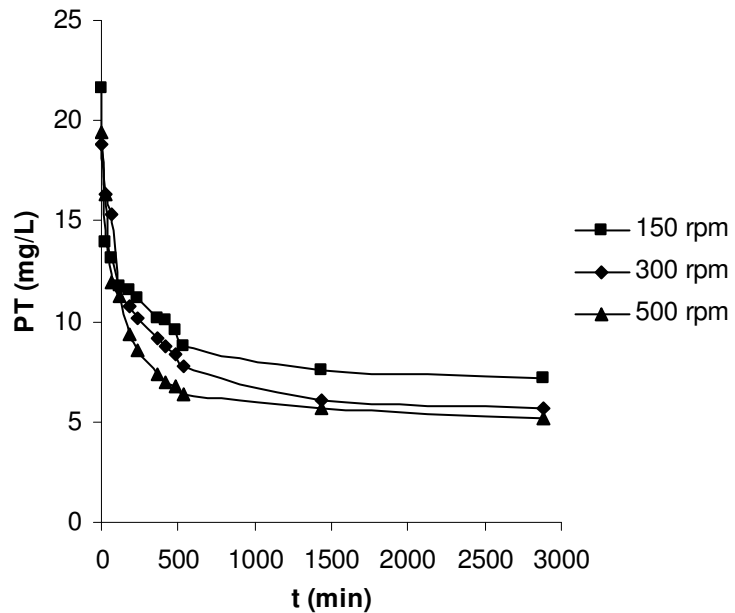


Figura 6.12.9. Influencia de la velocidad de agitación en la evolución de polifenoles. Reactivo de Fenton-carbón activo (F-C-5 a F-C-7).

Según lo observado en las figuras anteriores, se puede afirmar que la velocidad de agitación tiene una influencia positiva en la reducción de los tres parámetros analizados, siendo esta influencia menor en los compuestos fenólicos.

➤ **Influencia de la masa de carbón activo.**

En las Figuras 6.12.10., 6.12.11. y 6.12.12., se muestran los resultados obtenidos en la serie de experimentos realizados variando la masa de carbón activo (5, 10 y 15 g). Estos experimentos fueron realizados a una temperatura de 20°C, pH 7 y velocidad de agitación 150 rpm.

Como se puede observar en la Figura 6.12.10., la masa de carbón activo tiene una influencia positiva en la eliminación de la materia orgánica, siendo una de las variables que más influye en la evolución de la reducción de la DQO. A tiempo 2880 minutos, se consigue la mayor reducción de DQO (65%), utilizando 15 g de carbón activo.

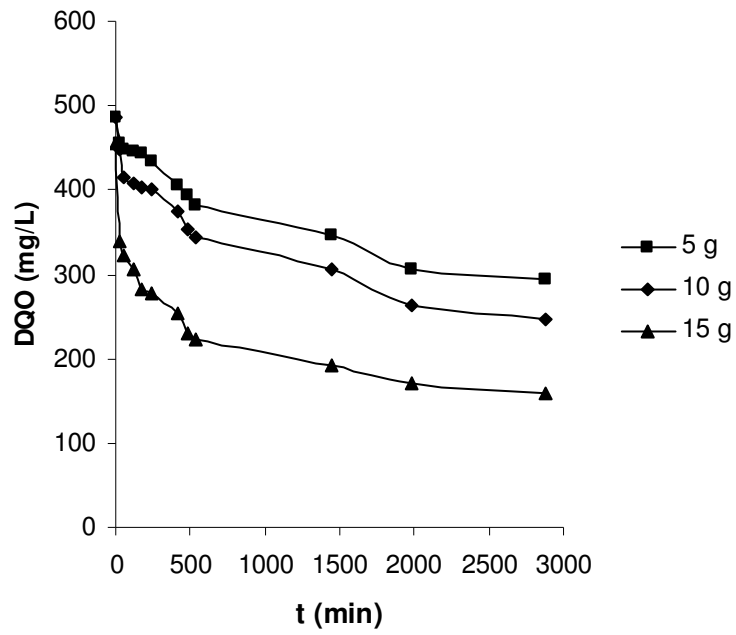


Figura 6.12.10. Influencia de la masa de carbón activo en la evolución de la DQO. Reactivo de Fenton-carbón activo (F-C-8 a F-C-10).

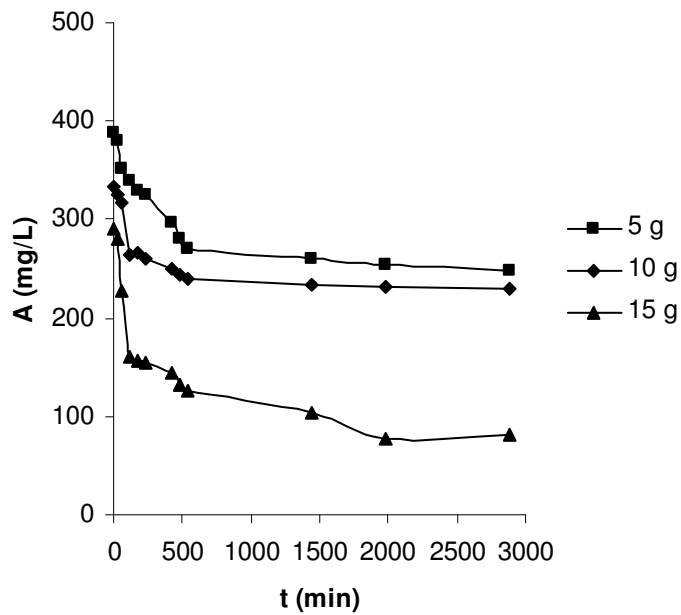


Figura 6.12.11. Influencia de la masa de carbón activo en la evolución de la aromaticidad. Reactivo de Fenton-carbón activo (F-C-8 a F-C-10).

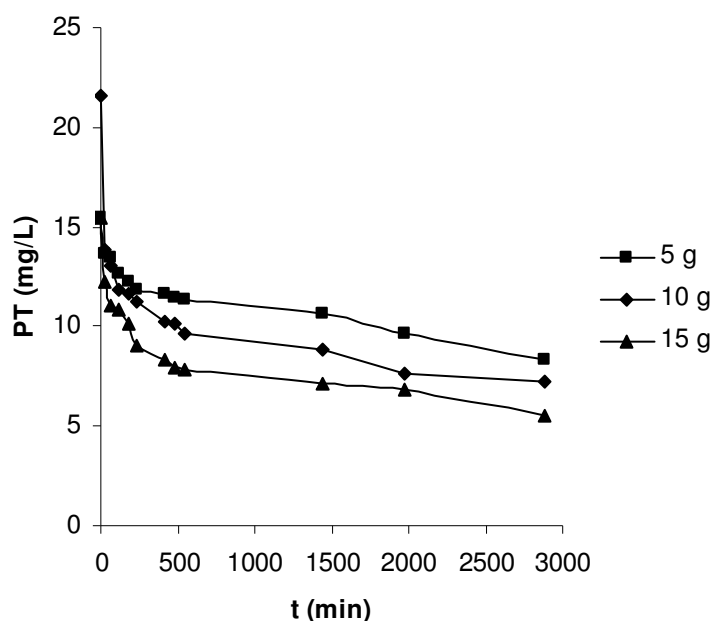


Figura 6.12.12. Influencia de la masa de carbón activo en la evolución de polifenoles totales. Reactivo de Fenton-carbón activo (F-C-8 a F-C-10).

En las Figuras 6.12.11. y 6.12.12. quedan reflejadas las evoluciones de la aromaticidad y polifenoles totales frente al tiempo para las tres masas de carbón activo ensayadas. Como era de esperar, en los experimentos en los que emplean la mayor dosis de carbón activo (15 g), se obtienen mejores resultados de eliminación de aromaticidad y polifenoles totales. La máxima conversión obtenida en aromaticidad (72,3%) y en polifenoles totales (65%), corresponde a los experimentos realizados con 15 gramos de carbón.

Con lo cual, se puede afirmar que la masa de carbón activo es un factor a tener en cuenta en los experimentos de cinética, pues ejerce una influencia positiva sobre los tres parámetros estudiados, siendo esta influencia mayor en la reducción de DQO y polifenoles totales.

6.12.4. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN.

Los datos de capacidad de adsorción para los experimentos realizados a 20°C, 40°C y 60°C, se determinan en condiciones constantes de temperatura y pH, según la ecuación (6.11.1.) propuesta en el apartado 6.11. (coagulación-floculación/carbón activo).

En las Tablas 6.12.5. a 6.12.7. se muestran las capacidades de adsorción obtenidas en estos experimentos, para los tres parámetros seleccionados (DQO, aromaticidad y polifenoles totales).

Tabla 6.12.5.

Expto. F-C-1			Temperatura = 20°C		pH = 7	
Aromaticidad			Polifenoles totales		DQO	
C ₀ = 157,6 mg/L			C ₀ = 16,2 mg/L		C ₀ = 283 mg/L	
W(g)	C* (mg/L)	q (mg/g)	C* (mg/L)	q (mg/g)	C* (mg/L)	q (mg/g)
0,5064	113,8	13,9	9,5	2,5	218	29,7
1,0073	96,1	9,8	5,8	1,7	145	22,1
2,0034	54,5	7,3	4,2	1,0	114	13,6
3,0185	35,6	5,5	3,0	0,6	89	10,3
4,0044	24,8	4,3	2,5	0,4	77	8,3
5,0118	20,6	3,4	2,2	0,3	70	6,8

Tabla 6.12.6.

<i>Expto. F-C-2</i>			Temperatura =40°C		pH = 7	
Aromaticidad			Polifenoles totales		DQO	
C ₀ = 156,4 mg/L			C ₀ = 16,5mg/L		C ₀ = 279 mg/L	
W(g)	C* (mg/L)	q (mg/g)	C* (mg/L)	q (mg/g)	C* (mg/L)	q (mg/g)
0,5044	74,3	19,1	6,5	2,3	178	16,5
1,004	49,0	12,6	3,6	1,2	146	12,6
2,0118	27,4	7,5	2,1	0,6	117	9,5
3,0006	17,7	5,4	1,9	0,4	91	7,0
4,0021	15,0	4,1	1,5	0,3	89	5,6
5,0103	9,3	3,4	1,3	0,2	87	4,5

Tabla 6.12.7.

<i>Expto. F-C-3</i>			Temperatura =60°C		pH = 7	
Aromaticidad			Polifenoles totales		DQO	
C ₀ = 218,3 mg/L			C ₀ = 12,1 mg/L		C ₀ = 448 mg/L	
W(g)	C* (mg/L)	q (mg/g)	C* (mg/L)	q (mg/g)	C* (mg/L)	q (mg/g)
0,5196	109,9	65,9	7,4	2,9	397	23,0
1,0328	51,2	41,1	5,1	2,3	300	16,0
2,0138	34,9	28,8	3,5	1,7	282	14,0
3,0286	23,9	20,3	2,7	1,2	265	13,0
4,0203	18,7	15,7	1,8	0,8	253	12,3
5,0356	15,2	12,7	1,6	0,7	250	12,1

En la Tabla 6.12.8. se muestran las capacidades de adsorción obtenidas en los experimentos en los que se varió el pH, manteniendo constante la temperatura. Como se puede apreciar, la influencia del pH es mínima sobre los valores de la capacidad de adsorción.

Tabla 6.12.8.

		<i>Expto. F-C-4</i>		Temperatura =20°C		W (g)= 2	
		Aromaticidad		Polifenoles totales		DQO	
		C ₀ = 694,6 mg/L		C ₀ = 16,1 mg/L		C ₀ = 310 mg/L	
W (g)	pH	C* (mg/L)	q (mg/g)	C* (mg/L)	q (mg/g)	C* (mg/L)	q (mg/g)
2,003	4,1	53,5	47,4	3,3	0,9	181	9,5
2,077	5,1	45,2	46,3	2,7	1,0	105	14,6
2,046	6,3	42,3	47,2	2,0	1,0	86	16,2
2,038	7,2	37,0	47,7	1,9	1,0	74	17,1
2,008	8,2	54,4	47,2	2,4	1,0	65	18,1
2,036	9,0	126	41,3	4,0	0,9	88	16,1

En las Figuras 6.12.13. a 6.12.15. se muestran las isotermas de adsorción para los experimentos realizados en las condiciones ya reflejadas en las tablas anteriores, a las tres temperaturas ensayadas (20, 40 y 60°C). Las representaciones se realizan para los tres parámetros objeto de estudio (DQO, aromaticidad y polifenoles totales).

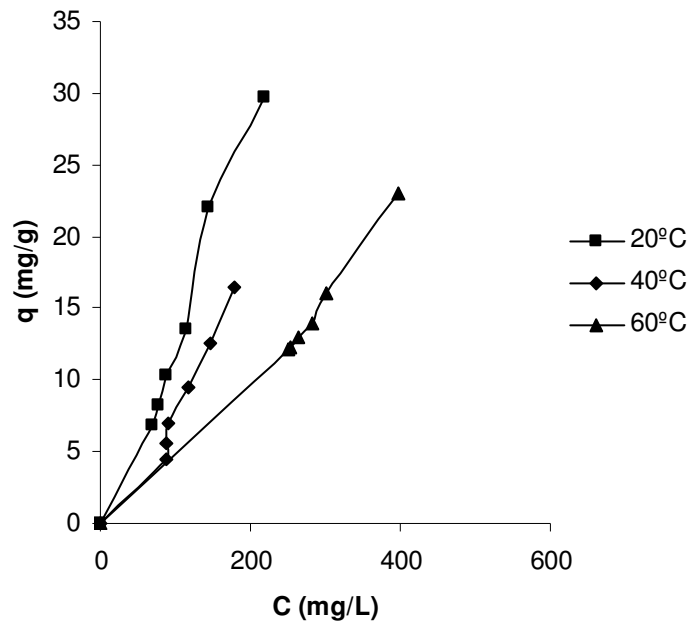


Figura 6.12.13. Isothermas de adsorción para la DQO. Reactivo de Fenton-carbón activo (F-C-1 a F-C-3).

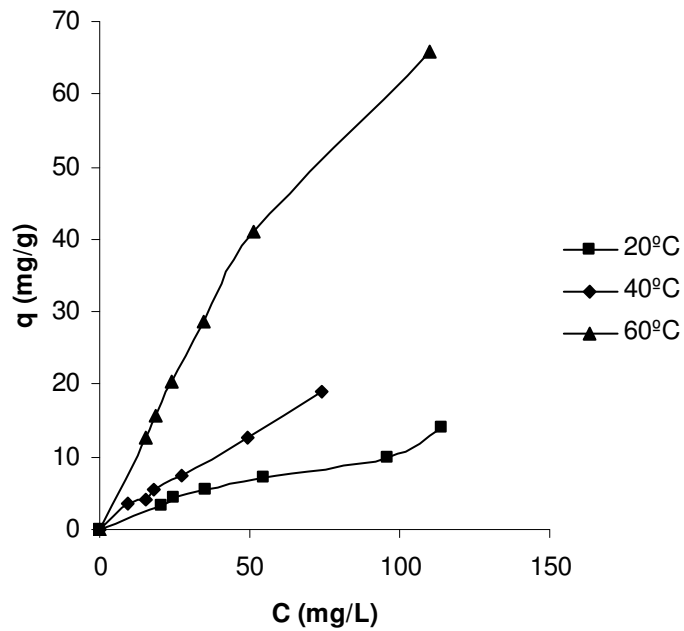


Figura 6.12.14. Isothermas de adsorción para la aromaticidad. Reactivo de Fenton-carbón activo (F-C-1 a F-C-3).

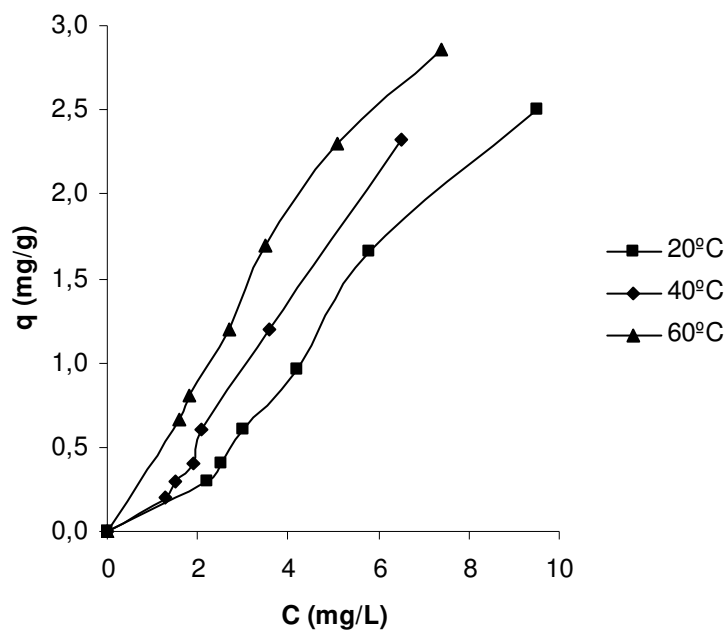


Figura 6.12.15. Isotermas de adsorción para los polifenoles totales. Reactivo de Fenton-carbón activo (F-C-1 a F-C-3).

A continuación, para la interpretación de las isotermas obtenidas en este trabajo, se utilizan las isotermas de Langmuir y de Freundlich.

6.12.4.1. Isoterma de Langmuir.

De igual forma que se llevó a cabo en el apartado 6.11.4.1, se realiza una representación gráfica del inverso de la capacidad frente a la inversa de la concentración siguiendo la ecuación (6.11.8.) utilizada en el apartado 6.11. coagulación-floculación/carbón activo). Si se cumple dicha ecuación, del ajuste se obtiene una línea recta, de cuya ordenada en el origen y pendiente se pueden deducir los parámetros de la ecuación de Langmuir k y k' .

En las Figuras 6.12.16. a 6.12.18. se muestran las representaciones para cada uno de los tres parámetros seleccionados (DQO, aromaticidad y polifenoles), a las tres temperaturas ensayadas.

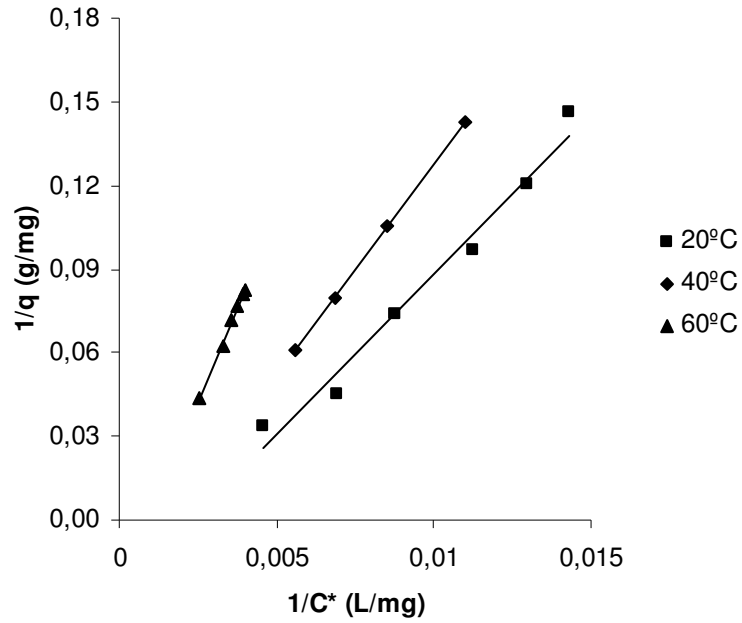


Figura 6.12.16. Representación de 1/q frente a 1/C* para la DQO. Reactivo de Fenton-carbón activo (F-C-1 a F-C-3).

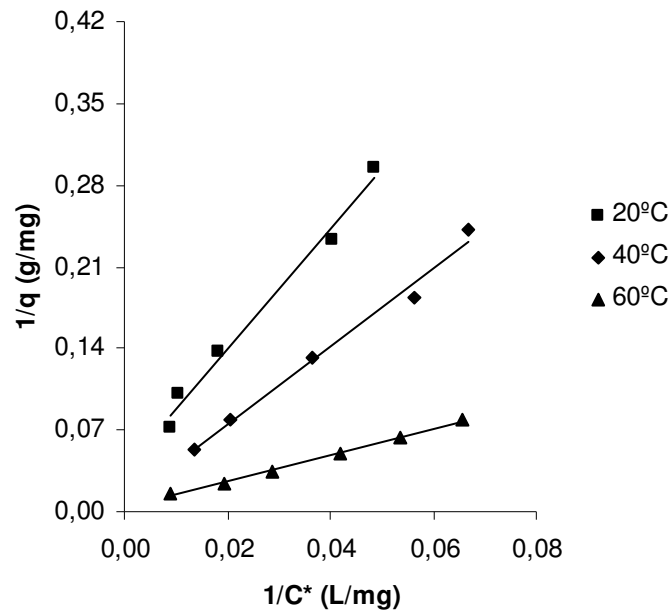


Figura 6.12.17. Representación de $1/q$ frente a $1/C^*$ para la aromaticidad. Reactivo de Fenton-carbón activo (F-C-1 a F-C-3).

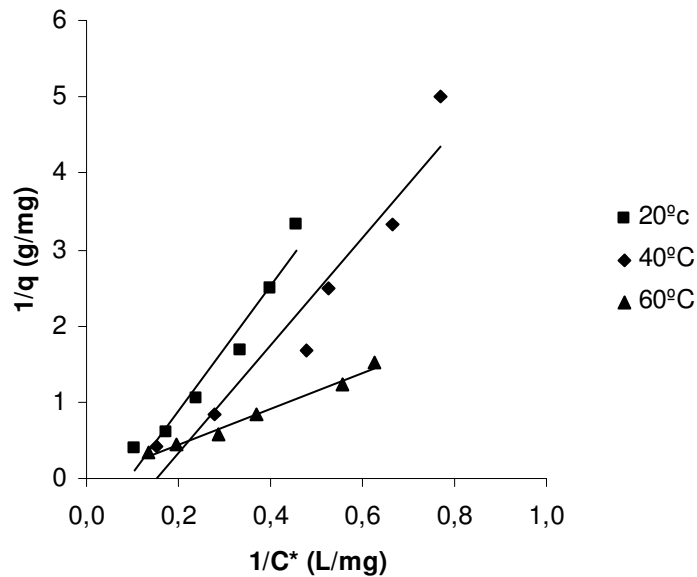


Figura 6.12.18. Representación de $1/q$ frente a $1/C^*$ para los polifenoles. Reactivo de Fenton-carbón activo (F-C-1 a F-C-3).

Como se aprecia en estas figuras, en general, se observa un agrupamiento de los puntos experimentales alrededor de líneas rectas. En la Tabla 6.12.9. se muestran los valores de las constantes k y k' obtenidas a partir de la pendiente y la ordenada en el origen, una vez ajustados los datos experimentales.

Tabla 6.12.9. Constantes de la ecuación de Langmuir.

	20°C		40°C		60°C	
	k (L/g)	k' (L/mg)	k (L/g)	k' (L/mg)	k (L/g)	k' (L/mg)
DQO	0,086	$-2,36 \cdot 10^{-3}$	0,056	$-3,10 \cdot 10^{-3}$	0,037	$-9,18 \cdot 10^{-4}$
A	0,195	$7,47 \cdot 10^{-3}$	0,299	$2,54 \cdot 10^{-3}$	0,885	$2,83 \cdot 10^{-3}$
PT	0,121	$-9,13 \cdot 10^{-2}$	0,141	$-1,53 \cdot 10^{-1}$	0,423	$-1,14 \cdot 10^{-2}$

Como se observa en la Tabla 6.12.9., para algunos parámetros como la DQO y polifenoles totales, y a las tres temperaturas ensayadas, se obtienen de los ajustes constantes negativas. Esto confirma que este modelo no es válido para interpretar los datos experimentales obtenidos en el equilibrio de adsorción de carbón activo.

6.12.4.2. Isoterma de Freundlich.

Con objeto de dar una correcta interpretación a estos resultados, se utiliza la ecuación de Freundlich. Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 6.11.4.2., se realiza una representación gráfica del logaritmo neperiano de la capacidad frente al logaritmo neperiano de la concentración, para cada uno de los tres parámetros seleccionados (DQO, aromaticidad y polifenoles totales) según la ecuación (6.11.10.) utilizada en el apartado anterior (coagulación-floculación/carbón activo). A continuación, en las Figuras 6.12.19 a 6.12.21. se muestran las representaciones para las tres temperaturas ensayadas.

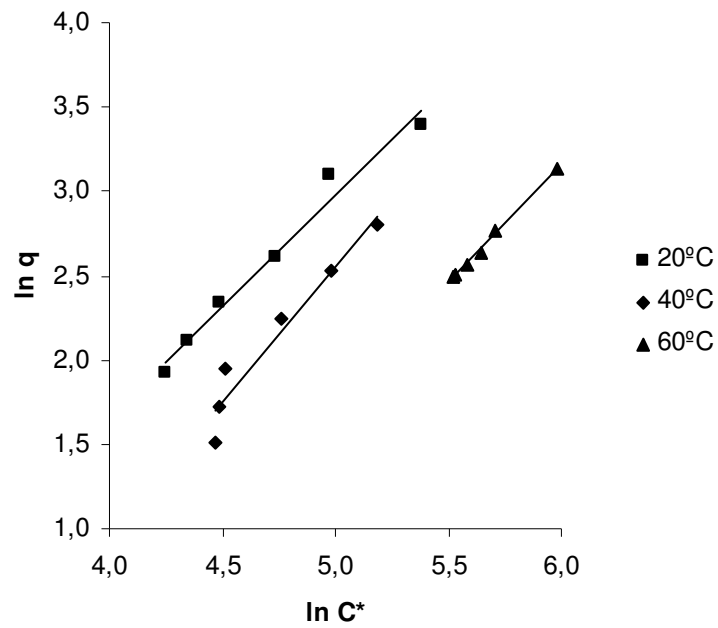


Figura 6.12.19. Representación de $\ln q$ frente a $\ln C^*$ para la DQO. Reactivo de Fenton-carbón activo (F-C-1 a F-C-3).

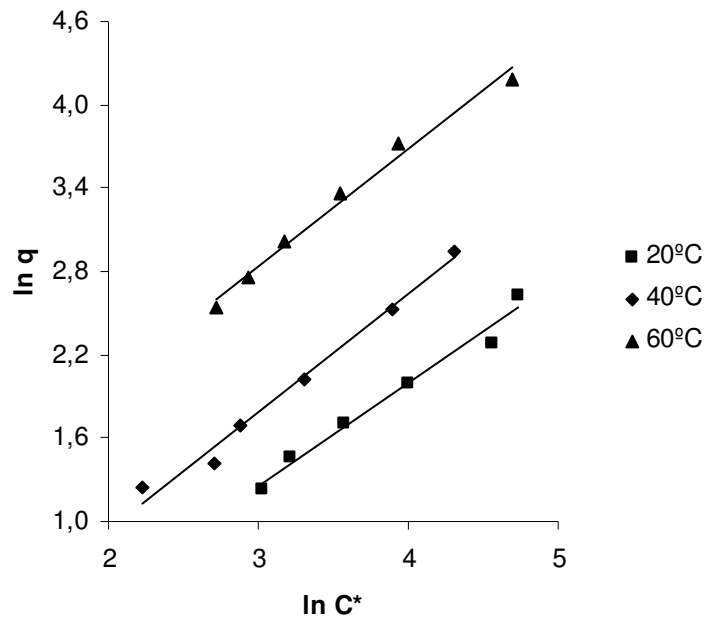


Figura 6.12.20. Representación de $\ln q$ frente a $\ln C^*$ para la aromaticidad. Reactivo de Fenton-carbón activo (F-C-1 a F-C-3).

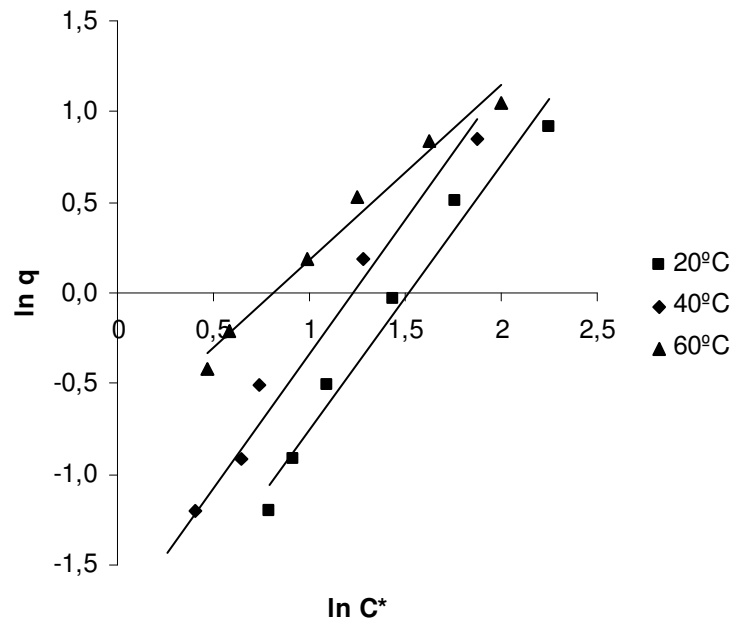


Figura 6.12.21. Representación de $\ln q$ frente a $\ln C^*$ para los polifenoles. Reactivo de Fenton-carbón activo (F-C-1 a F-C-3).

En las figuras anteriores se observa, en general, un satisfactorio agrupamiento de los puntos alrededor de líneas rectas. Así del ajuste por regresión de mínimos cuadrados de los datos experimentales, se obtienen los parámetros de la ecuación de Freundlich (veáse Tabla 6.2.10.).

Tabla 6.12.10. Constantes de la ecuación de Freundlich.

	20°C		40°C		60°C	
	k (mg/g)(L/mg) ⁿ	n	k (mg/g)(L/mg) ⁿ	n	k (mg/g)(L/mg) ⁿ	n
DQO	2,73.10 ⁻²	1,31	5,48.10 ⁻⁴	2,06	51,8.10 ⁻⁴	1,40
A	0,38	0,74	0,47	0,85	1,37	0,84
PT	0,11	1,46	0,16	1,49	0,45	0,97

Como se puede observar en la Tabla 6.12.10. no se puede establecer una relación de las constantes de la ecuación de Freundlich con la temperatura.

6.12.5. ESTUDIO CINÉTICO.

A continuación se realiza el estudio cinético aplicando los modelos propuestos en la bibliografía: modelo cinético de pseudo-primer, pseudo-segundo orden y el modelo cinético difusional (Yang y Al-Duri, 2005).

6.12.5.1. Modelo cinético difusional.

Para este modelo se emplea la ecuación (6.11.11.) utilizada en el apartado 6.11. (coagulación-floculación/carbón activo), que representa la capacidad de adsorción frente a $t^{0,5}$. Esta ecuación debe conducir a una recta que pasa por el origen si efectivamente el proceso de adsorción obedece a este modelo difusional. A partir de los resultados obtenidos en los experimentos de cinética, realizados a diferente velocidad de agitación (veáse Tablas 5.12.7. a 5.12.9. del Capítulo de Resultados) y a diferente

masa de carbón activo (Tablas 5.12.10. a 5.12.12.) se realizan las representaciones gráficas para los tres parámetros estudiados (DQO, aromaticidad y polifenoles totales). A modo de ejemplo, se muestra la representación gráfica obtenida para el caso de la aromaticidad con la variación de la velocidad de agitación.

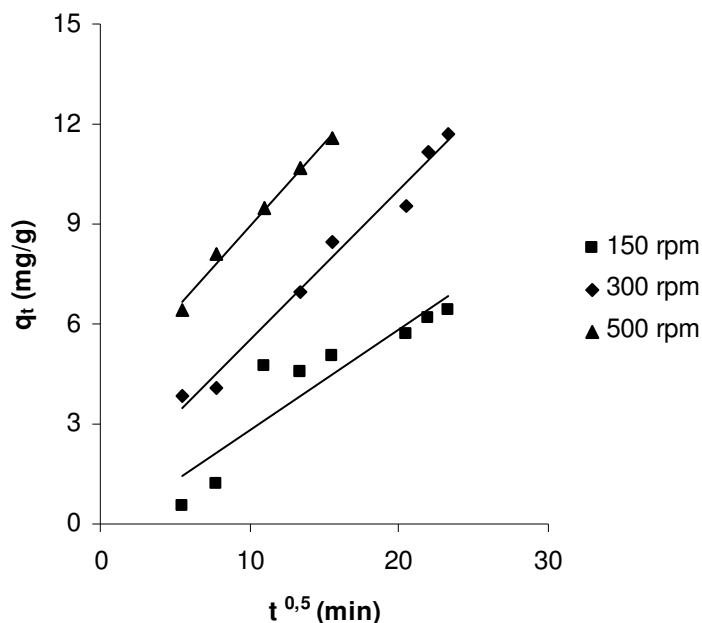


Figura 6.12.22. Determinación de k_p para aromaticidad. Reactivo de Fenton-carbón activo (F-C-5 a F-C-7).

En la Figura 6.12.22. puede observarse que los puntos experimentales se ajustan aceptablemente a líneas rectas, de pendiente positiva, confirmando la validez de la aplicación del modelo difusional a los resultados experimentales. Estos resultados se confirman de la misma forma para los polifenoles y DQO, en los experimentos donde se modificó la masa de carbón activo y en los experimentos donde se modificó la velocidad de agitación.

Teniendo en cuenta la ecuación (6.11.11.), la pendiente de cada una de las rectas obtenidas es el valor de k_p . Con este valor, y una vez obtenida la capacidad en el equilibrio, q_e , se determina el parámetro de este modelo

(difusividad, D) mediante la ecuación (6.11.12.). Por ejemplo, para el caso de la aromaticidad con la velocidad de 150 rpm:

- $y = 0,3063.x - 0,2502 \rightarrow k_p = 0,3063$
- A 20°C la ecuación de Freundlich es : $q^* = 0,38.C^{0,74}$
- Por la definición de capacidad : $q^* = \frac{(C_0 - C^*) \cdot V}{W} = (334 - C^*) \cdot 0,5 / (5 \cdot 0,7306)$

De estas dos ecuaciones se obtiene el valor de C* y por tanto el valor de q_e.

En las Tablas 6.12.11. y 6.12.12. quedan reflejados los parámetros obtenidos para la DQO, aromaticidad y polifenoles en los experimentos en los que se modificaron la masa de carbón activo y la velocidad de agitación respectivamente, haciendo uso del modelo cinético difusional.

Tabla 6.12.11. Parámetros del modelo difusional en los experimentos con variación de la masa de carbón activo.

		W (gramos)		
		5	10	15
DQO	k _p (mg/g min ^{0.5})	0,49	0,29	0,22
	q _e (mg/g)	35	35	32
	D (cm ² /min)	1,80·10 ⁻⁷	6,13·10 ⁻⁸	4,01·10 ⁻⁸
A	k _p (mg/g min ^{0.5})	0,71	0,31	0,23
	q _e (mg/g)	21	19	17
	D (cm ² /min)	9,58·10 ⁻⁷	2,29·10 ⁻⁷	1,59·10 ⁻⁷
PT	k _p (mg/g min ^{0.5})	0,019	0,015	0,011
	q _e (mg/g)	1,9	2,0	1,8
	D (cm ² /min)	1,63·10 ⁻⁷	5,19·10 ⁻⁸	5,70·10 ⁻⁸

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la Tabla 6.12.11., se observa para los tres parámetros estudiados una disminución del parámetro k_p con el aumento de la masa de carbón activo y una disminución sensible de los valores de la difusividad con la masa de carbón activo.

Esta misma tendencia se observó en el apartado anterior (coagulación-floculación/carbón activo), donde los parámetros k_p y D disminuían con la masa de carbón activo.

Tabla 6.12.12. Parámetros del modelo difusional en los experimentos con variación de la velocidad de agitación.

		N (rpm)		
		150	300	500
DGO	k_p (mg/g min ^{0.5})	0,29	0,34	0,35
	q_e (mg/g)	35	37	38
	D (cm ² /min)	$6,13 \cdot 10^{-8}$	$7,36 \cdot 10^{-8}$	$7,43 \cdot 10^{-8}$
A	k_p (mg/g min ^{0.5})	0,31	0,45	0,50
	q_e (mg/g)	19	20	21
	D (cm ² /min)	$2,29 \cdot 10^{-7}$	$4,51 \cdot 10^{-7}$	$5,10 \cdot 10^{-7}$
PT	k_p (mg/g min ^{0.5})	0,015	0,029	0,031
	q_e (mg/g)	2,0	1,7	1,7
	D (cm ² /min)	$5,19 \cdot 10^{-8}$	$2,57 \cdot 10^{-7}$	$2,78 \cdot 10^{-7}$

Como era de esperar, en la Tabla 6.12.12. se observa que la velocidad de agitación tiene un efecto positivo tanto sobre k_p como la difusividad en los tres parámetros estudiados (DGO, aromaticidad y polifenoles totales). Esta misma tendencia se daba también para los experimentos de coagulación-floculación/carbón activo.

6.12.5.2. Modelo cinético de pseudo-primer orden.

Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 6.11.5.2., para este modelo cinético se representa el $\ln (q_e - q_t)$ frente al tiempo según la ecuación (6.11.14.) utilizada en dicho apartado. Dicha representación debe conducir a una recta, de cuya pendiente se obtiene el valor de la constante cinética.

A partir de los resultados obtenidos en los experimentos de cinética, realizados a diferente velocidad de agitación y a diferente masa de carbón activo, se realizan las representaciones gráficas para los parámetros estudiados. A modo de ejemplo, se muestra la representación gráfica obtenida para el caso de la DQO, para los experimentos donde se varía la masa de carbón activo.

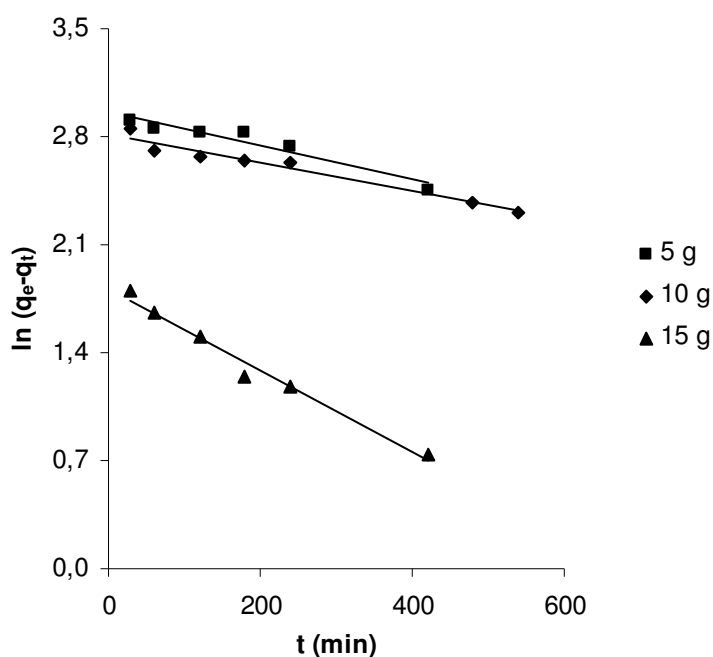


Figura 6.12.23. Determinación de la constante cinética (k_1) para la DQO. Reactivo de Fenton-carbón activo (F-C-8 a F-C-10).

Puede observarse que los datos experimentales se ajustan bien a líneas rectas de pendiente negativa y ordenada en el origen positiva. La pendiente de cada una de las rectas es la constante cinética de pseudo-primer orden.

A continuación, en las Tablas 6.12.13. y 6.12.14. se resumen los valores obtenidos para la constante cinética de pseudo primer orden para los tres parámetros seleccionados (DQO, aromaticidad y polifenoles) en aquellos experimentos donde se modificaron la masa de carbón activo y la velocidad de agitación respectivamente.

Tabla 6.12.13. Valores de la constante cinética k_1 de los experimentos con variación de la masa de carbón activo.

W (gramos)	A		PT		DQO	
	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})
5	21	$2,7 \cdot 10^{-3}$	1,9	$0,3 \cdot 10^{-3}$	35	$1,1 \cdot 10^{-3}$
10	19	$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,0	$0,5 \cdot 10^{-3}$	35	$0,9 \cdot 10^{-3}$
15	17	$2,8 \cdot 10^{-3}$	1,8	$0,3 \cdot 10^{-3}$	32	$2,7 \cdot 10^{-3}$

Tabla 6.12.14. Valores de la constante cinética k_1 de los experimentos con variación de la velocidad de agitación.

N (rpm)	A		PT		DQO	
	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})
150	19	$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,0	$0,5 \cdot 10^{-3}$	35	$0,9 \cdot 10^{-3}$
300	20	$2,8 \cdot 10^{-3}$	1,7	$2,1 \cdot 10^{-3}$	37	$1,0 \cdot 10^{-3}$
500	21	$6,7 \cdot 10^{-3}$	1,7	$3,1 \cdot 10^{-3}$	38	$1,4 \cdot 10^{-3}$

En los experimentos realizados variando la masa de carbón activo (Tabla 6.12.13.), no se observa una relación entre esta variable y la constante cinética en los tres parámetros estudiados. Sin embargo, sí se aprecia relación entre la constante cinética y la velocidad de agitación,

aumentando los valores de dichas constantes con la misma en la DQO, aromaticidad y polifenoles (veáse Tabla 6.12.14.).

6.12.5.3. Modelo cinético de pseudo-segundo orden.

En este apartado se realiza un estudio cinético de la adsorción del carbón activo siguiendo un modelo cinético de pseudo-segundo orden. Como se comentó en el apartado 6.11.5.3., si el proceso de adsorción sigue una cinética de pseudo-segundo orden, una representación gráfica de $1/q_t$ frente a la inversa del tiempo según la ecuación (6.11.16.), debe conducir a una recta de cuya pendiente se obtiene la constante cinética k_2 .

Se realizan representaciones gráficas para los tres parámetros objetos de estudio haciendo uso de los experimentos de cinética, realizados a diferente velocidad de agitación y a diferente masa de carbón activo. A modo de ejemplo, en la figura siguiente, se muestra la representación gráfica obtenida para el caso de los polifenoles totales en la serie donde se modificó la velocidad de agitación.

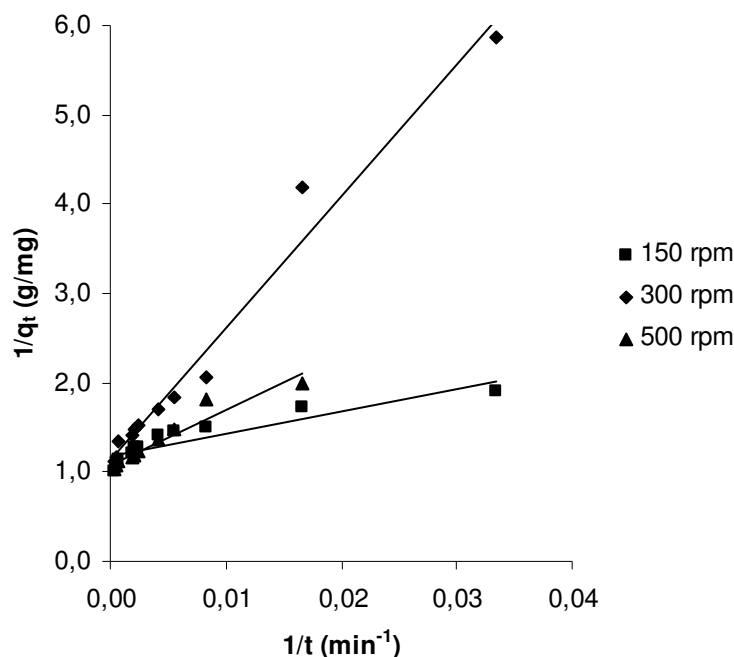


Figura 6.12.24. Determinación de la constante cinética (k_2) para los polifenoles. Reactivo de Fenton-carbón activo (F-C-5 a F-C-7).

Como se puede observar en la Figura 6.12.24., los puntos experimentales se ajustan aceptablemente a líneas rectas de pendiente y ordenada en el origen positivas, confirmando la validez de la aplicación de este modelo cinético. Del mismo modo, se puede afirmar para las representaciones gráficas realizadas para la DQO y aromaticidad. De la pendiente de cada una de las rectas se obtiene el valor de la constante cinética de pseudo segundo orden, para cada uno de los experimentos realizados.

En las Tablas 6.12.15. y 6.12.16. se muestran los valores obtenidos para la constante cinética de pseudo segundo orden, para los tres parámetros, en las dos series realizadas, modificando la masa de carbón activo y la velocidad de agitación respectivamente.

En las Tablas 6.12.15. y 6.12.16. se observa que la constante cinética de pseudo segundo orden, de forma general, aumenta sensiblemente con la masa de carbón activo y la velocidad de agitación para los tres parámetros

estudiados, poniéndose de manifiesto una relación directa de estas variables con la constante cinética de pseudo segundo orden.

Tabla 6.12.15. Valores de la constante cinética k_2 de los experimentos con variación de la masa de carbón activo.

W (gramos)	k_2 (g/mg·min)		
	DQO	A	PT
5	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$9,2 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$
10	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$
15	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$

Tabla 6.12.16. Valores de la constante cinética k_2 de los experimentos con variación de la velocidad de agitación.

N (rpm)	k_2 (g/mg·min)		
	DQO	A	PT
150	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$
300	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$
500	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$

6.12.5.4. Comparación de los modelos cinéticos propuestos.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se observa que el modelo cinético de pseudo primer orden no se ajusta favorablemente a los datos experimentales de la cinética de adsorción. Sin embargo, los modelos cinéticos de pseudo segundo orden y difusional se ajustan aceptablemente a los resultados, si bien en el modelo cinético difusional aparecen ordenadas en el origen no nulas, lo cual pone en duda la aplicación general de este modelo.

De todo ello, puede concluirse que el modelo de pseudo segundo orden es el más adecuado para interpretar los resultados cinéticos para este proceso.

6.13. OXIDACIÓN MEDIANTE OZONO-CARBÓN ACTIVO.

6.13.1. PARÁMETROS OBJETO DE ESTUDIO Y VARIABLES OPERATIVAS.

En este apartado de adsorción con carbón activo sobre aguas previamente tratadas con ozono, las variables que se han modificado han sido la masa de carbón activo, pH, temperatura y velocidad de agitación. De este modo, se estudia la influencia que cada variable ejerce sobre la DQO, aromaticidad y polifenoles. Los resultados obtenidos en cada experimento se mostraron en el Capítulo 5.

6.13.2. EXPERIMENTOS DE OZONIZACIÓN.

Se han llevado a cabo dos ensayos previos combinados de ozonización y adsorción con carbón activo sobre las aguas residuales de la industria corchera. Estos ensayos se han realizado con dos ozonizadores distintos con objeto de determinar las condiciones de ozonización idóneas para el tratamiento posterior con carbón activo.

Se mantuvieron constantes unas determinadas variables tanto para la oxidación química mediante ozono, como para el posterior tratamiento con carbón activo. Se utilizaron dos tipos de ozonizadores, con distinta presión de ozono a la entrada del reactor: Sander modelo 300.5 (3,3 kPa) y Sander modelo 301.7 (4,9 kPa). Para el posterior tratamiento con carbón activo, se utilizaron distintas masas de carbón activo (0,5, 1, 2, 3, 4 y 5 gramos).

Para observar el grado de depuración conseguido tras el tratamiento mediante ozono y posterior adsorción mediante carbón activo, se realiza una caracterización del agua residual de partida y del agua residual resultante del tratamiento conjunto.

En las Tablas 6.13.1. y 6.13.2. se observa una notable depuración cuando el agua procedente de la industria corchera es sometida a un tratamiento previo con ozono y a un posterior tratamiento de adsorción con carbón activo.

Tabla 6.13.1. Características físico-químicas del agua residual de partida y la obtenida tras el proceso combinado ozono-carbón activo. (Ozonizador Sander modelo 300.5)

PARÁMETRO	Agua residual original	Agua tratada con ozono	Agua tratada con carbón activo (5 g)	Reducción O₃-C (%)
DQO, mg/L	3644	2536	1130	69,0
A, mg/L	7695	4003	1508	80,4
PT, mg/L	648,2	167,8	49,8	92,3

Tabla 6.13.2. Características físico-químicas del agua residual de partida y la obtenida tras el proceso combinado ozono-carbón activo. (Ozonizador Sander modelo 301.7)

PARÁMETRO	Agua residual original	Agua tratada con ozono	Agua tratada con carbón activo (5 g)	Reducción O₃-C (%)
DQO, mg/L	3657	2390	1700	53,5
A, mg/L	7646	2651	1109	85,5
PT, mg/L	638,4	167,3	53,9	91,6

De cara a la elección del ozonizador más adecuado, el modelo Sander 300.5 es el elegido para el tratamiento previo a aplicar a las aguas residuales del corcho.

6.13.3. EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN MEDIANTE CARBÓN ACTIVO.

El agua resultante del tratamiento de oxidación química con ozono, se filtró para posteriormente llevar a cabo los experimentos de adsorción con carbón activo. Siguiendo la misma línea que en los apartados anteriores (coagulación-floculación/carbón activo y reactivo de Fenton-carbón activo), se realizaron una serie de experimentos de equilibrio y cinética.

6.13.3.1. Experimentos de equilibrio.

Estos experimentos se llevaron a cabo variando las condiciones de operación: masa de carbón activo (5, 10 y 15 g), temperatura (20°C, 40°C y 60°C) y pH (4-9), para estudiar la influencia de estas variables sobre los parámetros estudiados (DQO, aromaticidad y polifenoles totales). En las Tablas 5.13.6. a 5.13.9. del Capítulo de Resultados se mostraron los resultados obtenidos en cada una de las experiencias para aromaticidad, polifenoles totales y DQO.

➤ *Influencia de la masa de carbón activo y temperatura.*

Para establecer la influencia de estas variables sobre la reducción de la DQO, se realizaron experimentos a 20, 40 y 60°C, manteniendo el pH (7) constante. Los resultados quedan expuestos en las Tablas 5.13.6. a 5.13.8. del Capítulo de Resultados. En las Tablas 6.13.3. a 6.13.5. y en las Figuras 6.13.1. a 6.13.3. se muestran las evoluciones que siguen las reducciones de la DQO, aromaticidad y polifenoles en función de la masa de carbón activo para las tres temperaturas ensayadas.

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

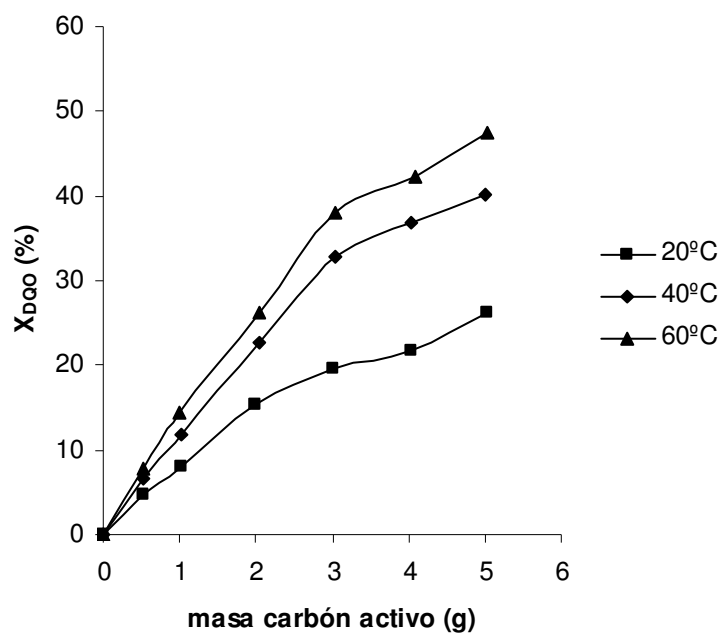


Figura 6.13.1. Influencia de la temperatura en la evolución de la DQO. Ozono-carbón activo (O-C-1 a O-C-3).

Tabla 6.13.3. Reducción de DQO en función de la masa de carbón activo y temperatura.

Expto. O-C-1 :20°C		Expto. O-C-2 : 40°C		Expto. O-C-3 : 60°C	
Carbón activo (g)	X _{DQO} (%)	Carbón activo (g)	X _{DQO} (%)	Carbón activo (g)	X _{DQO} (%)
0	0,0	0	0,0	0	0,0
0,5254	4,7	0,5223	6,6	0,5121	7,8
1,0117	8,0	1,0118	11,9	1,0061	14,4
2,0034	15,4	2,0369	22,6	2,0505	26,2
3,0262	19,6	3,0324	32,8	3,0513	38,0
4,0451	21,7	4,0466	36,8	4,0749	42,2
5,0321	26,2	5,0021	40,1	5,0339	47,5

En la Figura 6.13.1. y en la Tabla 6.13.3., se observa que cuanto mayor es la masa de carbón, la reducción alcanzada de DQO también es mayor. Respecto a la influencia de la temperatura, a 60°C se alcanza mayor

conversión de este parámetro, obteniéndose una reducción de la DQO cercana al 50%.

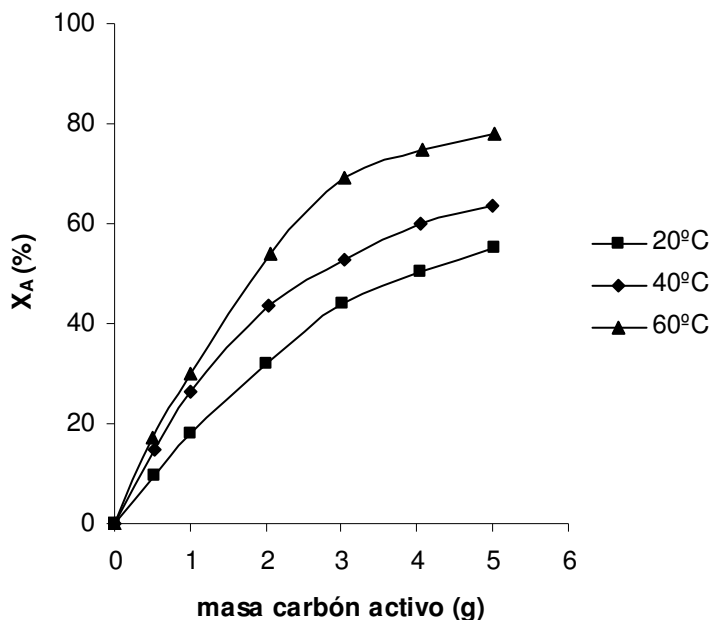


Figura 6.13.2. Influencia de la temperatura en la evolución de la aromaticidad. Ozono-carbón activo (O-C-1 a O-C-3).

Tabla 6.13.4. Reducción de aromaticidad en función de la masa de carbón activo y temperatura.

Expto. O-C-1 :20°C		Expto. O-C-2 : 40°C		Expto. O-C-3 : 60°C	
Carbón activo (g)	X _A (%)	Carbón activo (g)	X _A (%)	Carbón activo (g)	X _A (%)
0	0,0	0	0,0	0	0,0
0,5254	9,5	0,5223	15,0	0,5121	17,4
1,0117	18,0	1,0118	26,3	1,0061	30,0
2,0034	32,1	2,0369	43,8	2,0505	54,0
3,0262	44,0	3,0324	53,0	3,0513	69,3
4,0451	50,4	4,0466	60,0	4,0749	74,7
5,0321	55,2	5,0021	63,5	5,0339	78,0

En la Tabla 6.13.4. y en la Figura 6.13.2, se observa para los compuestos aromáticos la misma tendencia que para la DQO. A mayor masa de carbón (5 g) se alcanzan mayores reducciones de compuestos aromáticos para las tres temperaturas ensayadas. Respecto a la temperatura, se observa un aumento de la reducción de compuestos aromáticos a medida que ésta aumenta. Se obtiene una conversión del 78% para la temperatura de 60°C, y con la mayor masa de carbón activo utilizada, 5 g (3,5 gramos en seco). Por último, se estudia la influencia de la temperatura y masa de carbón activo sobre los polifenoles totales.

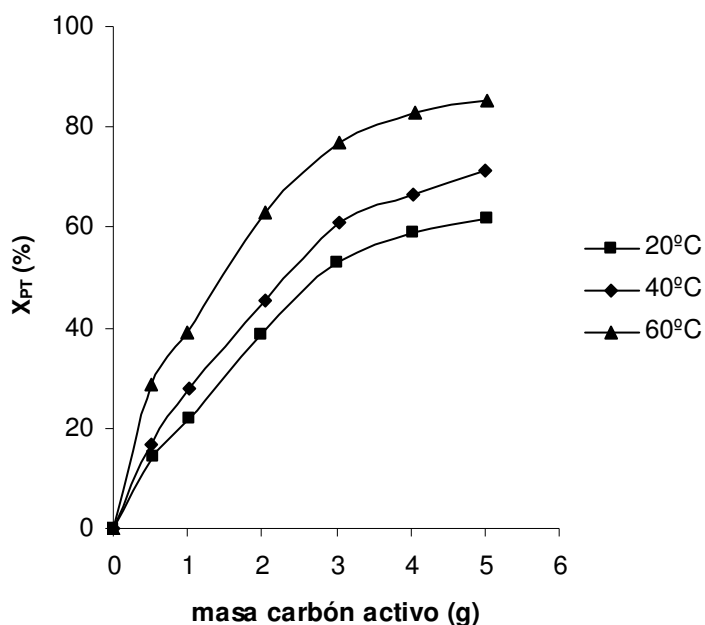


Figura 6.13.3. Influencia de la temperatura en la evolución de polifenoles totales. Ozono-carbón activo (O-C-1 a O-C-3).

Tabla 6.13.5. Reducción de polifenoles en función de la masa de carbón activo y temperatura.

Expto. O-C-1 :20°C		Expto. O-C-2 : 40°C		Expto. O-C-3 : 60°C	
Carbón activo (g)	X _{PT} (%)	Carbón activo (g)	X _{PT} (%)	Carbón activo (g)	X _{PT} (%)
0	0,0	0	0,0	0	0,0
0,5254	14,2	0,5223	16,9	0,5121	28,9
1,0117	21,9	1,0118	27,8	1,0061	39,1
2,0034	38,5	2,0369	45,6	2,0505	63,0
3,0262	53,1	3,0324	61,1	3,0513	76,8
4,0451	59,1	4,0466	66,7	4,0749	83,0
5,0321	61,8	5,0021	71,4	5,0339	85,3

En la Tabla 6.13.5. se observa que un aumento de la masa de carbón activo da lugar a una concentración menor de polifenoles en el agua final consiguiendo una depuración mayor. Existe una influencia positiva de la temperatura en la reducción de este tipo de compuestos, consiguiéndose una mayor conversión (85,3%) a la temperatura de 60°C y con la masa de carbón activo de 5 g. Esta evolución queda reflejada en la Figura 6.13.3.

➤ ***Influencia del pH.***

Para establecer la influencia que el pH ejercía sobre la reducción de DQO, aromaticidad y polifenoles se realizaron seis experimentos a diferentes valores de pH (4-9), manteniendo constantes la temperatura (20°C) y la masa de carbón activo utilizada (2 g). Los resultados se mostraron en el Capítulo de Resultados y quedan reflejados en las Figuras 6.13.4. a 6.13.6.

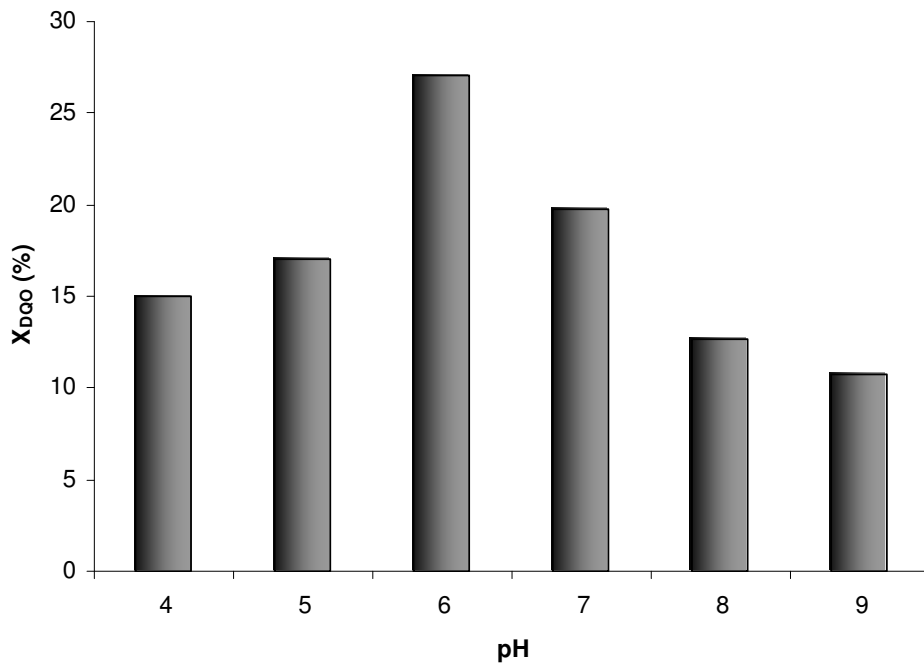


Figura 6.13.4. Influencia del pH en la evolución de la DQO. Ozono-carbón activo (O-C-4).

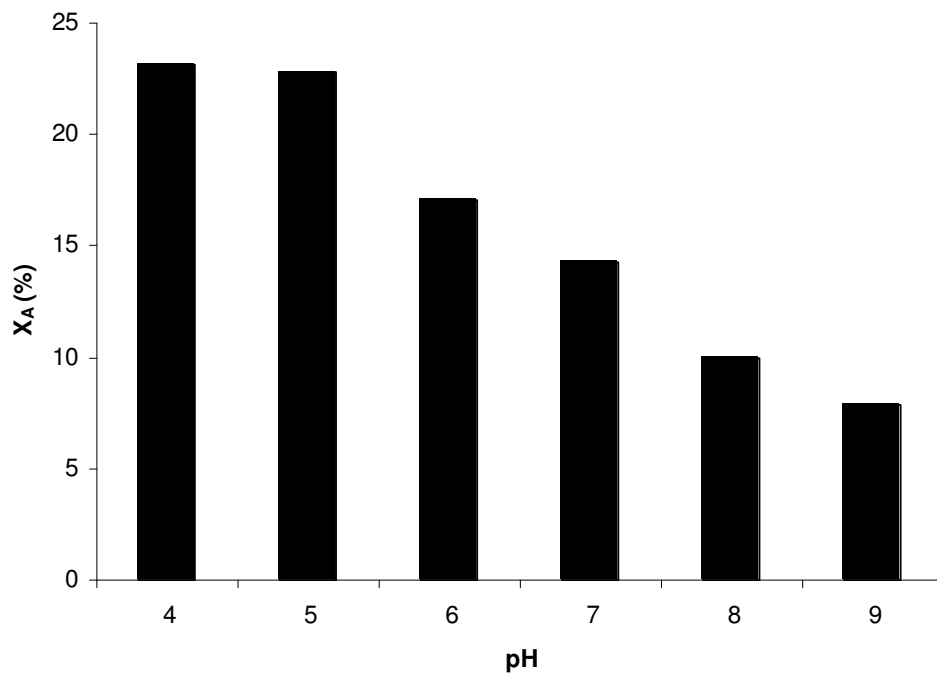


Figura 6.13.5. Influencia del pH en la evolución de la aromaticidad. Ozono-carbón activo (O-C-4).

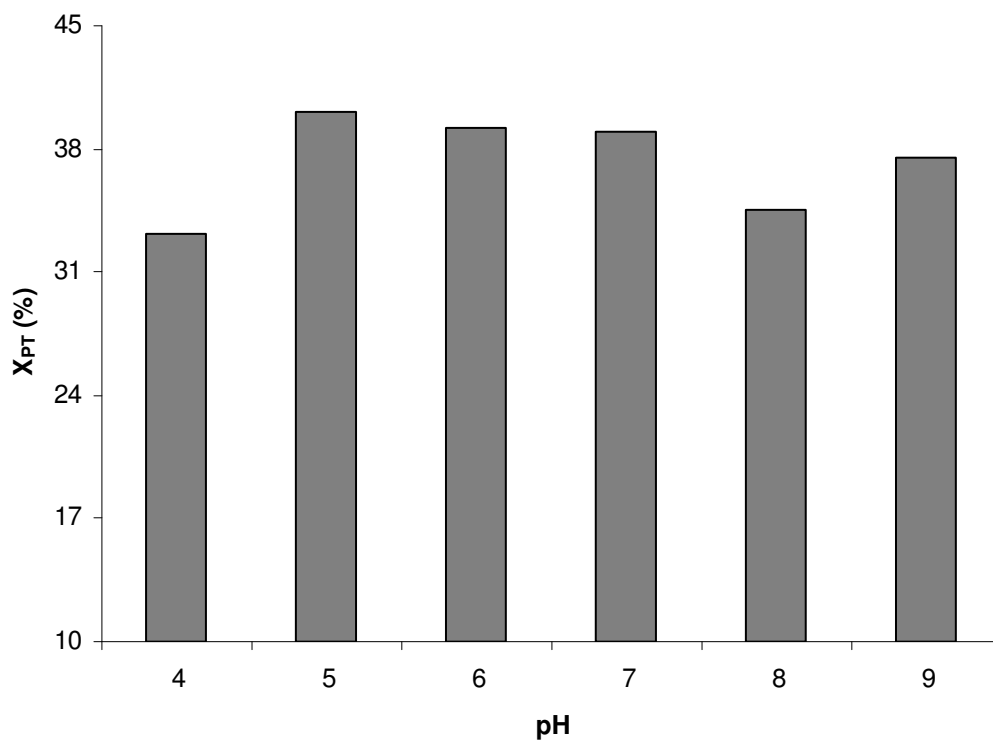


Figura 6.13.6. Influencia del pH en la evolución de polifenoles totales. Ozono-carbón activo (O-C-4).

Como se puede observar en la Figura 6.13.4., el pH ejerce una influencia sobre la reducción de la DQO, de forma que a pH 6 se consigue la mayor reducción de DQO (cerca al 30%).

En la Figura 6.13.5. se muestra la evolución que siguen los compuestos aromáticos frente al pH, donde puede afirmarse que a valores bajos de pH se consigue una mayor reducción de compuestos aromáticos, cercanos al 23%.

Por último, de la Figura 6.13.6. donde se muestra la evolución de los polifenoles totales frente al pH, se desprende que el pH no tiene una influencia importante en la reducción de este tipo de compuestos. A pH 5 se obtiene una reducción de polifenoles (40%) ligeramente superior a las obtenidas a otros valores de pH.

Con lo cual se puede afirmar, que el tratamiento de adsorción con carbón activo de las aguas pretratadas con ozono se ve favorecido en un rango de pH 4-6.

6.13.3.2. Experimentos de cinética.

Se han realizado dos series diferentes de tres experiencias cada una para el estudio de la cinética de adsorción sobre carbón activo.

- 1ª serie: se varía la velocidad de agitación, manteniendo constante la masa de carbón activo.
- 2ª serie: se varía la masa de carbón activo, manteniendo constante la velocidad de agitación.

➤ ***Influencia de la velocidad de agitación.***

Se realizaron tres experimentos de adsorción modificando la velocidad de agitación entre 150 y 500 rpm. Estos experimentos se realizaron a pH 7, 20°C de temperatura y empleando 10 gramos de carbón activo. En las Figuras 6.13.7. a 6.13.9. se muestran las evoluciones de la DQO, aromaticidad y polifenoles frente al tiempo para las tres velocidades ensayadas.

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

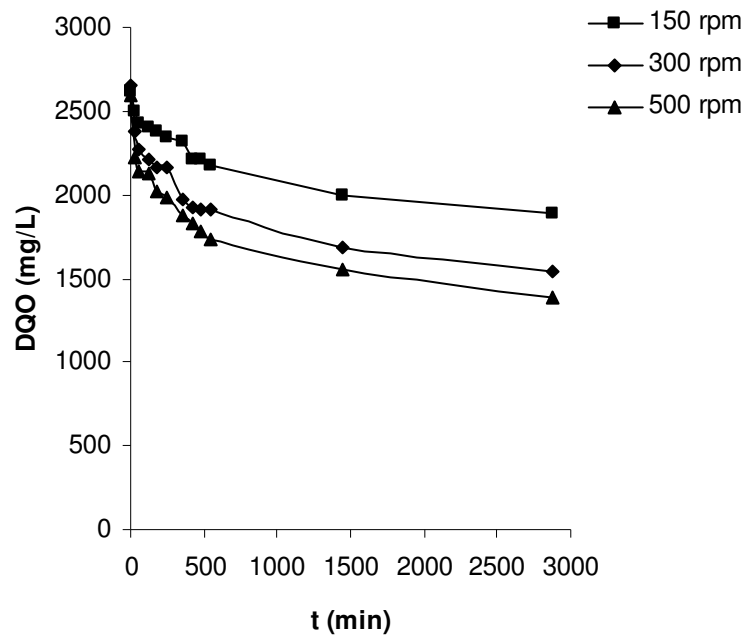


Figura 6.13.7. Influencia de la velocidad de agitación sobre la eliminación de la DQO. Ozono-carbón activo (O-C-5 a O-C-7).

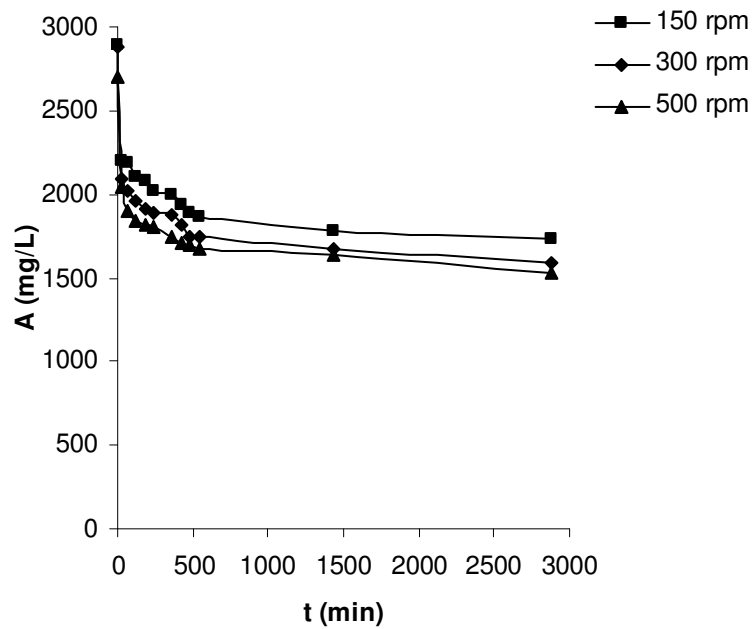


Figura 6.13.8. Influencia de la velocidad de agitación en la eliminación de la aromaticidad. Ozono-carbón activo (O-C-5 a O-C-7).

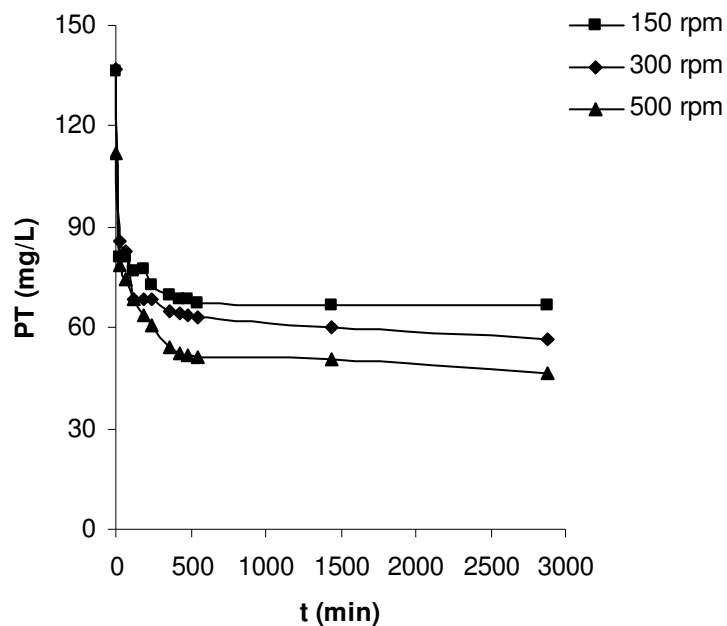


Figura 6.13.9. Influencia de la velocidad de agitación en la evolución de polifenoles totales. Ozono-carbón activo (O-C-5 a O-C-7).

De las figuras anteriores, se puede deducir que la velocidad de agitación ejerce una influencia positiva en la reducción de la DQO, aromaticidad y polifenoles totales, siendo esta influencia menos importante en la reducción de compuestos aromáticos. También se desprende, que en los primeros minutos del ensayo (0-500 min) el descenso de la DQO, compuestos aromáticos y fenólicos es muy acusado, para después suavizarse ese descenso a lo largo del experimento (500-2880 min).

En las Figuras 6.13.7. a 6.13.9., se aprecia una velocidad óptima de 500 rpm donde se alcanza la mayor reducción en los tres parámetros estudiados. La justificación a este hecho es que, en sistemas bien agitados se favorece la difusión de los contaminantes presentes en el agua hasta la superficie externa del carbón activo.

➤ **Influencia de la masa de carbón activo.**

Se realizaron tres experimentos manteniendo constante la velocidad de agitación (150 rpm), la temperatura (20°C) y el pH (7), y variando la masa de carbón activo (5, 10 y 15 g). Los resultados obtenidos se mostraron en el Capítulo de Resultados, y quedan reflejados en las Figuras 6.13.10 a 6.13.12.

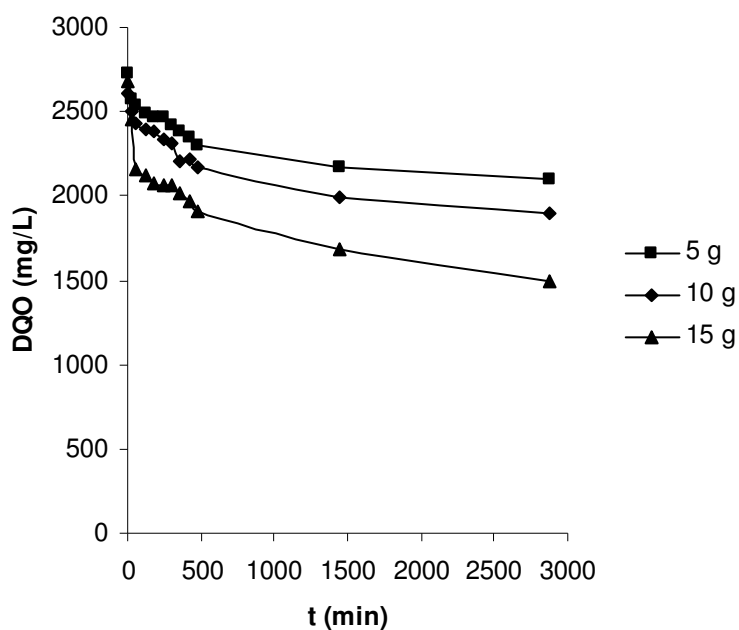


Figura 6.13.10. Influencia de la masa de carbón activo en la evolución de la DQO. Ozono-carbón activo (O-C-8 a O-C-10).

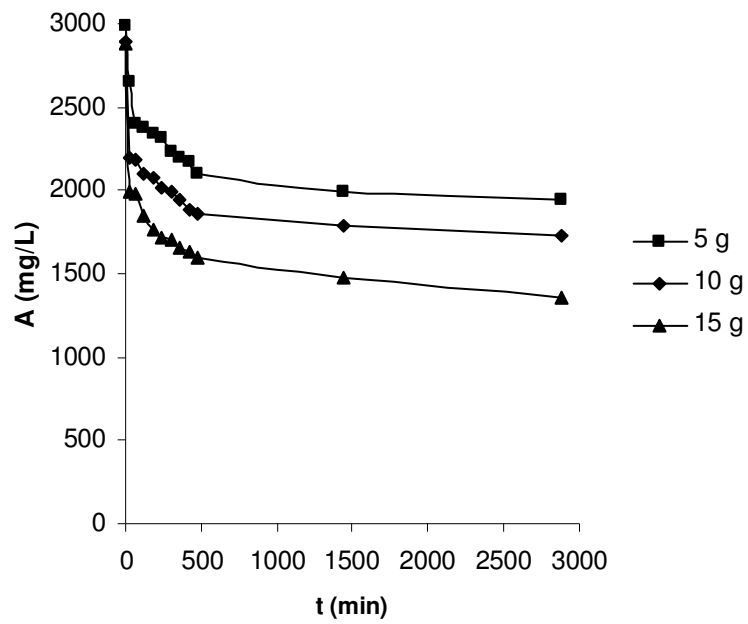


Figura 6.13.11. Influencia de la masa de carbón activo en la evolución de la aromaticidad. Ozono-carbón activo (O-C-8 a O-C-10).

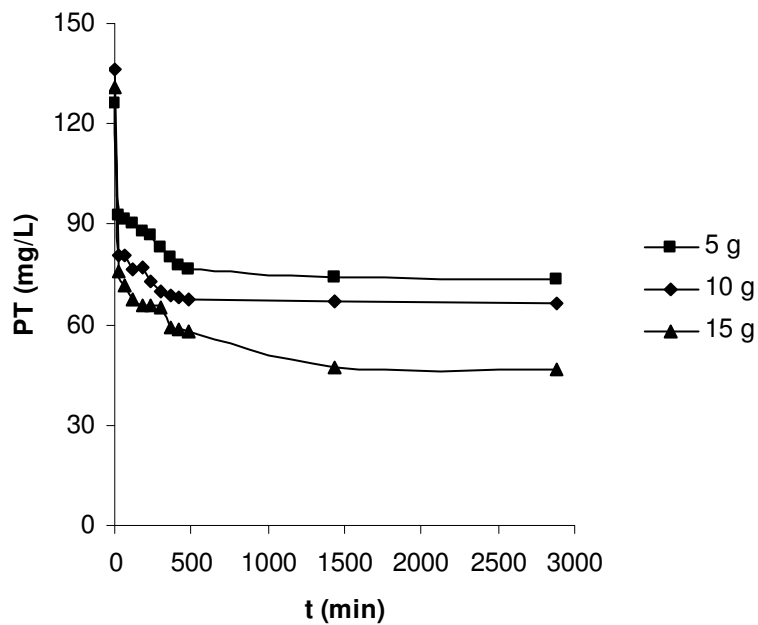


Figura 6.13.12. Influencia de la masa de carbón activo en la evolución de polifenoles totales. Ozono-carbón activo (O-C-8 a O-C-10).

Como se puede observar en las Figuras 6.13.10., 6.13.11. y 6.13.12., la masa de carbón activo tiene una influencia positiva en la eliminación de la DQO, aromaticidad y polifenoles, siendo una de las variables que más influye en la reducción de los tres parámetros. A tiempo 2880 minutos, se consigue la mayor reducción de DQO (44%), aromaticidad (53%) y polifenoles totales (65%) utilizando 15 g de carbón activo.

Esta influencia positiva del carbón en la reducción de materia orgánica era esperada, pues en los apartados 6.11. y 6.12. donde se estudia los procesos de adsorción de carbón activo sobre aguas previamente tratadas por coagulación-floculación y reactivo de Fenton, con la mayor masa de carbón activo (15 gramos) se obtenían los mejores resultados de reducción en la DQO, aromaticidad y polifenoles.

6.13.4. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN.

Como se comentó en el apartado 6.11., la capacidad es uno de los aspectos más importantes a tener en cuenta en los procesos de adsorción. Los datos de capacidad de adsorción se determinan según la ecuación (6.11.1.) utilizada en el apartado ya mencionado (coagulación-floculación/carbón activo). Las capacidades se determinan en condiciones constantes de temperatura y pH, y se conocen con el nombre de isothermas de adsorción.

$$q = \frac{(C_0 - C^*) \cdot V}{W} \quad (6.11.1.)$$

Los experimentos a tener en cuenta son los realizados a distintas temperaturas y en condiciones fijas de pH (Tablas 5.13.6. a 5.13.9. del Capítulo de Resultados). En las Tablas 6.13.6. a 6.13.9. se muestran las

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

capacidades de adsorción obtenidas en estos experimentos, para los tres parámetros seleccionados (DQO, aromaticidad y polifenoles totales).

Tabla 6.13.6.

Expto. O-C-1			Temperatura = 20°C pH = 7			
Aromaticidad			Polifenoles totales		DQO	
C ₀ = 3589 mg/L			C ₀ = 156,7 mg/L		C ₀ = 2362 mg/L	
W(g)	C* (mg/L)	q (mg/g)	C* (mg/L)	q (mg/g)	C* (mg/L)	q (mg/g)
0,5254	3247	129	134,5	6,2	2250	28
1,0117	2943	113	122,4	5,6	2174	27
2,0034	2437	94	96,3	4,4	1999	24
3,0262	2009	74	73,5	3,6	1899	22
4,0451	1780	66	64,1	3,0	1850	20
5,0321	1608	58	59,8	2,8	1744	18

Tabla 6.13.7.

Expto. O-C-2			Temperatura = 40°C pH = 7			
Aromaticidad			Polifenoles totales		DQO	
C ₀ = 4446 mg/L			C ₀ = 189,8 mg/L		C ₀ = 2362 mg/L	
W(g)	C* (mg/L)	q (mg/g)	C* (mg/L)	q (mg/g)	C* (mg/L)	q (mg/g)
0,5223	3780	184	157,8	16,9	2172	43
1,0118	3278	167	137,1	27,8	2050	39
2,0369	2500	134	103,3	45,6	1800	37
3,0324	2091	112	73,9	61,1	1564	32
4,0466	1780	95	63,2	66,7	1470	29
5,0021	1623	82	54,3	71,4	1394	27

Tabla 6.13.8.

<i>Expto. O-C-3</i>			Temperatura =60°C		pH = 7	
Aromaticidad			Polifenoles totales		DQO	
C ₀ = 5598 mg/L			C ₀ = 210,6 mg/L		C ₀ = 2334 mg/L	
W(g)	C* (mg/L)	q (mg/g)	C* (mg/L)	q (mg/g)	C* (mg/L)	q (mg/g)
0,5121	4626	274	149,8	17,1	2152	51
1,0061	3919	241	128,2	14,8	1999	48
2,0505	2573	182	78,0	10,3	1722	43
3,0513	1717	133	48,9	7,6	1448	39
4,0749	1415	118	35,9	6,2	1348	35
5,0339	1233	105	31,0	5,1	1225	32

En la Tabla 6.13.9. se muestran las capacidades de adsorción obtenidas en los experimentos en los que se varió el pH, manteniendo constante la temperatura.

Tabla 6.13.9.

		<i>Expto. O-C-4</i>		Temperatura =20°C		W (g)= 2	
		Aromaticidad		Polifenoles totales		DQO	
		C ₀ = 4197 mg/L		C ₀ = 167,8 mg/L		C ₀ = 2714 mg/L	
W (g)	pH	C* (mg/L)	q (mg/g)	C* (mg/L)	q (mg/g)	C* (mg/L)	q (mg/g)
2,077	4,2	3225	68	112,2	3,9	2308	28
2,064	5,0	3239	67	100,4	4,7	2252	32
2,025	6,1	3482	51	102,0	4,7	1980	53
2,011	7,0	3599	43	102,4	4,7	2178	39
2,081	8,1	3779	29	109,8	4,1	2370	24
2,077	9,0	3867	23	104,9	4,4	2422	20

Los resultados obtenidos indican que la variación del pH tiene una ligera influencia sobre los valores de la capacidad de adsorción en los tres parámetros. En las Figuras 6.13.13. a 6.13.15. se muestran las isothermas de adsorción para los experimentos realizados en las condiciones ya reflejadas en las tablas anteriores, a las tres temperaturas ensayadas (20, 40 y 60°C).

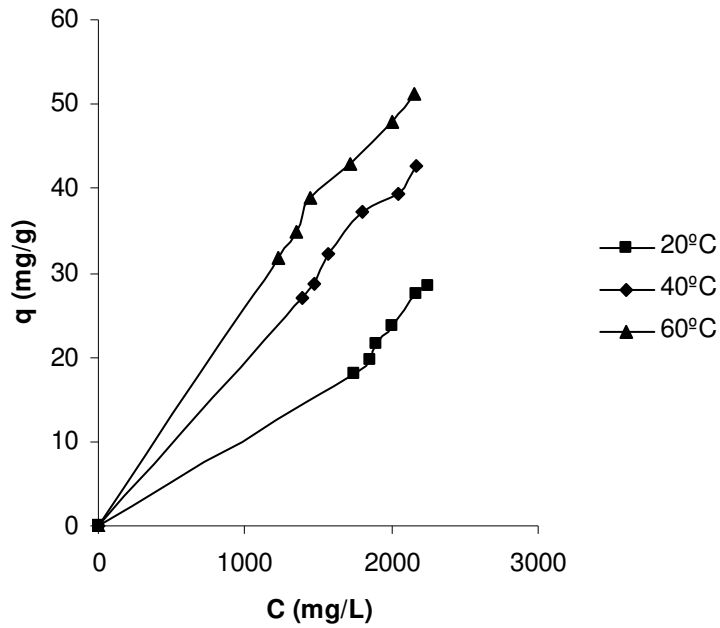


Figura 6.13.13. Isothermas de adsorción para la DQO. Ozono-carbón activo (O-C-8 a O-C-10).

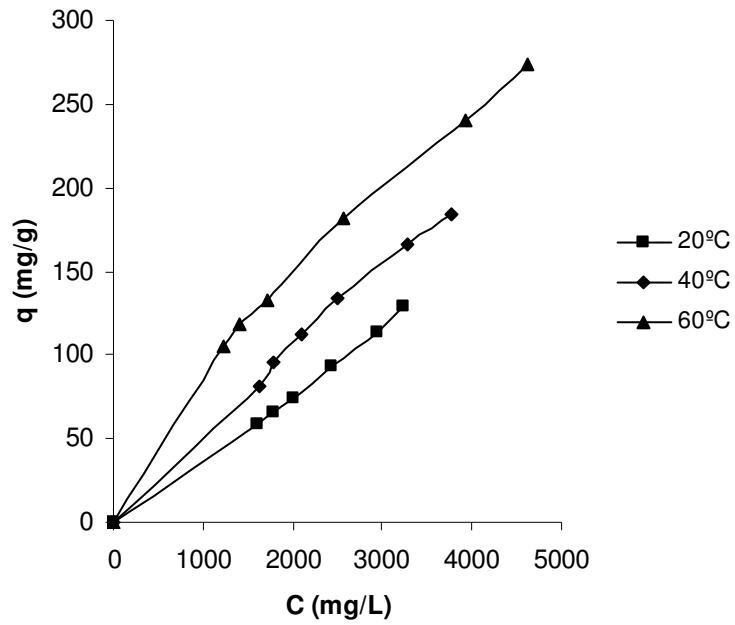


Figura 6.13.14. Isotermas de adsorción para la aromaticidad. Ozono-carbón activo (O-C-8 a O-C-10).

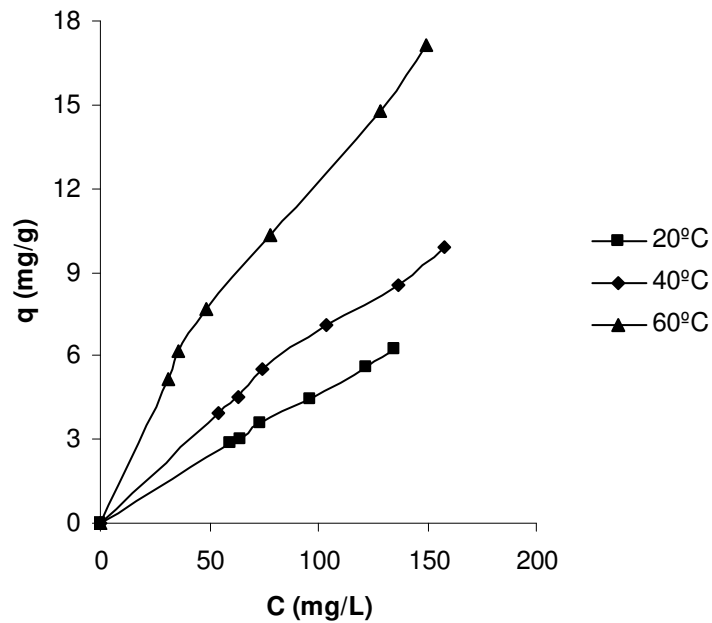


Figura 6.13.15. Isotermas de adsorción para los polifenoles totales. Ozono-carbón activo (O-C-8 a O-C-10).

Para interpretar las isothermas de adsorción anteriores se utilizan las isothermas de Langmuir y de Freundlich.

6.13.4.1. Isotherma de Langmuir.

Siguiendo el procedimiento de los apartados anteriores (6.11.4.1. y 6.12.4.1.), se realiza una representación gráfica del inverso de la capacidad frente a la inversa de la concentración según la ecuación (6.11.8.) expresada en el apartado 6.11. (coagulación-floculación/carbón activo). Del ajuste de los datos experimentales obtenidos se pueden deducir las constantes de Langmuir k y k' .

Las representaciones para cada uno de los tres parámetros seleccionados (DQO, aromaticidad y polifenoles), a las tres temperaturas ensayadas se muestran en las Figuras 6.13.16. a 6.13.18.

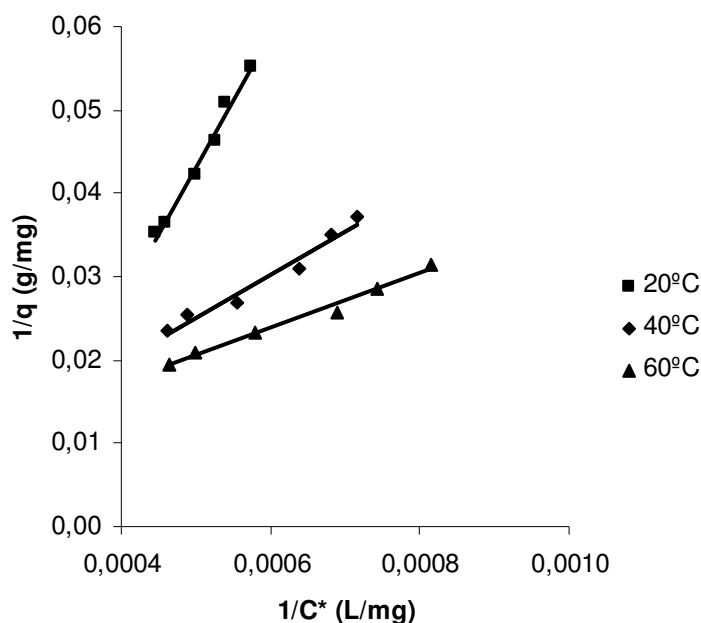


Figura 6.13.16. Representación de $1/q$ frente a $1/C^*$ para la DQO. Ozono-carbón activo (O-C-1 a O-C-3).

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

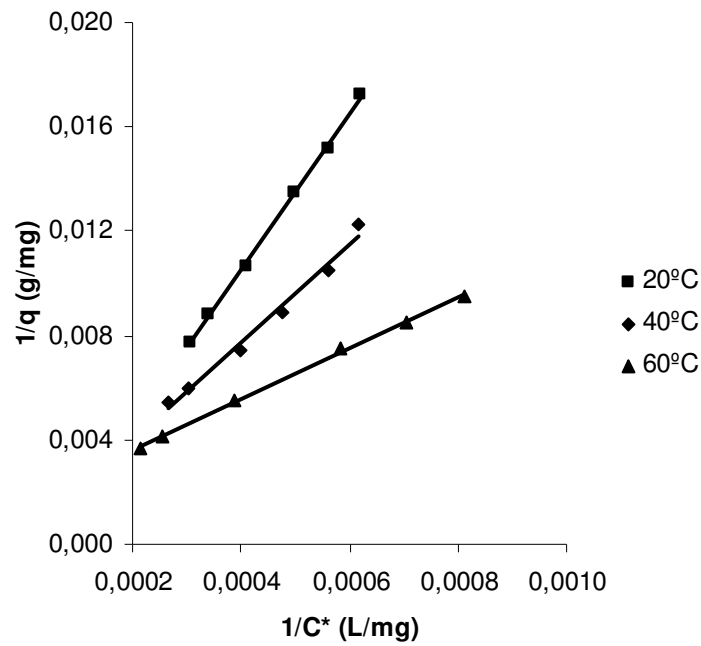


Figura 6.13.17. Representación de $1/q$ frente a $1/C^*$ para la aromaticidad. Ozono-carbón activo (O-C-1 a O-C-3).

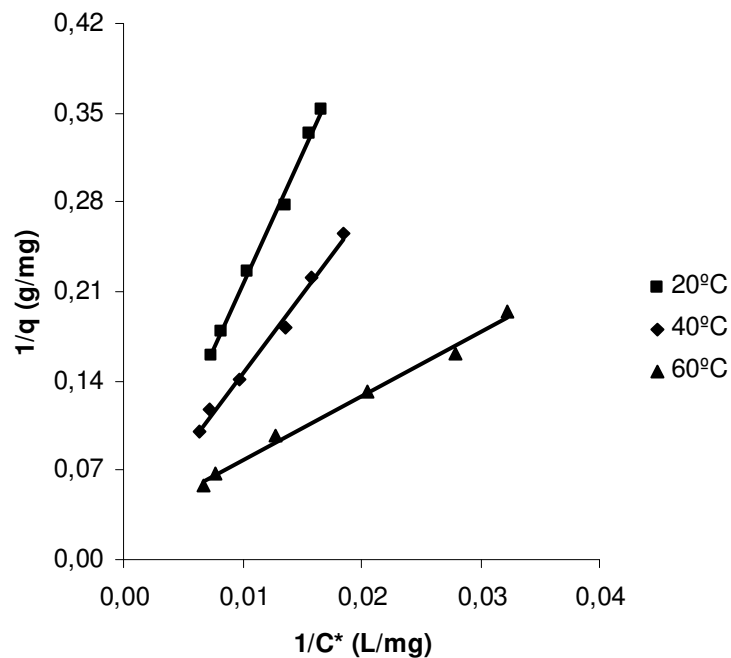


Figura 6.13.18. Representación de $1/q$ frente a $1/C^*$ para los polifenoles. Ozono-carbón activo (O-C-1 a O-C-3).

Como se aprecia en las Figuras 6.13.16. a 6.13.18., se dan un agrupamiento aceptable de los puntos experimentales alrededor de líneas rectas. Del ajuste de los datos experimentales se obtienen los valores de las constantes k y k' , que son deducidas a partir de la pendiente y la ordenada en el origen. Estos valores se muestran en la Tabla 6.13.10.

Tabla 6.13.10. Constantes de la ecuación de Langmuir.

	20°C		40°C		60°C	
	k (L/g)	k' (L/mg)	k (L/g)	k' (L/mg)	k (L/g)	k' (L/mg)
DQO	$6,26 \cdot 10^{-3}$	$-2,30 \cdot 10^{-4}$	$1,94 \cdot 10^{-2}$	$-9,72 \cdot 10^{-6}$	$3,05 \cdot 10^{-2}$	$1,28 \cdot 10^{-4}$
A	$3,36 \cdot 10^{-2}$	$-4,70 \cdot 10^{-5}$	$5,32 \cdot 10^{-2}$	$1,06 \cdot 10^{-5}$	0,102	$1,63 \cdot 10^{-4}$
PT	$4,90 \cdot 10^{-2}$	$4,85 \cdot 10^{-4}$	$8,02 \cdot 10^{-2}$	$1,76 \cdot 10^{-3}$	0,198	$5,52 \cdot 10^{-3}$

Como se puede ver en la Tabla 6.13.10., la existencia de constantes negativas pone en duda la validez de este modelo a la hora de interpretar los datos experimentales obtenidos en el equilibrio de adsorción sobre carbón activo de las aguas residuales previamente ozonizadas.

6.13.4.2. Isoterma de Freundlich.

Para determinar los parámetros de la expresión de la isoterma de Freundlich se realiza una representación gráfica del logaritmo neperiano de la capacidad frente al logaritmo neperiano de la concentración según la ecuación (6.11.10.) utilizada en los apartados 6.11.4.2. y 6.12.4.2.

$$\ln(q) = \ln(k) + n \ln(C^*) \quad (6.11.10.)$$

Si se cumple la ecuación anterior, el ajuste de los datos experimentales obtenidos debe conducir a una recta. En las Figuras 6.13.19. a 6.13.21. se muestran las representaciones para cada uno de los tres

parámetros seleccionados (DQO, aromaticidad y polifenoles totales), a las tres temperaturas ensayadas.

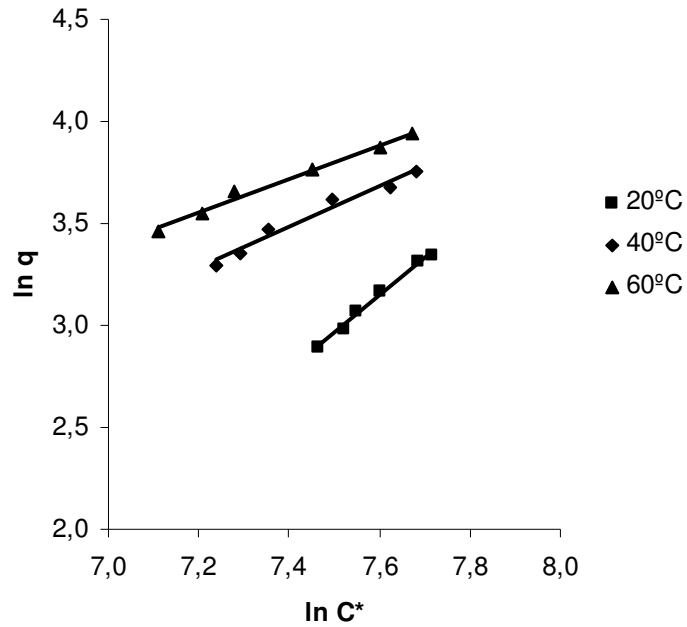


Figura 6.13.19. Representación de $\ln(q)$ frente a $\ln(C^*)$ para la DQO. Ozono-carbón activo (O-C-1 a O-C-3).

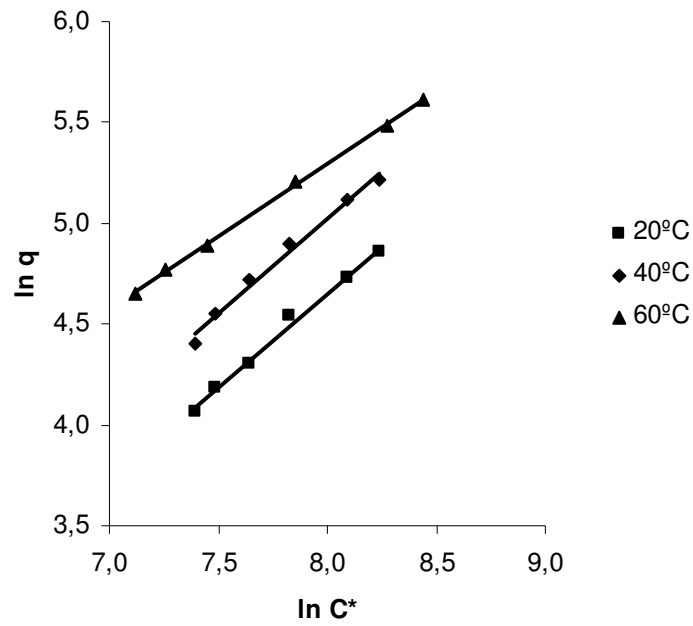


Figura 6.13.20. Representación de $\ln(q)$ frente a $\ln(C^*)$ para la aromaticidad. Ozono-carbón activo (O-C-1 a O-C-3).

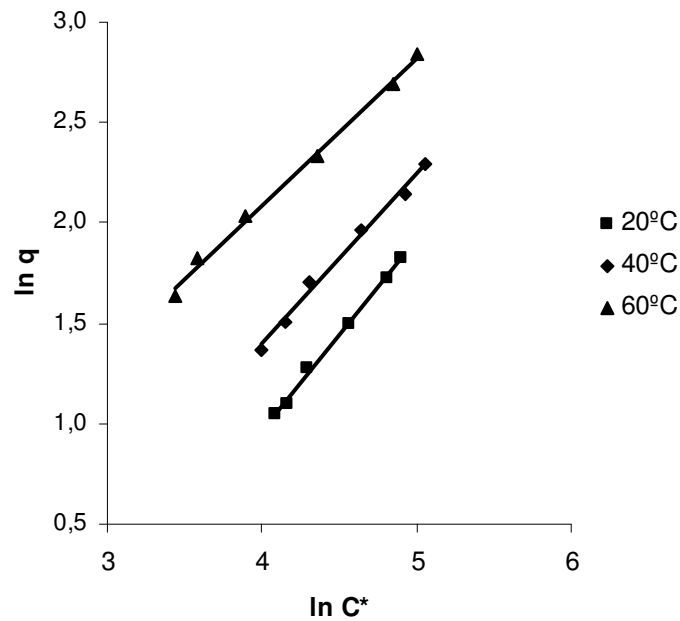


Figura 6.13.21. Representación de $\ln(q)$ frente a $\ln(C^*)$ para los polifenoles totales. Ozono-carbón activo (O-C-1 a O-C-3).

En las Figuras 6.13.19. a 6.13.21 se observa, en general, un agrupamiento de los puntos alrededor de líneas rectas, de forma que del ajuste por regresión de mínimos cuadrados de los datos experimentales se obtienen los parámetros de la ecuación de Freundlich (6.11.9.).

Tabla 6.13.11. Constantes de la ecuación de Freundlich.

	20°C		40°C		60°C	
	k (mg/g)(L/mg) ⁿ	n	k (mg/g)(L/mg) ⁿ	n	k (mg/g)(L/mg) ⁿ	n
DQO	2,16.10 ⁻⁵	1,83	2,07.10 ⁻²	0,99	9,88.10 ⁻²	0,82
A	6,16.10 ⁻²	0,94	8,30.10 ⁻²	0,93	0,63	0,72
PT	5,77.10 ⁻²	0,95	0,14	0,84	0,44	0,73

Como se puede apreciar en la Tabla 6.13.11., un aumento de temperatura conlleva un mayor valor de la constante k en los tres parámetros estudiados (DQO, aromaticidad y polifenoles totales). Sin embargo, los valores de n disminuyen con la temperatura en todos los casos.

6.13.5. ESTUDIO CINÉTICO.

A continuación, se proponen tres modelos cinéticos para el estudio de la cinética de adsorción.

6.13.5.1. Modelo cinético difusional.

La ecuación (6.11.11.) indica que una representación de la capacidad de adsorción q_t frente a $t^{0,5}$, debe conducir a una recta que pasa por el origen si efectivamente el proceso de adsorción obedece a este modelo difusional.

$$q_t = k_p \cdot t^{0,5} \quad (6.11.11.)$$

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Como ya se ha realizado en apartados anteriores, de las ecuaciones (6.11.11.) y (6.11.12.) se obtienen los valores de k_p , la capacidad en el equilibrio (q_e) y otros parámetros de este modelo como la difusividad (D), para los tres parámetros objeto de estudio (DQO, aromaticidad y polifenoles totales).

En las Tablas 6.13.12. y 6.13.13. quedan reflejados los parámetros obtenidos para la DQO, aromaticidad y polifenoles.

Tabla 6.13.12. Parámetros del modelo difusional en los experimentos con variación de la masa de carbón activo.

		W (gramos)		
		5	10	15
DQO	k_p (mg/g min ^{0,5})	1,93	0,88	1,03
	q_e (mg/g)	37	34	36
	D (cm ² /min)	$2,37 \cdot 10^{-6}$	$7,06 \cdot 10^{-7}$	$7,25 \cdot 10^{-7}$
A	k_p (mg/g min ^{0,5})	2,06	0,85	0,80
	q_e (mg/g)	97	94	93
	D (cm ² /min)	$3,95 \cdot 10^{-7}$	$9,36 \cdot 10^{-8}$	$6,39 \cdot 10^{-8}$
PT	k_p (mg/g min ^{0,5})	0,10	0,02	0,04
	q_e (mg/g)	4,9	5,1	4,9
	D (cm ² /min)	$4,03 \cdot 10^{-7}$	$2,43 \cdot 10^{-7}$	$5,37 \cdot 10^{-8}$

Tabla 6.13.13. Parámetros del modelo difusional en los experimentos con variación de la velocidad de agitación.

		N (rpm)		
		150	300	500
DQO	k_p (mg/g min ^{0,5})	0,88	0,96	1,09
	q_e (mg/g)	34	32	30
	D (cm ² /min)	$7,06 \cdot 10^{-7}$	$8,03 \cdot 10^{-7}$	$1,12 \cdot 10^{-6}$
A	k_p (mg/g min ^{0,5})	0,85	0,97	1,10
	q_e (mg/g)	94	81	77
	D (cm ² /min)	$9,36 \cdot 10^{-8}$	$1,25 \cdot 10^{-7}$	$1,79 \cdot 10^{-7}$
PT	k_p (mg/g min ^{0,5})	0,02	0,03	0,05
	q_e (mg/g)	5,1	4,4	3,6
	D (cm ² /min)	$2,43 \cdot 10^{-8}$	$4,48 \cdot 10^{-8}$	$1,48 \cdot 10^{-7}$

En la Tabla 6.13.12., por lo general se observa una disminución del parámetro k_p y la difusividad con la masa de carbón activo para los tres parámetros estudiados (DQO, aromaticidad y polifenoles). En los experimentos de coagulación-floculación/carbón activo y reactivo de Fenton/carbón activo (apartados 6.11. y 6.12.) se observaba la misma tendencia en ambos parámetros.

En la Tabla 6.13.13. se observa un aumento de la difusividad (D) y la constante k_p con la velocidad de agitación para la DQO, aromaticidad y polifenoles totales. Al igual que ocurría al aplicar este modelo en los apartados 6.11. y 6.12., una velocidad de agitación elevada conlleva constantes cinéticas y valores de difusividad más altos para los parámetros estudiados (DQO, aromaticidad y polifenoles totales).

6.13.5.2. Modelo cinético de pseudo-primer orden.

A partir de los resultados obtenidos en los experimentos de cinética, realizados a diferente velocidad de agitación y a diferente masa de carbón activo se realizan las representaciones gráficas del $\ln(q_e - q_t)$ frente al tiempo, según la ecuación (6.11.14.) utilizada en el apartado 6.11. (coagulación-floculación/carbón activo), para los tres parámetros estudiados (DQO, aromaticidad y polifenoles totales).

Del ajuste por mínimos cuadrados de las rectas obtenidas, se obtienen las constantes cinéticas de pseudo-primer orden de las pendientes de cada una de las rectas. En alguno de los parámetros estudiados, para las distintas masas de carbón activo y velocidades de agitación, no se ha conseguido un ajuste satisfactorio de los datos experimentales. Este hecho confirma que este modelo cinético no es totalmente válido para interpretar los datos experimentales obtenidos en la cinética de adsorción. Por ello, no se continuará con la discusión de los resultados aplicados a este modelo.

6.13.5.3. Modelo cinético de pseudo-segundo orden.

Siguiendo el procedimiento de los apartados 6.11.5.3. y 6.12.5.3., se representa gráficamente $1/q_t$ frente a $1/t$ según la ecuación (6.11.16.) utilizada en el apartado 6.11., de tal forma que si se obtiene una recta, se puede deducir que proceso de adsorción sigue una cinética de pseudo-segundo orden. Como ya se ha comentado en los apartados mencionados, de la pendiente se obtiene la constante cinética k_2 .

Se realizan tales representaciones gráficas para los tres parámetros objetos de estudio (DQO, aromaticidad y polifenoles), haciendo uso de los experimentos de cinética, realizados a diferente velocidad de agitación y a diferente masa de carbón activo.

En las Tablas 6.13.14. y 6.13.15. se muestran los valores obtenidos para la constante cinética de pseudo segundo orden, para los tres parámetros objeto de estudio, en las dos series realizadas, modificando la masa de carbón activo y la velocidad de agitación respectivamente.

Tabla 6.13.14. Valores de la constante cinética k_2 de los experimentos con variación de la masa de carbón activo.

W (gramos)	k_2 (g/mg·min)		
	DQO	A	PT
5	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
10	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$
15	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$

Tabla 6.13.15. Valores de la constante cinética k_2 de los experimentos con variación de la velocidad de agitación.

N (rpm)	k_2 (g/mg·min)		
	DQO	A	PT
150	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$
300	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
500	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$

En la Tabla 6.13.14. se observa que la constante cinética de pseudo segundo orden aumenta sensiblemente con la masa de carbón activo para la DQO, aromaticidad y polifenoles. En la Tabla 6.13.15. se observa una relación directa entre la velocidad de agitación y la constante cinética de pseudo segundo orden, pues conforme aumenta la velocidad de agitación, las constantes cinéticas aumentan ligeramente para la mayoría de los parámetros. Este hecho fue asimismo observado en los apartados 6.11. y 6.12.

6.13.5.4. Comparación de los modelos cinéticos propuestos.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se observa que los modelos que más favorablemente se ajustan a los datos experimentales de la cinética de adsorción son los modelos cinéticos de pseudo segundo orden y difusional. Sin embargo, el modelo cinético difusional tiene un inconveniente, la aparición de ordenadas en el origen no nulas, cosa que no debería suceder según la ecuación 6.11.11.

Por tanto, puede deducirse que la cinética de adsorción se ajusta de forma aceptable a un modelo cinético de pseudo segundo orden para las aguas residuales de la industria corchera previamente tratadas con ozono.

6.14. COMPARACIÓN DE LOS PROCESOS FÍSICO-QUÍMICOS, DE OXIDACIÓN Y DE ADSORCIÓN CON CARBÓN ACTIVO.

En este apartado se realiza una comparación de los procesos estudiados con el fin de establecer la secuencia de tratamientos óptima para la depuración del agua residual utilizada en la presente investigación (Agua IV).

En la Figura 6.14.1. se comparan los procesos individuales aplicados en la primera fase de la investigación (coagulación con hierro, CF; coagulación con hierro-floculación, CFF; reactivo de Fenton, F; y ozono, O), con objeto de conocer la eficacia de cada uno de estos tratamientos en la reducción de materia orgánica medida como DQO, aromaticidad y polifenoles totales.

Como se aprecia en la Figura 6.14.1., en el proceso de oxidación mediante ozono se obtiene una mayor eliminación en los tres parámetros estudiados. Otro proceso con alta eficacia en la depuración es la combinación coagulación (hierro)-floculación, que supera ligeramente el rendimiento obtenido en la coagulación sin emplear floculante. El proceso de oxidación con reactivo de Fenton es el menos efectivo, si bien consigue una importante eliminación de los compuestos polifenólicos.

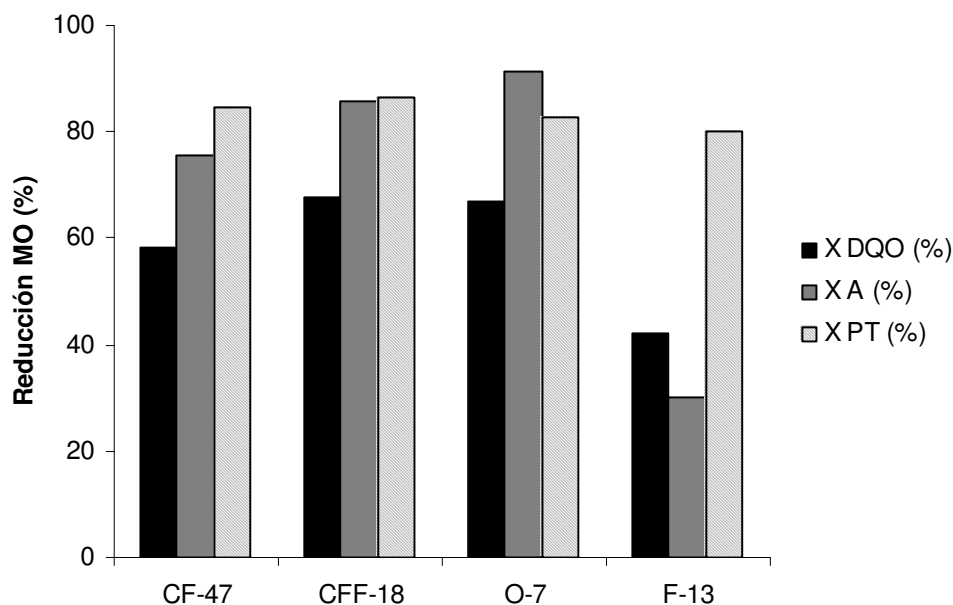


Figura 6.14.1. Reducciones de materia orgánica en los procesos individuales donde se emplea cloruro férrico como coagulante.

En la Figura 6.14.2. se comparan los procesos individuales (coagulación con aluminio, CA; coagulación con aluminio-floculación, CAF; reactivo de Fenton, F; y ozono, O). Como puede observarse, de nuevo el mejor resultado se obtiene con el proceso de ozonización, seguido de los procesos coagulación-floculación y oxidación con reactivo de Fenton, y por último, el proceso de coagulación. El cambio en la tendencia con respecto a la Figura 6.14.1., puede justificarse teniendo en cuenta que los experimentos de coagulación y coagulación-floculación que se comparan, se han realizado en las condiciones menos favorables.

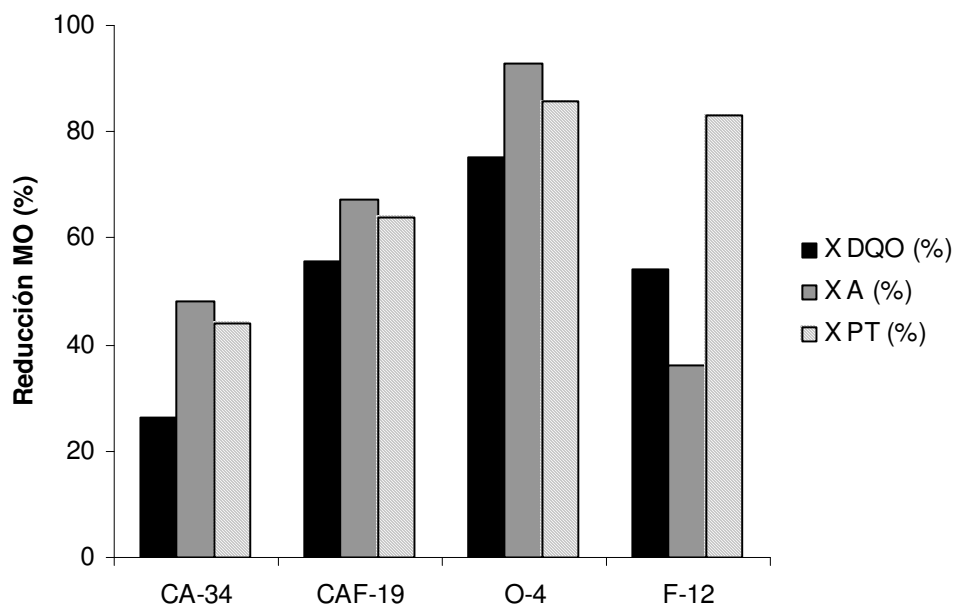


Figura 6.14.2. Reducciones de materia orgánica en los procesos individuales donde se emplea sulfato de aluminio como coagulante.

Una vez vistos los procesos individuales, en las Figuras 6.14.3. y 6.14.4. se comparan los procesos de coagulación con hierro y aluminio (CF-47 y CA-40), coagulación-floculación con hierro y aluminio (CFF-18 y CAF-19) y ozono/coagulación-floculación con hierro y aluminio (O-CFF-5 y O-CAF-6). Para los experimentos O-CFF-5 y O-CAF-6 se muestran las reducciones de DQO, aromaticidad y polifenoles conseguidas en la etapa de coagulación-floculación y las reducciones globales de la etapa ozono/coagulación-floculación.

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

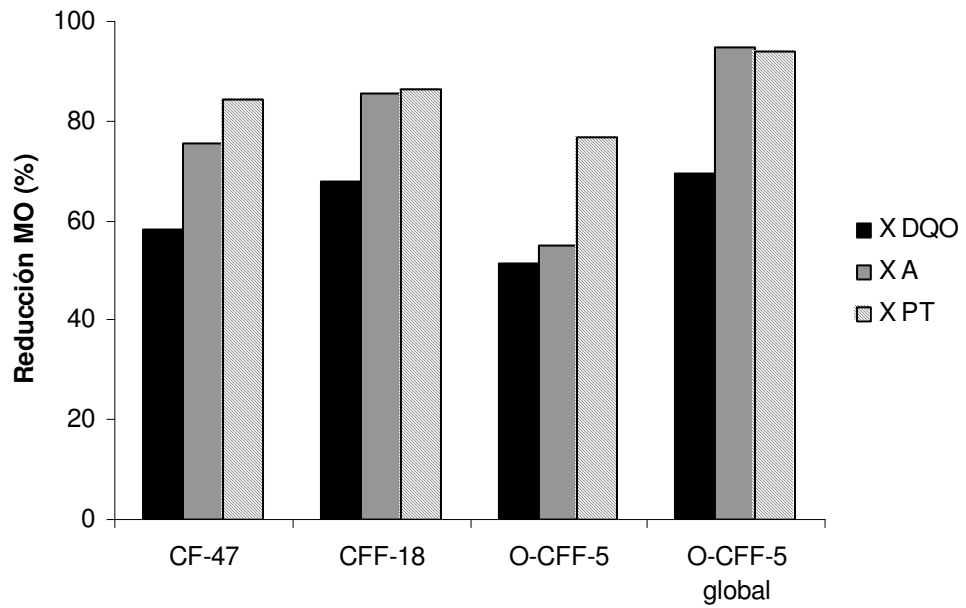


Figura 6.14.3. Reducciones de materia orgánica en los procesos de coagulación y coagulación-floculación (cloruro férrico).

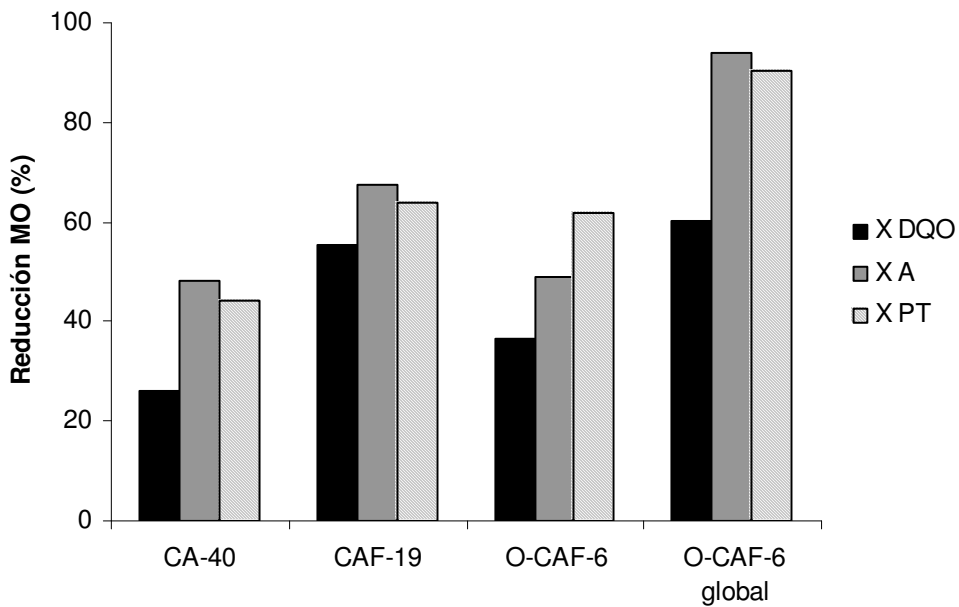


Figura 6.14.4. Reducciones de materia orgánica en los procesos de coagulación y coagulación-floculación (sulfato de aluminio).

Como se aprecia en ambas figuras Figuras (6.14.3. y 6.14.4.), el proceso combinado ozono/coagulación-floculación es el óptimo para conseguir mayor eliminación de materia orgánica, consiguiéndose de forma global una eliminación máxima en el experimento O-CFF-5: 70 % (DQO), 95 % (aromaticidad) y 94 % (polifenoles totales).

Por otra parte, también puede observarse que una etapa previa de ozonización reduce la eficacia del proceso de coagulación-floculación para los tres parámetros estudiados. Este resultado puede justificarse, por una parte, teniendo en cuenta que el agua residual ozonizada tiene una carga orgánica menor que la original y, por otra parte, que la ozonización da lugar a compuestos de menor peso molecular y por tanto menos susceptibles a su coagulación.

Una vez comparado los tratamientos físico-químicos, se comparan los procesos de oxidación química mediante reactivo de Fenton (Figura 6.14.5.) y ozono (Figura 6.14.6.).

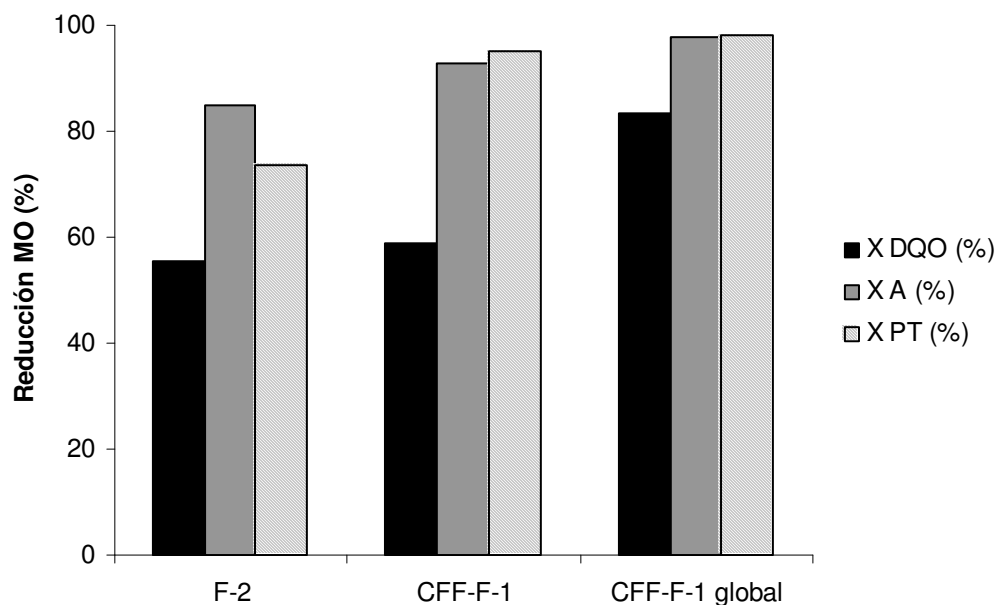


Figura 6.14.5. Reducciones de materia orgánica en los procesos individuales y combinados del reactivo de Fenton.

Como se observa en la Figura 6.14.5., el pretratamiento del agua por coagulación-floculación, ejerce un efecto positivo en la posterior etapa de oxidación con reactivo de Fenton, obteniéndose unas reducciones muy altas para aromaticidad y polifenoles totales. En el caso de la DQO, no se observa diferencias significativas. De forma global, las reducciones de materia orgánica obtenidas en el tratamiento combinado (CFF-F-1) son superiores a las obtenidas en el proceso individual (F-2).

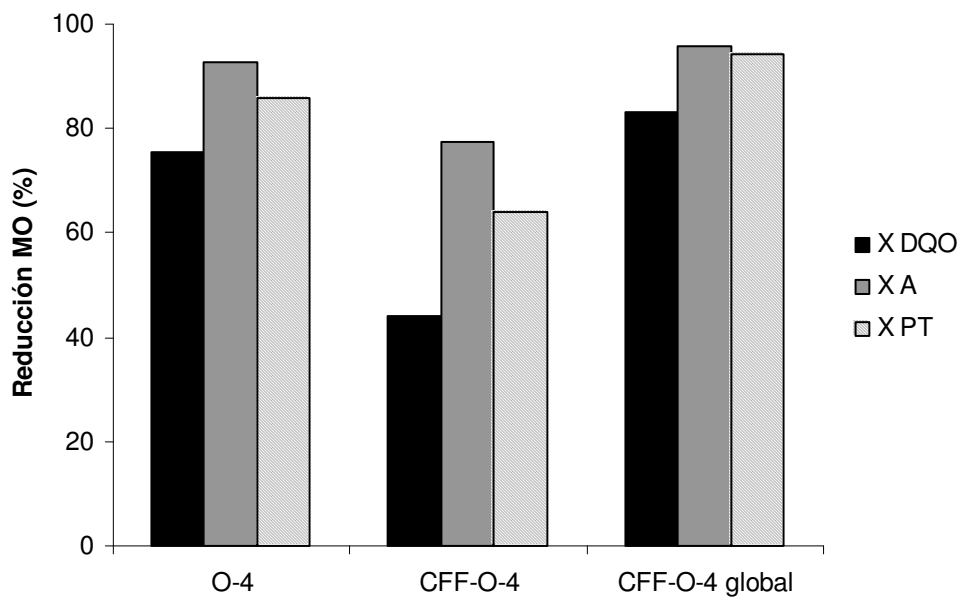


Figura 6.14.6. Reducciones de materia orgánica en los procesos individuales y combinados de oxidación mediante ozono.

A diferencia de lo observado en la Figura 6.14.5., el tratamiento previo de coagulación-floculación disminuye la eficacia de la etapa posterior de ozonización. De nuevo, este hecho puede deberse a la reducción de materia orgánica en el pretratamiento, especialmente de compuestos macromoleculares fácilmente oxidables por ozono. Teniendo en cuenta el proceso global (CFF-O-4 global), las reducciones obtenidas en los tres parámetros son superiores a las obtenidas en el experimento con ozono (O-4).

Por último, se comparan los procesos de adsorción con carbón activo, de cara a elegir la secuencia óptima. En la Figura 6.14.7. se representan las reducciones de DQO, aromaticidad y polifenoles para los tres procesos comparados (coagulación-floculación/carbón activo, CFF-C; reactivo de Fenton-carbón activo, F-C; y ozono-carbón activo, O-C), teniendo en cuenta las reducciones obtenidas en adsorción con carbón activo y las obtenidas en el proceso conjunto.

De la Figura 6.14.7. se deduce que un pretratamiento de las aguas con reactivo de Fenton favorece la posterior adsorción de la materia orgánica. De nuevo, el proceso global que emplea el reactivo de Fenton es el más eficaz de los tres procesos comparados, obteniéndose unas reducciones del 94 % (DQO), 98 % (aromaticidad) y 99 % (polifenoles totales).

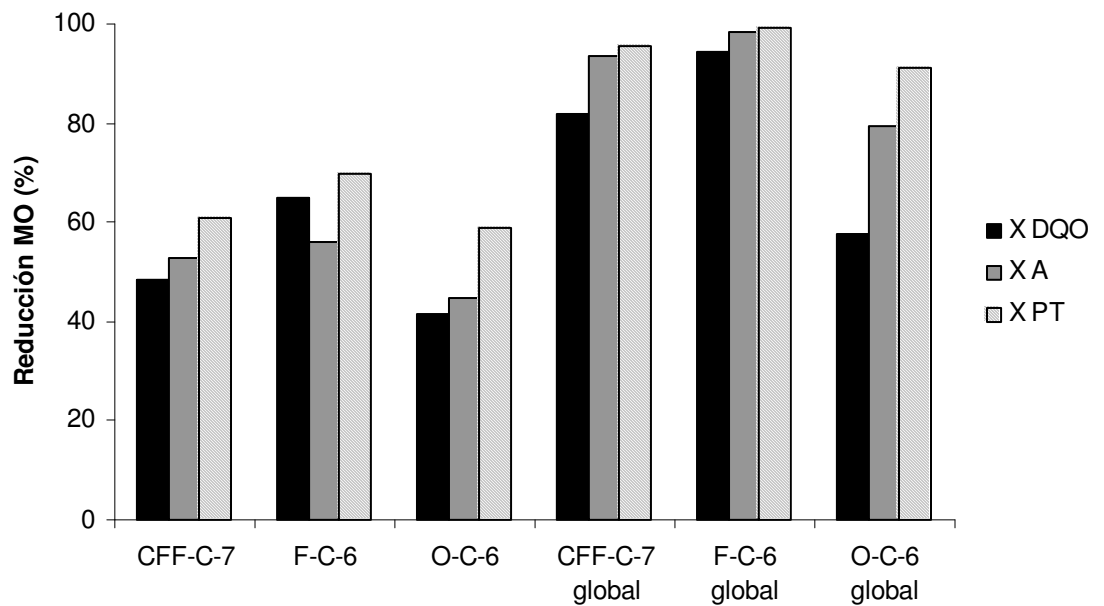


Figura 6.14.7. Reducciones de materia orgánica en los procesos combinados de adsorción con carbón activo.

7. CONCLUSIONES



7. CONCLUSIONES.

Los resultados obtenidos en la presente investigación sobre la depuración de las aguas residuales generadas por la industria productora de corcho, permiten establecer las siguientes conclusiones:

A) COAGULACIÓN Y COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN

1. En el proceso de coagulación se pone de manifiesto que una velocidad de agitación energética (300 rpm) y un tiempo de mezcla bajo (5 minutos), son las mejores condiciones para obtener una mayor reducción de materia orgánica.
2. Conforme aumenta la carga contaminante del agua residual, la dosis óptima de coagulante se desplaza hacia valores más elevados para obtener la misma reducción de materia orgánica. Es recomendable utilizar concentraciones medias de compromiso para favorecer también los parámetros de sedimentabilidad del sistema.
3. El proceso de coagulación requiere un valor de pH más elevado a mayor concentración de materia orgánica presente en el agua. Esta variable, junto a la dosis de coagulante, son las variables operativas más influyentes en el proceso.

4. En aguas con menor contenido de materia orgánica la coagulación discurre con mayor eficacia.
5. De los floculantes ensayados para el tratamiento de coagulación-floculación, el polímero de acrilamida-acrilato Flocudex AS/23 es el idóneo para el tratamiento de este tipo de aguas en lo que respecta a la eliminación de materia orgánica, existiendo otros polímeros alternativos (Flocudex-AS/10 y Flocusol-AM/1) que, además de mejorar la sedimentabilidad del sistema, consiguen reducciones de materia orgánica similares a las obtenidas con el floculante AS/23.
6. Con la dosis de 10 mg/L del agente floculante Flocudex-AS/23, en general se obtienen buenos resultados de eliminación de materia orgánica, sedimentos más compactos y velocidades de sedimentación superiores a las obtenidas en los ensayos donde no se emplea ningún tipo de floculante.
7. En los tratamientos de coagulación, coagulación-floculación y ozono/coagulación-floculación, el empleo de cloruro férrico como coagulante da lugar a mejores resultados de depuración.

B) OXIDACIÓN MEDIANTE REACTIVO DE FENTON

8. En los procesos de oxidación con reactivo de Fenton, las concentraciones iniciales de sal ferrosa y peróxido de hidrógeno ejercen un efecto positivo sobre la reducción de DQO, aromaticidad y polifenoles totales. Existe una relación molar óptima de concentraciones de $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{2+}]_0=10$ mol/mol para los experimentos con el agua residual original, y de $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{2+}]_0=20$ mol/mol para los experimentos que parten de un agua previamente tratada por coagulación-floculación.

9. En los procesos donde se utiliza reactivo de Fenton, el pH 3,6 es el óptimo para la reducción de los parámetros estudiados (DQO, aromaticidad y polifenoles totales), existiendo valores superiores de pH (5 y 7) donde, aun disminuyendo la eficacia del proceso, se obtienen resultados aceptables de depuración. En estos procesos existe un rango de temperatura óptimo entre 20-30°C. Valores superiores pueden disminuir la eficacia el sistema debido al proceso de descomposición del peróxido de hidrógeno.
10. Otra de las variables estudiadas en los experimentos de oxidación con reactivo de Fenton y coagulación-floculación/Fenton fue el modo de adicionar reactivos, donde se puede afirmar que al adicionar los reactivos (sal de hierro y peróxido de hidrógeno) en tres fracciones se consigue generar radicales hidroxilo en distintos tiempos del proceso obteniéndose una mejoría en la reducción de la DQO, aromaticidad y polifenoles totales.
11. La aplicación de radiación ultrasónica en los experimentos de oxidación mediante reactivo de Fenton mejora sensiblemente los resultados de eliminación de materia orgánica cuando se emplean concentraciones elevadas de peróxido de hidrógeno y sal ferrosa.
12. En el estudio de la estequiometría de la oxidación mediante el proceso Fenton, se puede afirmar que el coeficiente estequiométrico, z , disminuye conforme aumentan las concentraciones iniciales de reactivos (peróxido de hidrógeno y/o sal ferrosa) y el pH. En el rango estudiado de variables operativas, el coeficiente estequiométrico oscila entre 0,34-0,08 g DQO/g H_2O_2 .

C) OXIDACIÓN MEDIANTE OZONO

13. En los experimentos de oxidación química mediante ozono, un aumento de la presión parcial de ozono a la entrada del reactor conlleva mayores degradaciones de DQO (75,3 %), compuestos aromáticos (92,8 %) y polifenólicos (85,9 %). Al emplear elevadas presiones de ozono a la entrada del reactor, se favorece la posterior eliminación de materia orgánica por coagulación-floculación y se mejora la etapa de sedimentación.
14. En el proceso de oxidación mediante ozono los resultados óptimos de eliminación de materia orgánica se obtienen a pH 5. En cambio, en el tratamiento de ozonización de aguas pretratadas por coagulación-floculación, se obtienen mejores resultados a valores de pH más elevados.
15. El coeficiente estequiométrico, b , disminuye con la presión de ozono a la entrada del reactor. Los coeficientes obtenidos en los experimentos de oxidación mediante ozono y coagulación-floculación/ozono son, de 80,5 g/mol O_3 (PO_3 0,45 kPa) y de 104,2 g/mol O_3 (PO_3 0,01 kPa), respectivamente.
16. En el estudio cinético de los experimentos de oxidación mediante ozono, se supone una reacción de pseudo primer orden para la eliminación de DQO, obteniéndose los siguientes valores para el orden de reacción n y constantes de velocidad k_{DQO} a distintos valores de pH:
- $n = 0.5$
 - $k_{DQO}(\text{pH } 5) = 0,31 \text{ (L/mol.min)}^{0.5}$
 - $k_{DQO}(\text{pH } 7) = 0,24 \text{ (L/mol.min)}^{0.5}$

D) ADSORCIÓN CON CARBÓN ACTIVO

17. En los experimentos de equilibrio de adsorción sobre carbón activo, existe una mayor eliminación de los compuestos contaminantes a medida que aumenta la masa de carbón activo y la temperatura de reacción. Es conveniente resaltar que a partir de una cierta masa de carbón activo, las conversiones se mantienen prácticamente constantes en las tres experiencias realizadas a diferente temperatura.
18. La variación del pH en el proceso de adsorción con carbón activo no supone una influencia importante en la reducción de los parámetros estudiados (DQO, aromaticidad y polifenoles totales).
19. En los experimentos de cinética del proceso de adsorción con carbón activo, se obtienen mejores resultados de eliminación de materia orgánica para velocidades de agitación y dosis de carbón elevadas.
20. En el estudio del equilibrio de la adsorción sobre carbón activo de las aguas residuales (previamente tratadas en procesos de coagulación-floculación, reactivo de Fenton y ozono), la isoterma de Freundlich ajusta mejor los resultados experimentales que la ecuación de Langmuir, para los tres parámetros de estudio. La constante del modelo de Freundlich, k , aumenta con la temperatura para la DQO, aromaticidad y polifenoles totales, mientras que la constante, n , disminuye con dicha variable para los tres parámetros mencionados anteriormente.
21. De los modelos propuestos para el estudio cinético de la adsorción activo en aguas previamente tratadas con ozono, coagulación-floculación y reactivo de Fenton, puede deducirse que el proceso de adsorción se ajusta mejor a un modelo cinético de pseudo segundo orden. Las constantes cinéticas obtenidas para los tres procesos combinados oscilan entre $1,5 \cdot 10^{-2}$ - $9,5 \cdot 10^{-5}$ g/mg.min para la serie donde se modificó la

masa de carbón activo y entre $1,2 \cdot 10^{-2}$ - $9,5 \cdot 10^{-5}$ g/mg.min para la serie donde se modificó la velocidad de agitación. Se puede afirmar, que de forma general en las tres aguas pretratadas, las constantes cinéticas de segundo orden aumentan sensiblemente con la velocidad de agitación y se mantienen prácticamente constantes con la variación de la masa de carbón.

E) COMPARACIÓN DE TRATAMIENTOS

22. De los procesos individuales comparados, se puede afirmar que el proceso de oxidación mediante ozono es el más adecuado para depurar esta agua. La segunda mejor alternativa es el proceso coagulación-floculación (hierro).
23. Dentro de los tratamientos combinados, el tratamiento de ozono/coagulación-floculación da lugar a las mejores reducciones de materia orgánica, siendo el cloruro férrico el coagulante más adecuado para este tratamiento.
24. En los procesos combinados de oxidación, una etapa previa de coagulación-floculación conlleva reducciones elevadas de materia orgánica en la posterior etapa de oxidación, bien sea con ozono o reactivo de Fenton.
25. De los tratamientos de adsorción estudiados, el proceso global reactivo de Fenton-carbón activo consigue mayores reducciones para la DQO, aromaticidad y polifenoles totales. Un tratamiento alternativo podría ser el de coagulación-floculación/carbón activo.

8. BIBLIOGRAFÍA



8. BIBLIOGRAFÍA.

Abia, L. y Rodríguez, M., *“Tratamiento físico-químico de aguas residuales de las industrias lácteas”*. Ingeniería Química. 34 (391), 100-104 (2002).

Acero, J.L., *“Tratamiento de aguas residuales de almazaras por vías química y biológica”*. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Extremadura (1996).

Aguilar, M.I., Sáez, J., Llorens, M., Soler, A. y Ortuño, J.F., *“Tratamiento físico-químico de aguas residuales. Coagulación-floculación”*. Universidad de Murcia, Murcia (2002).

Alder, M.G. y Hill, G.R., *“The kinetics and mechanism of hydroxide ion catalyzed ozone decomposition in aqueous solution”*. J. Am. Chem. Soc. 72 (5), 1884-1886 (1950).

Alvarado, E., *“El alcornoque en Extremadura”*. Adenex, Vol. 2, Mérida (1982).

APHA, AWWA, WPCF, *“Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales”*. 17ª Ed., Díaz de Santos, Madrid (1992).

Arboleda, J., *“Teoría y práctica de la purificación del agua”*. 3ª Ed., McGraw-Hill, Colombia (2000).

Audic, J.F. y López, L., *“La coagulación-floculación química en la depuración de aguas residuales urbanas”*. *Tecnol. Agua* 7 (37), 52-56 (1987).

Balzani, V.C., Carassiti, V., *“Photochemistry of coordination compounds”*. Academic Press, New York (1970).

Barroso, V. y Lamas, O., *“El corcho: Un producto con posibilidades en Extremadura”*. Cámara Oficial de Comercio e Industria de Cáceres, Cáceres (1998).

Béchaux, J., *“Manual técnico del agua”*. Degrémont, Bilbao (1998).

Beltrán, V.M., *“Depuración de aguas por coagulación”*. *Ingeniería Química* 12 (135), 41-49 (1980).

Beltrán de Heredia, J., Domínguez, J.R. y López, R., *“Treatment of cork process wastewater successive chemical-physical method”*. *J. Agric. Food Chem.* 52 (14), 4501-4507 (2004).

Beltrán de Heredia, J., Torregrosa, J. y Domínguez, J.R., *“Degradación de contaminantes fenólicos en disolución acuosa mediante ozono”*. Universidad de Extremadura. Departamento de Ingeniería Química y Energética. Badajoz (2001).

Beltrán de Heredia, J., Torregrosa, J., González, T. y Domínguez, J.R., *“Análisis químico de aguas residuales”*. Universidad de Extremadura, Badajoz (2004).

Beltrán de Heredia, J., Torregrosa, J. y González, T., "*Experimentación en el tratamiento de aguas residuales*". Universidad de Extremadura, Cáceres (2004).

Bensen, S.W., "*Kinetic considerations of efficiency of ozone production in gas discharges*". Ozone Chemistry and Technology. Advances in Chemistry Series, nº21, Washington (1959).

Bigda, R.J. "*Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment*". Chem. Eng. Prog. 91 (12), 62-66 (1995).

Bolton, J.R., Safarzadeh-Amiri, A. y Cater, S.R. "*Alternative fuels and the environment*". Sterret, F.S., Ed.; Lewis: Boca Raton, Florida (1996).

Bottero, J.Y., Axelos, M., Tchoubar, D., Cases, J.M., Fripiat, J.J. y Fiessinger, F., "*Mechanism of formation of aluminum trihydroxide from Keggin Al_{13} polymers*". J. Colloid. Interface Sci. 117, 47-57 (1987).

Box, J.D., "*Investigation of the Folin-Ciocalteu phenol reagent for the determination of polyphenolic substances in natural waters*". Water Res. 17 (5), 511-525 (1983).

Boyd, A.W., Willis, C. y Cyr, R., "*Determination of stoichiometry of the iodometric method for ozone analysis at pH 7,0*". Anal. Chem. 42 (6), 670-672 (1970).

Camp, T.R., "*Floc volume concentration*". J. Am. Water Wks Assoc. 60, 656-673 (1968).

Charpentier, J.C., "*Mass transfer rates in gas-liquid absorbers and reactors. Avances in Chemical Engineering*". Vol. 11, Academic Press, New York (1981).

- Ching H.W., Tanaka T.S. y Elimelech M., "*Dynamics of coagulation of kaolin particles with ferric chloride*". *Water Res.* 28 (3), 559-569 (1994).
- Company, J., "*Coagulantes y floculantes aplicados en el tratamiento de aguas*". Gestió i Promoció Editorial, Barcelona (2000).
- Consejería de Agricultura y Comercio, "*Atlas del alcornoque en Extremadura*". Junta de Extremadura (1994).
- Cooney D. O., "*Adsorption desing for wastewater treatment*". Lewis Publishers, Boca Ratón (1998).
- Danckwerts, P.V. "*Gas liquid reactions*". McGraw Hill, New York (1970).
- De Boer, J.H., Lippens, B.C., Linsen, B.G., Broekhoff J.C.P., Van den Heuvel A. y Osinga, Th.J., "*The t-curve of multimolecular N₂ adsorption*". *J. Colloid. Interface Sci.* 21, 405-414 (1993).
- De Miguel, F., "*La industria de preparación de corcho*". Mérida (1994).
- Dentel, S.K., "*Coagulant control in water treatment*". *Crit. Rev. Environ. Control.* 21 (1), 41-135 (1991).
- Dentel, S.K. y Gossett, J.M., "*Coagulation of organic suspensions with aluminum salts*". *J. Water Poll. Control Fed.* 59 (2) 101-108 (1987).
- Dentel, S.K. y Gossett, J.M., "*Mechanisms of coagulation with aluminium salts*". *Journal AWWA.* 80 (4), 187-198 (1988).
- Dewisme, E. y Del Río, J., "*El cloruro férrico: alternativa o complemento en el tratamiento de aguas potables*". *Tecnol. Agua* 6 (25), 79-90 (1986).

Diaper, E.W., *“Practical aspects of water and wastewater treatment by ozone”*. Ozone in Water and Wastewater Treatment. Evans, F.L., Michigan (1972).

Domínguez, J.R., Beltrán de Heredia, J., Gonzalez, T. y Sanchez-Lavado, F., *“Evaluation of ferric chloride as a coagulant for cork processing wastewaters. Influence of the operating conditions on the removal of organic matter and settleability parameters”*. Ind. Eng. Chem. Res. 44 (17), 6539-6548 (2005).

Edwards, A.C. y Cresser, M.S., *“Relationships between ultraviolet absorbance and total organic carbon in two upland catchments”*. Water Res. 21 (1), 49-56 (1987).

Eikebrokk, B. y Fettig, J., *“Treatment of coloured surface water by coagulation/direct filtration: effect of water quality, type of coagulant and filters aids”*. Chem. Water Wastewater Treat. Proc. Ed. Springer. Gothenburg Symp., 4th, 361-376 (1989).

Fifield, F.W. y Haines, P.J., *“Environmental analytical chemistry”*. Blackwell Science, Oxford (2000).

Fitch, B., *“Sedimentation of flocculent suspensions. State of the art.”*, AIChE J., 25 (6) 913-930 (1979).

Foller, P.C., Goodwin, M.L. y Tobias, C.W., *“Electrolytic process for ozone production”*. Patente USA nº 154584 (1981).

Foller, P.C. y Tobias, C.W., *“The effect of electrolyte anion adsorption on current efficiencies for the evolution of ozone”*. J. Phys. Chem. 85 (22), 3238-3244 (1981).

Foller, P.C. y Tobias, C.W., *"The mechanism of the disintegration of lead dioxide anodes under conditions of ozone evolution in strong acid electrolytes"*. J. Electrochem. Soc. 129 (3), 567-570 (1982).

Fritz, H.P., Thanos, J.C.G. y Wabner, D.W., *"Electrochemical syntheses. XVII. Ozone synthesis by electrolysis of water"*. Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem., Org. Chem. 34 B (12), 1617-1627 (1979).

Gil, L., *"Cork powder waste: An overview"*. Biomass & Bioenergy 13 (1/2), 59-61 (1997).

Glaze, W.H., Peyton, G.R., Lin, S., Huang, R.Y. y Burleson, J.L., *"Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 2, Natural trihalomethane precursors"*. Environ. Sci. Technol. 16 (8), 454-458 (1982).

Glaze, W.H., Kang, J.W. y Chapin, D.H., *"Chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation"*. Ozone: Sci. Eng. 9 (4), 335-352 (1987).

Godé, L.X., *"Los polímeros orgánicos floculantes. Tipos, estructuras, propiedades y aplicaciones"*. Tecnol. Agua 3 (11), 37-46 (1983).

Góngora y Benítez de Lugo, E., *"El corcho en las instalaciones industriales"*. Convención Mundial del Corcho, Madrid (1980).

González, J., *"Floculación. Mecanismo y clasificación de los diferentes tipos de floculantes. Parte I"*. Ingeniería Química 15 (176), 23-30 (1983 a).

González, J., *"Floculación. Mecanismo y clasificación de los diferentes tipos de floculantes. Parte II"*. Ingeniería Química 15 (177), 99-103 (1983 b).

González, J., *"Factores que influyen en la floculación por polielectrolitos"*. Ingeniería Química 16 (185), 79-84 (1984).

González de la Pena, A., *"El alcornoque en España"*. Publicaciones de la Oficina de Estudios Económicos del Ministerio de Comercio, Madrid (1954).

Gordon, G., Pacey, G.E., Cooper, W.J. y Rice, R.G., *"Current state of the art measurements of ozone in the gas and in solution"*. Ozone: Sci. Eng. 10 (4), 353-365 (1988).

Gregg, S.J. y Sing, K.S.W., *"Adsorption, surface area and porosity"*. Academic Press: London (1982).

Gurol, M.D. y Singer, P.C., *"Kinetics of ozone decomposition: A dynamic approach"*. Environ. Sci. Technol. 16 (7), 377-383 (1982).

Hahn, H. H. y Stumm, W., *"Kinetics of coagulation with hydrolyzed Al(III)"*. J. Colloid Interface Sci. 28, 134-144 (1968).

Hem, J.D. y Roberson, C.E., *"Aluminum hydrolysis reactions and products in mildly acidic aqueous systems"*. Chemical Modelling of Aqueous Systems II; Melchior, D.C., Bassett, R.L., Eds.; ACS Symposium Series 416; American Chemical Society: Washington, DC (1990).

Hernández, A., *"Depuración de aguas residuales"*. Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. 4ª Ed., Madrid (1998).

Hernández, A., *"Depuración y desinfección de aguas residuales"*. Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, 5ª Ed., Madrid (2001).

Hill, C.G. Jr., *"An introduction to chemical engineering kinetics and reactor design"*. Wiley, New York (1977).

Hoigné, J., *"Mechanisms, rates and selectivities of oxidations of organic compounds initiated by ozonation of water"*. Handbook of ozone technology and applications. Vol. I, Rice, R.G. y Netzer, A., Michigan (1982).

Hudson H.E. y Wolfner J.P. *"Design of mixing and sedimentation basin"*. J. Am. Water Wks Assoc. 59, 1257-1268 (1967).

Hutchinson, P. R. y Healy, T. W., *"Coagulation and flocculation – destabilizing practices (with particular reference to metal ion coagulants)"*. Surface and Colloid Chemistry in Natural Waters and Water Treatment. 119-134, Ed. Plenum Press (1990).

Johnson, D.C., Napp, D.T. y Bruckenstein, S., *"Electrochemical reduction of ozone in acidic media"*. Anal. Chem. 40 (3), 482-488 (1968).

Kim, Y.H., *"Coagulants and flocculants: Theory and practice"*. Tall Oak Publishing, Littleton (1995).

Kolthoff, I.M. y Belcher, R. *"Volumetric analysis"*. Vol. 3, Intersci. Publishers. New York (1957).

Layton, R.F. y Kinman, R.N., *"A new analytical method for ozone"*. Proceedings of the National Specialty Conference on Disinfection", New York (1970).

Leal, L.M., Llorens, M., Sáez, J., Aguilar, M.I., Torres, J.J. y Ortuño, J.F., *"Coagulation-flocculation as tertiary treatment of effluents from deep wastewater stabilization ponds"*. Anal. Quím. 94 (3), 121-126 (1998).

Lefebvre, E. y Legube, B., *"Iron (III) coagulation of humic substances extracted from surface waters: effect of pH and humic substances concentration"*. Water Res. 24 (5), 591-606 (1990).

Lefebvre, E. y Legube, B., "Coagulation-flocculation by ferric chloride of some organic compounds in aqueous solution". *Water Res.* 27 (3), 433-447 (1993).

Letterman R.D., Quon J.K. y Gemmel R.S., "Influence of rapid mix parameters on flocculation". *J. Am. Water Wks. Assoc.* 65, 716-725 (1973).

Levenspiel, O. "El minilibro de los reactores químicos". Reverté, Barcelona (1986).

Licskó, I., "On the types of bond developing between the aluminum and iron (III) hydroxides and organic substances". *Wat. Sci. Technol.* 27, 11, 245-248 (1993).

Licskó, I., "Realistic coagulation mechanisms in the use of aluminum and iron (III) salts". *Wat. Sci. Technol.*, 36 (4), 25-32 (1997).

Lin, S.H. y Lo, C.C., "Fenton process for treatment of desizing wastewater". *Water Res.* 31 (8), 2050-2056 (1997).

Lipzynska-Kochany, E., "Degradation of nitrobenzene and nitrophenols in homogenous aqueous solution. Direct photolysis versus photolysis in the presence of hydrogen peroxide and fenton reagent". *Water. Poll. Res. J. Canada.* 27 (1), 97-122 (1992).

López, F. y Gracia, M., "Química y técnica de los polielectrolitos floculantes". *Ingeniería Química* 20 (231), 175-184 (1988).

López, J.A., Sales, D., Quiroga, J.M. y Sahuquillo, S., "Optimización de tratamientos físico-químicos. Ensayos de laboratorio". *Ingeniería Química* 32 (365), 151-156 (2000).

Lunak, S., Sedlak, P. y Verpek-Siska, T., "*Photochemical hydroxylation of salicylic acid by hydrogen peroxide. Photocatalytic effect of Fe(III)*". React. Kinet. Catal. Lett. 26 (1-2), 39-44 (1984).

Marín, R., "*Coagulación-floculación de aguas: una visión de los coagulantes más usados*". Ingeniería Química 21 (238), 115-120 (1989).

Marqués, F.P. y González, M.C., "*El alcornoque y el corcho*". V. Rollano, Badajoz (1996).

Martín, M.E. y Gallardo, R., "*Geografía de Extremadura, ensayos ante el nuevo milenio*". Badajoz: ADERCO (2001).

Masschelein, W.J. y Fransolet, G., "*Spectrophotometric determination of residual ozone in water with ACVK*". J. Am. Water Works Assoc. 69, 461-462 (1977).

Matsui, M., Morita, M. Shibata, K. y Takase, Y., "*Ozonolysis of indigo*". Nipón Kagaku Kaishi 7, 1268-1269 (1982).

McNesby, J.R. y Okabe, H., "*Vacuum ultraviolet photochemistry*". Advances in Photochemistry, Vol.III, New York (1964).

Medina, E., "*Informe sobre la situación actual y las perspectivas de futuro de la industria corchera en la provincia de Badajoz*". Diputación Provincial de Badajoz, Badajoz (1998).

Metcalf-Eddy, "*Ingeniería de aguas residuales: Tratamiento, vertido y reutilización*". McGraw-Hill, 3ª Ed., Madrid (1998).

Mhaisalkar, V.A., Paramasivam, R. y Bhole, A.G., "*Optimizing physical parameters of rapid mix for coagulation-flocculation of turbid waters*". Water Res. 25 (1), 43-52 (1991).

Miles, C.J. y Brezonik, P.L., "*Oxygen consumption in humic-colored waters by a photochemical ferrous-ferric catalytic cycle*". Environ. Sci. Technol. 15 (9), 1089-1095 (1981).

Minhalma, M. y de Pinho, M.N., "*Tannic-membrane interactions on ultrafiltration of cork processing wastewaters*". Separ. Purif. Technol. 22-23, 479-488 (2001).

Minhalma, M., Dias, C.R. y de Pinho, M.N., "*Membrane fouling in ultrafiltration of cork processing wastewaters*". Adv. Environ. Res. 3 (4), 539-549 (2000).

Moore, W.A., Kroner, R.C. y Ruchhoft C.C., "*Dichromate reflux method for determining oxygen consumed*". Anal. Chem. 21, 953-957 (1949).

Morris J. K. y Knocke W. R., "*Temperature effects on the use of metal-ion coagulants for water treatment*". J. Am. Water Works Assoc. 76, 74 (1984).

Mrkva, M., "*Evaluation of correlation between absorbance at 254 nm and COD of river waters*". Water Res. 17 (2), 231-235 (1983).

Mühle, K., "*Floc stability in laminar and turbulent flow in coagulation and flocculation*". Decker, D.B., Ed.: New York (1993).

Nebel, C., "*Ozone*". Encyclopedia of chemical technology. Vol 14, New York (1981).

Ollis, D.F. y Al-Ekabi, H., "*Photocatalytic purification and treatment of water and air*". Elsevier: New York (1993).

Palin, A. T., "*Analytical control of water disinfection with special reference to differential DPD methods for chlorine, chlorine dioxide, bromine, iodine and ozone*". J. Inst. Water Eng. 28 (3), 129-154 (1974).

Parry, E. P. y Hern, D. H. "*Stoichiometry of ozone-iodide reaction: significance of iodate formation*". Environ. Sci. Technol. 7 (1), 65-66 (1973).

Pignatello, J.J., "*Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide*". Environ. Sci. Technol. 26 (5), 944-951 (1992).

Popovich, M. P., Zhitnev, Y. N. y Filippov, Y. V., "*Spectral study of nitrogen-oxygen and nitrogen ozone mixtures in a silent discharge*". Zh. Fiz. Khim. 45 (2), 217-229 (1971).

Popovich, M. P., Popov, B. M., Tveritinova, E.A. y Zhitnev, Y.N., "*Problem of quantum yield of ozone photolysis during pulsed irradiation*". Zh. Fiz. Khim. 50 (3), 816 (1976).

Radojevic, M. y Bashkin, V.N., "*Practical environmental analysis*". Royal Society of Chemistry, Cambridge (1999).

Rahni, M. y Legube, B., "*Mechanism of salicylic acid precipitation by Fe(III) coagulation*". Water Res. 30 (5), 1149-1160 (1996).

Ramalho, R.S., "*Tratamiento de aguas residuales*". Reverté, Barcelona (1996).

Ramos, P., *“El Agua, un bien para todos. Conservación, recuperación y usos”*. 6ª Jornadas Ambientales. Ediciones Universidad de Salamanca, Salamanca (2001).

Real, F.J., *“Estudio de la oxidación química de contaminantes orgánicos modelo presentes en aguas residuales de la industria alcohólica y su depuración por tratamientos químicos y biológicos”*. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Extremadura (1999)

Redbhun M. y Curie M., *“Control of organic matter by coagulation and flocculation”*. Water Sci. Technol. 27, 1 (1993).

Rice, R.G. y Netzer, A., *“Handbook of ozone technology and applications”*. Vol. 1, Michigan (1982).

Rice, R.G., Bollyky, J.L., Lacy, W.J., *“Analytical aspects of ozone treatment of water and wastewater”*. Lewis Publishers Inc., Michigan (1986).

Rosen, H.M., *“Ozone generation and its relationship to the economical application of ozone in wastewater treatment”*. Ozone in Water and Wastewater Treatment, Evans, F.L., Michigan (1972).

Rothmund, V. y Burgstaller, A., *“Decomposition velocity of ozone in aqueous solution”*. Monastch. Chem. 34, 665-692 (1913).

Rupert, G. y Bauer, R., *“The photo-Fenton reaction –an effective photochemical wastewater treatment process”*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 73, 75-78 (1993).

Sabio, E., Zamora, F., González García, J.F., Román, S. y Al-Kassir, A., *“Characterization of five commercial activated carbons”*. Applied Surface Science (2005).

Sánchez Lavado F., *“Depuración de las aguas residuales de la industria corchera mediante procesos físico-químicos”*. Trabajo de Grado. Facultad de Ciencias. Universidad de Extremadura (2003).

Schmauch, L.J. y Grubb, H.M., *“Determination of phenols in wastewaters by ultraviolet absorption”*. Anal. Chem. 26 (2), 308-311 (1954).

Seader, J.D. y Tobias, C.W. *“Ozone by electrolysis of sulfuric acid”*. Ind. Eng. Chem. 44, 2207-2211 (1952).

Semchenko, D.P., Lyubushkin, V.I. y Lyubushkina, E.T. *“Electrolytic production of ozone”*. Elektrokhimiya 9 (11), 1744 (1973).

Sennewald, K., *“Decomposition of ozone in aqueous solutions”*. Z. Phys. Chem. A 164, 305-317 (1933).

Shechter, H., *“Spectrophotometric method for determination of ozone in aqueous solutions”*. Water Res. 7 (5), 729-739 (1973).

Smith, J.M. *“Chemical engineering kinetics”*. 3rd ed., McGraw Hill, Boston (1981).

Srivastava, S.K. y Tyagi R., *“Competitive adsorption of substituted phenols by activated carbon developed from the fertilizer waste slurry”*. Water Res. 29(2), 483-488 (1995).

Stahelin, J y Hoigne, J., *“Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions”*. Environ. Sci. Technol. 19, 1206-1213 (1985).

Sotelo, J.L., Beltran, F.J., Benítez, F.J. y Beltran de Heredia, J., "*Ozone decomposition in water: kinetic study*". Ind. Eng. Chem. Res. 26, 39-43 (1987).

Sotelo, J.L., Beltrán, F.J., Benítez, F.J. y Beltrán de Heredia, J., "*Henry's law constant for the ozone-water system*". Water Res. 23 (10), 1239-1246 (1989).

Streat M., Patrick, J.W. y Camporro, M.J., "*Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons*". Water Res. 29(2), 467-472 (1995).

Stumm, W. y Morgan, J.J., "*Chemical aspects of coagulation*". J. Am. Water Works Assoc. 54, 971-994 (1962).

Sun, Y. y Pignatello, J.J., "*Organic intermediates in the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by Fe^{3+}/H_2O_2 and $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$* ". J. Agric. Food. Chem. 41, 1139-1142 (1993).

Preciado, C., Valenzuela, C. y Bernalte, A., "*Los residuos de corcho como materia prima para un aprovechamiento industrial*". Diputación Provincial de Badajoz, Badajoz (1994).

Tebbutt, T.H.Y., "*Fundamentos de control de la calidad del agua*". Limusa, México (2001).

Van Benschoten, J. E. y Edzwald, J. K., "*Chemical aspects of coagulation using aluminum salts-I. Hydrolytic reactions of alum and polyaluminum chloride*". Wat. Res. 24 (12), 1519-1526 (1990 a).

Van Benschoten, J. E. y Edzwald, J. K., "*Chemical aspects of coagulation using aluminum salts-II. Coagulation of fulvic acid using alum and polialuminum chloride*". Wat. Res. 24 (12) 1527-1535 (1990 b).

Van der Woude, J. H. y De Bruyn, P.L., "*Formation of colloidal dispersions from supersaturated iron (III) nitrate solutions. I Precipitation of amorphous iron hydroxide*". Colloids Surf. 8, 55-78 (1983).

Vieira, J., "*Subercultura*". Ministerio de Economía, Direcção Geral dos Servicos Forestais e Aquícolas, Lisboa (1950).

Vik, E.A. y Eikebrokk, B., "*Coagulation process for removal of humic substances from drinking water. in aquatic humic substances. Influence on fate and treatment of pollutants*". Suffet, I.H., MacCarthy, P. Eds; American Chemical Society. Washington DC (1989).

Villaescusa, I., Fiol, N., Cristiani, F., Floris, C., Lai, S. y Nurchi, V.M., "*Copper (II) and nickel (II) uptake from aqueous solutions by cork wastes: a NMR and potentiometric study*". Polyhedron 21, 1363-1367 (2002).

Volman, D.H., "*Photochemical gas phase reactions*". Advances in Photochemistry, Vol. I, Interscience Publishers. New York (1963).

Weber, W.J., "*Control de la calidad del agua. Procesos fisicoquímicos*". Reverté. Barcelona (1979).

Weiss, J., "*Investigations of the radical HO₂ in solution*". Trans. Faraday Soc., 31, 668-681 (1935).

Yang X. y Al-Duri B., "*Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon*". J. Colloid and Interface Sci. 287(1), 25-34 (2005).

Zepp, R. G., Faust, B.C. y Holgné, J., "*Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: The photo-fenton reaction*". Environ. Sci. Technol. 26 (2), 313-319 (1992).

Para la elaboración de la presente memoria se han consultado las siguientes páginas webs:

- www.juntaex.es
- www.lenntech.com
- www.drinkingwater.es
- www.iprocor.org (web de Instituto del Corcho, la Madera y el Carbón vegetal).
- www.mapa.es (web del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación).
- www.panreac.es