



Universitat de Barcelona
Facultat de Química
Departament d'Enginyeria Química

COUPLED PHOTOCHEMICAL-BIOLOGICAL SYSTEM TO TREAT BIORECALCITRANT WASTEWATERS

Doctoral Thesis directed by Santiago Esplugas Vidal and
Esther Chamarro Aguilera

Jordi Bacardit Peñarroya

Barcelona, Maig de 2007

Programa de Doctorat d'Enginyeria del Medi Ambient i del Producte
Bienni 2003-2005

*Chapter 11: Summary in
Catalan*

11.1.- Sinopsi

Aquesta tesi doctoral està emmarcada en el camp del tractament d'aigües residuals industrials que contenen compostos orgànics no-biodegradables. Degut a les característiques tòxiques d'aquests compostos, aquestes aigües residuals no es poden tractar mitjançant processos biològics convencionals, i els tractaments de separació no solucionen realment el problema.

Els anomenats Processos d'Oxidació Avançada (POA) (*Advanced Oxidation Processes (AOP)*) són un grup de processos adequats per la degradació i mineralització de contaminants orgànics. Es basen en la generació de potents oxidants químics no selectius, que tenen un alt poder oxidant i actuen molt ràpidament sobre la majoria de compostos orgànics. Entre aquests processos, es pot trobar el Foto-Fenton (*Photo-Fenton*).

El procés Foto-Fenton, és una millora del procés Fenton, mitjançant radiació lumínica ultravioleta o fins i tot visible. Una explicació simple del procés, és que la combinació d'aigua oxigenada (H_2O_2) i una sal ferrosa en medi àcid, produeix agents altament oxidants. Un desavantatge del procés Foto-Fenton i de fet dels AOP és que els seus costos d'operació són alts si es vol aconseguir un alt nivell de mineralització.

La integració dels AOP amb tractaments biològics sembla ser una alternativa adequada, ja que combina la capacitat de per exemple, el Foto-Fenton, per reduir la toxicitat i augmentar la biodegradabilitat, amb un tractament biològic, en què els costos d'operació són baixos. Així, el Foto-Fenton es porta a terme en primer lloc, i el tractament biològic en segon lloc. A més a més, alguns tipus de tractaments biològics, com els reactors seqüencials de biomassa fixada (*Sequencing Batch Biofilter Reactor (SBBR)*) mostren una millor capacitat d'integració, ja que són més resistents a les variacions.

Una solució de $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de 4-clorfenol (*4-chlorophenol (4-CP)*) com a compost model és utilitzada com a aigua residual model en aquest treball. El 4-CP és tòxic i no biodegradable. Així, l'aigua residual model s'ha de tractar primer mitjançant Foto-Fenton per millorar la seva biodegradabilitat, per ser llavors tractada per medis biològics. Al llarg d'aquest treball, es suggereixen diferents metodologies per tal de determinar aspectes d'enginyeria d'ambdós processos i la seva combinació.

Les possibilitats d'integració s'estudien mitjançant la ratio de biodegradabilitat, que s'expressa com la relació entre la BOD_5 i la COD. BOD_5 i COD són els abreujaments de les expressions en

anglès *Biochemical Oxygen Demand*, que és la Demanda Bioquímica d'Oxigen, i *Chemical Oxygen Demand*, que és la Demanda Química d'Oxigen. Un altre paràmetre importants és el carboni orgànic total (*Total Organic Carbon* (TOC)), que mesura el carboni relacionat a substàncies orgàniques.

La temperatura i les dosis de H_2O_2 i Fe^{2+} (els reactius) poden afectar el procés Foto-Fenton significativament. La primera part del treball és estudiar com afecten aquests paràmetres sobre la biodegradabilitat dels productes del Foto-Fenton. Diversos resultats del procés es poden descriure matemàticament mitjançant una metodologia de superfícies de resposta (*Response Surface Methodology* (RSM)). D'acord amb aquestes equacions matemàtiques, la majoria dels paràmetres estudiats es poden escriure en funció de la dosi inicial de H_2O_2 . Quan el procés és escalat, s'obtenen tendències i resultats similars.

La temperatura i la concentració de ferro emprada, afecten significativament el temps de reacció, el que implica que són paràmetres que afecten els costos d'operació. Pel que fa a l'eficiència del procés, s'ha observat que aquesta segueix una tendència directament relacionada amb la quantitat de H_2O_2 aplicada. D'aquesta manera, seria possible controlar el procés, simplement mesurant la concentració de H_2O_2 o el seu consum. Una descripció innovadora del procés, és el modelatge de l'evolució de la COD i la BOD_5 al llarg d'aquest o depenent de la quantitat de H_2O_2 emprada. Els models presenten bones unes capacitats predictives, i són una bona base per estudis futurs.

Pel que fa a la integració d'ambdós processos, les millors condicions d'operació consisteixen en primer tractar mitjançant Foto-Fenton amb 500 mg.L^{-1} de H_2O_2 , 10 mg.L^{-1} de ferro i $27 \text{ }^\circ\text{C}$. El producte que en resulta és després alimentat al reactor biològic SBBR i tractat durant 8 hores. S'aconsegueix més del 90 % de mineralització.

El SBBR s'estudia amb més detall per tal de caracteritzar-lo depenent de les condicions d'operació. Segons els resultats, el SBBR és capaç de mineralitzar una part important de la matèria orgànica subministrada, i no presenta dificultats quan la freqüència de subministrament de càrrega orgànica (*Organic Loading Rate* (OLR)) és alt. A més a més, el bioreactor ha demostrat tenir una gran resistència davant d'impactes de càrrega tòxica. Pel que fa a les possibilitats de control, es suggereix que la caiguda d'oxigen dissolt quan no hi ha subministrament d'aire, és a dir la taxa de consum d'oxigen (*Oxygen Uptake Rate* (OUR)), és un bon paràmetre, ja que és una mesura directa de l'activitat bacteriana.

11.2.- Fonament teòric

En els nostre temps, un problema d'important preocupació és la necessitat d'aigua. Molts recursos s'han exhaurit i molts d'altres, degut a l'activitat industrial, poden ser contaminades. D'acord amb els informes de la Organització Mundial de la Salut, la falta d'instal·lacions sanitàries i les pràctiques poc higièniques són habituals entre els països en desenvolupament, degut a raons polítiques, econòmiques i climàtiques. Amenacen de produir-se conseqüències molt severes sobre diversos sectors de la nostra societat. Les prediccions més pessimistes afirmen que l'aigua podria ser motiu de guerres en un futur no molt llunyà.

La industrialització ha comportat un increment de les necessitats d'aigua, no només per usos industrials, sinó també per usos domèstics. A més a més, la població mundial s'ha gairebé doblat en els últims 30 anys. Els recursos d'aigua dolça són escassos i insuficients. Cada vegada es succeeixen més sovint restriccions d'aigua, i cada vegada en àrees més gran de la Terra, en zones amb una densitat de població elevada i també en països desenvolupats, probablement degut al Canvi Climàtic. Segons L'Organització Mundial de la Salut (OMS), és indispensable assegurar l'accés de tota la població a aigua depurada i a instal·lacions sanitàries per tal d'eradicar tot tipus de malalties.

Així, la necessitat de reciclar l'aigua sembla imprescindible. És també imprescindible que s'assoleixin els nivells de qualitat necessaris segons l'ús en què es destina l'aigua; per exemple, purificació per aigua de consum humà, reciclatge per ús industrial o agrícola, o depuració per aigües que són abocades a rius després del seu ús.

És innegable que s'ha realitzat un gran esforç per tal d'adaptar tecnologies i dissenyar tractaments diversos segons la font i el destí de l'aigua residual; des de simplement abocament i dilució al medi ambient, passant per tecnologies de final de tub i fins l'aplicació de "processos nets" o "processos més nets", i l'aplicació de conceptes com són Reciclatge, Reutilització i Reducció. Gràcies als centre de recerca, en aquests moments hi ha disponibilitat de tecnologies més específiques, més ràpides i més acurades. A més a més, és possible controlar més factors, i s'han identificat nous paràmetres de control de qualitat de l'aigua.

En els països desenvolupats, la societat és més conscient dels problemes mediambientals, i cada vegada que hi ha una catàstrofe mediambiental, aquesta té un fort impacte polític. Això fa que hi hagi una certa pressió per tal de millorar el control la legislació en tot el que es refereix al medi ambient, i en conseqüència, a l'aigua.

A Europa, les polítiques relacionades amb el medi ambient són promogudes pel Parlament Europeu. La Unió Europea ha establert un marc comunitari de protecció i control de l'aigua. La directiva marc, entre altres coses, identifica i caracteritza les aigües d'Europa, basant-se en les conques fluvials, i adopta programes de direcció i mesures específiques per cadascun d'aquests cursos.

L'actualització més recent és la Directiva Marc de l'Aigua 2000/60/EC del Parlament Europeu i del Consell, aprovada el 23 d'octubre de l'any 2000. Aquesta directiva reemplaça, harmonitza i desenvolupa els controls de la Comunitat establerts en la Directiva del Consell 76/464/EEC. Mitjançant la directiva marc s'identifiquen els diversos usos específics de l'aigua, com aigua potable, aigua de bany, aigua apte per piscifactoria, aigua per cria de marisc i aigua residual urbana per ser tractada.

A partir d'aquesta Directiva, s'han produït altres documents reguladors. Un dels més importants pel que fa a la contaminació d'aigües per contaminants orgànics és Decisió 2455/2001/EC, que estableix la llista de substàncies prioritàries i estableix la forma i la freqüència en què aquesta llista és actualitzada. Una altra normativa important és la que indica les mesures per tal d'eliminar els contaminants orgànics persistents del medi aquàtic.

Finalment, esmentar que entre la documentació que produeix la Unió Europea, també hi ha textos tècnics, on per exemple els processos d'oxidació avançada (POA) i la combinació d'aquests amb processos biològics són identificats i presentats com a opcions pel tractament d'aigües contaminades.

Els processos d'oxidació avançada (POA)

Degut a les característiques de toxicitat del compostos orgànics no-biodegradables, una aigua residual contaminada amb aquestes espècies no pot ser tractada mitjançant processos biològics convencionals. A més a més, els tractaments de separació no solucionen el problema realment, ja que el transfereixen a una altra fase o a un afluent més concentrat.

Els Processos d'Oxidació Avançada (POA), en anglès *Advanced Oxidation Processes* (AOPs), són una família de processos i tecnologies que poden ser apropiades pel tractament de contaminants orgànics (*Ollis and Al-Ekabi, 1993*). Es basen, segons la seva definició, en la generació d'un radical anomenat radical hidroxil HO• amb un alt poder oxidant (veure *Table 1.2-1*). Aquest radical és un

oxidant no-selectiu que actua molt ràpidament sobre la majoria de compostos orgànics. La capacitat per explotar l'alta reactivitat per portar a terme processos d'oxidació és molt adequada pel tractament d'aquest tipus de contaminants, ja que s'aconsegueix la completa destrucció i mineralització dels contaminants, passant per espècies cada cop menys contaminants (*Malato et al., 2002*).

Podem classificar molts sistemes sota la definició de POA. Entre ells, es poden destacar el sistema Fenton, Foto-Fenton, Fotocatàlisi, Ozonització i Oxidació Humida. La majoria d'aquests processos combina oxidants forts, com l'ozó o l'aigua oxigenada, amb catalitzadors, com metalls de transició o fotocatalitzadors, i una font d'energia, com la radiació ultravioleta, visible o d'ultrasons.

De fet, aquests processos es poden classificar segons la font de generació de radicals. Aquesta classificació habitual es mostra en la figura *Figure 1.2-1*. Aquest treball tracta amb una tècnica basada en l'aigua oxigenada (*hydrogen peroxide* en anglès). S'anomena **Foto-Fenton**, i és una combinació de radiació amb llum ultravioleta o visible amb els reactius de Fenton.

El procés Foto-Fenton

El procés Foto-Fenton (Photo-Fenton en anglès), és considerat una millora del procés Fenton. El procés Fenton es basa en la generació d'espècies altament oxidants mitjançant la reacció de descomposició de l'aigua oxigenada catalitzada pel Fe^{2+} . La reacció de Fenton va ser descrita per primera vegada per H. J. H. Fenton, l'any 1894 (*Fenton, 1894*). En el procés Foto-Fenton, la descomposició és també catalitzada per radiació lumínica, especialment ultravioleta, encara que la llum visible també pot tenir una contribució positiva.

La reacció clau succeeix entre un complex aquós ferrós i aigua oxigenada. La descripció de la reacció o més ben dit, el mecanisme de reaccions encara és motiu d'estudi. La descripció més comuna i més àmpliament acceptada és que degut a un complex mecanisme es genera un agent altament oxidant anomenat radical hidroxil. Més recentment, altres autors suggereixen que durant la oxidació de Fe^{2+} a Fe^{3+} mitjançant aigua oxigenada, es produeixen espècies ferrils altament oxidades i que són aquestes les que al reduir-se, poden oxidar la matèria orgànica.

Els radicals, o espècies oxidants, oxiden la matèria orgànica iniciant així una oxidació radicalària en cadena, en la que es generen radicals d'espècies orgàniques, que pateixen oxidació fins a la seva total mineralització. En el cas que l'espècie orgànica contingui algun element, com clor, o

nitrogen, aquests queden en solució. També és habitual que durant el mecanisme d'oxidació es puguin donar reaccions de polimerització.

En els sistemes Foto-Fenton, es poden donar moltes reaccions fotoquímiques. Aspectes molt diversos, com l'espectre d'emissió de la font de llum, la concentració o absorbància d'espècies foto-actives, o l'eficiència quàntica, poden afectar en la contribució de cadascuna de les reaccions del complex mecanisme de Foto-Fenton. Un altre efecte que és considerable és la influència que algunes espècies orgàniques poden produir sobre la reactivitat del ferro, i consegüentment, sobre el curs de la reacció.

Els radicals hidroxil, oxiden la matèria orgànica per diversos camins. En el cas de contaminants aromàtics, els radicals es poden adherir a l'anell aromàtic (hidroxilació). L'anell és normalment hidroxilat abans de trencar-se durant la oxidació.

Efecte del reactiu de Fenton sobre el procés:

Molts paràmetres podrien afectar l'eficiència o la velocitat de degradació del procés Foto-Fenton. Per exemple, les dosis de reactius poden afectar l'eficiència del procés, ja que a part de produir radicals, participen en les reaccions negatives, en les què es consumeix reactiu sense produir una oxidació de la matèria orgànica. Les dosis de reactius, com a paràmetres, són estudiats en la part experimental.

Efecte del pH en el procés:

Es considera que el pH òptim pel procés Foto-Fenton és 2,8, ja que és en aquest pH que el ferro es troba en solució i en parts similars entre els ions Fe^{3+} i $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, sent aquest últim l'espècie foto-activa. Per sobre o per sota de 2,8 l'estat del ferro canvia i ja no n'hi ha tant en solució, i per tant, participa menys del procés. El pitjor dels casos és quan el pH està per sobre de 2,8, ja que el ferro tendeix a precipitar.

Efecte de la temperatura:

Òbviament, la temperatura afecta la cinètica de les reaccions, així que pot afectar l'eficiència ja que pot ser que afecti més a les reaccions negatives que a les positives. Per tant, aquest paràmetre és estudiat en la part experimental.

Efecte d'anions inorgànics:

S'ha vist que certs anions, com el clorur poden tenir un cert efecte segrestant en els processos Fenton i Foto-Fenton. Els anions, poden complexar-se amb el ferro i d'aquesta manera eviten que aquest participi en el procés, fent-lo precipitar.

Processos biològics pel tractament d'aigües residuals:

El tractament biològic d'aigües residuals, aigües terrestres i residus aquosos perillosos és sovint l'alternativa més econòmica si és comparada amb altres opcions. La possibilitat de què un cert compost pugui ser degradat biològicament depèn de molts factors, com la concentració, l'estructura química o els substituents del determinat compost. El pH o la presència d'espècies inhibidores també poden afectar la degradació biològica. Encara que moltes molècules orgàniques són fàcilment degradades biològicament, molts compostos sintètics o naturals són biorecalcitrants.

Hi ha 5 grans grups de processos biològics: aeròbics, anòxics, anaeròbics, combinats i de llacuna. Cadascun d'aquests processos pot ser subdividits depenent de si es tracta de sistemes de creixement en suspensió, creixement fixat o combinacions d'ambdós.

Els processos aeròbics, són processos que succeeixen en presència d'oxigen. Com s'ha esmentat en el paràgraf anterior, hi ha diverses configuracions de reactor: suspensió, llit fix o combinat. El sistema més comú dins dels de creixement en suspensió és el procés de fangs actius, que principalment opera en continu. En aquests processos, el residu orgànic s'introdueix en un reactor, on es manté una població bacteriana en suspensió mitjançant aeració mecànica o artificial. Després d'un cert període, la mescla es transfereix a un tanc de sedimentació, on les bactèries són separades de l'aigua.

El mateix procés es pot portar a terme en operacions discontinües, és a dir, per càrregues. En aquest cas, tant la sedimentació com la separació del sobrenedant es porten a terme en el mateix tanc. La biomassa en el reactor pot augmentar o disminuir, però a mesura que el procés avança, la taxa de creixement s'equilibra amb la de la mort, i s'assoleix un estat estacionari. Aquesta configuració de reactor es coneix per reactor de càrregues seqüencial (en anglès *Sequencing Batch Reactor* (SBR)). S'ha demostrat mitjançant molts estudis que els processos discontinus com els SBR, presenten certes "pressions" que afavoreixen la selecció de determinades poblacions adaptades pel tractament de compostos problemàtics. En la *Figure 1.5-1* es pot veure una

seqüència de les etapes d'un reactor SBR. La duració de cada etapa pot canviar segons el tractament que s'ha de dur a terme.

Diverses configuracions d'operació es poden distingir també entre els SBR (suspensió, llit fix, combinats). El procés SBR que es porta a terme en llit fix es coneix per reactor de filtre biològic de càrregues seqüencial (*Sequencing Batch Biofilter Reactor* (SBBR)). En aquest cas, la biomassa es troba fixada a un suport i no es necessari portar a terme una etapa de sedimentació. En comptes de mesclar mecànicament, en aquest cas el líquid es fa circular des del cap al fons del reactor mitjançant bombeig.

Combinació de tractaments químics i biològics

Els processos d'oxidació avançada són costosos si són comparats amb tractaments biològics convencionals. No obstant, els POA són més adequats o fins i tot imprescindibles quan la solució a tractar no és fàcilment biodegradable o quan la concentració de matèria orgànica és baixa. Una alternativa viable econòmicament, consisteix en combinar un POA, per exemple Foto-Fenton, amb un tractament biològic. En aquest cas, el procés químic serveix per augmentar la biodegradabilitat i així aquesta pot ser tractada biològicament. S'ha demostrat que el Foto-Fenton és un mètode apte per tractar aigües que contenen compostos no biodegradables, augmentant-ne la biodegradabilitat.

Per tal de mesurar l'increment de biodegradabilitat, es poden utilitzar diversos paràmetres i relacions. Es poden trobar tests respiromètrics o bé, tests d'inhibició mitjançant la velocitat del consum d'oxigen (*Oxygen Uptake Rate* (OUR)). El test Zahn-Wellens és també un bon mètode. Altres mesures de biodegradabilitat que també s'utilitzen, inclouen la destrucció de substrat, mesures de toxicitat EC₅₀, recomptes de creixement cel·lular o nivells d'ATP intracel·lular.

Entre tots els paràmetres, una mesura bastant utilitzada és la relació entre la demanda bioquímica d'oxigen (*Biochemical Oxygen Demand* (BOD)) i la demanda química d'oxigen (*Chemical Oxygen Demand* (COD)). Aquesta relació indica quina part de la matèria orgànica oxidable, pot ser degradada ràpidament per medis biològics.

Els valors de COD solen ser més alts que els de BOD, ja que compostos resistents biològicament, són fàcilment oxidats per les fortes condicions oxidants del mètode de dicromat potàssic que s'usa per determinar la COD. Els mètodes per determinar la BOD i la COD estan ben estandarditzats i no requereixen de dispositius complicats.

Hi ha un altre paràmetre bastant important que s'utilitza per mesurar la contaminació o en el cas d'un procés, la degradació. El carboni orgànic total (*Total Organic Carbon (TOC)*) és una mesura del carboni lligat a espècies orgàniques. Així, el TOC subministra una informació molt bàsica per les possibilitats de biodegradació: és la quantitat de carboni que la població bacteriana pot utilitzar per obtenir energia o per reproduir-se.

11.3.- Objectius

L'objectiu d'aquest treball és estudiar aspectes enginyerils de la combinació de dos processos, un de fotoquímic i un de biològic, pel tractament d'aigües residuals que contenen contaminants orgànics no biodegradables. El procés fotoquímic és l'anomenat procés Foto-Fenton i el tractament biològic es porta a terme en un reactor biològic de llit fix seqüencial (SBBR).

L'estudi experimental es porta a terme analitzant diversos aspectes de la degradació i possibilitats de mineralització del procés integrat, sobre una aigua residual model, que és una solució de 200 mg.L⁻¹ del contaminant model anomenat 4-clorfenol.

Primerament, s'identifiquen els paràmetres que produeixen una forta influència en la capacitat de degradació, així com als costos del procés. Mitjançant un mètode de superfícies de resposta, s'intenta descriure matemàticament aquests diversos efectes, per tal de poder planejar una estratègia d'integració dels processos. També es procedeix a caracteritzar els productes del tractament Foto-Fenton que després poden ser alimentats al reactor biològic.

En tots els experiments, el pH inicial es fixa a 2,8, ja que es considera l'òptim. Durant els experiments, no hi ha control sobre el pH, ja que és preferible no afegir més espècies químiques al sistema.

Llavors, s'intenten integrar els processos. Es realitzen tests sobre el SBBR per tal de determinar quines condicions d'operació permeten degradar i mineralitzar més quantitat amb el mínim de temps i gastant la menor quantitat possible de reactius en el procés Foto-Fenton. L'objectiu es fixa en aconseguir més del 90 % de mineralització.

Finalment, s'intentarà caracteritzar el SBBR per tal de poder-ne fer una optimització en el futur. S'intentaran descriure quines condicions permeten obtenir la major velocitat de degradació i

quins paràmetres poden ajudar en el control del procés. La suposada resistència del SBBR també és estudiada.

11.4.- Resultats

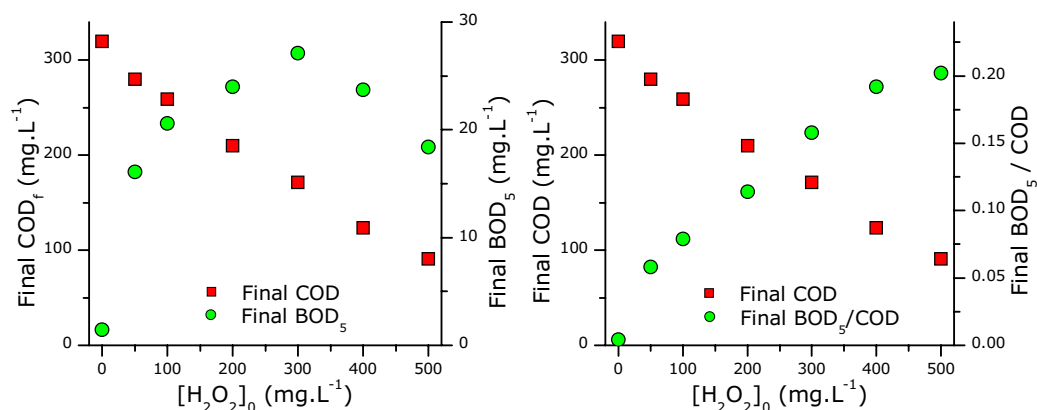
El procés Foto-Fenton

En aquest apartat, es presenten els diferents aspectes sobre el procés Foto-Fenton que s'han estudiat. Bona part dels experiments tenen com a objectiu la integració del procés Foto-Fenton amb el tractament biològic. Així, s'estudia l'augment de biodegradabilitat de manera important. Altres aspectes que s'estudien, són l'optimització del procés, l'escalat, els models mecànics i el control del procés.

El reactor que s'utilitza per estudiar el Foto-Fenton a escala laboratori, és un vas, d'aproximadament 2,2 L de capacitat i que conté 3 fluorescents de 8 W cadascun d'espectre UVA. Sobre una solució de 200 mg.L⁻¹ de 4-clorfenol, s'apliquen les condicions d'operació desitjades segons l'estudi que es porti a terme. S'han provat diverses concentracions inicials de H₂O₂, com a reactiu, diferents concentracions de sulfat ferrós, com a font d'ions ferrosos que és el catalitzador i diferents temperatures. També s'ha estudiat la influència que té el clorur sòdic sobre el procés. Tots els experiments es realitzen a un pH inicial de 2,8.

Primerament, es presenten els resultats que s'obtenen analitzant les superfícies de resposta obtingudes quan s'apliquen diferents condicions d'operació sobre el procés Foto-Fenton. Els resultats i les equacions obtingudes, indiquen que tots els resultats que indiquen degradació de matèria orgànica, estan directament connectats amb la quantitat de H₂O₂ gastada. Gràcies a aquestes equacions s'ha pogut caracteritzar el procés, i de fet es pot optimitzar el procés. La concentració de ferro i la temperatura poden tenir una influència molt forta sobre els costos d'operació ja que afecten fortament la velocitat del procés.

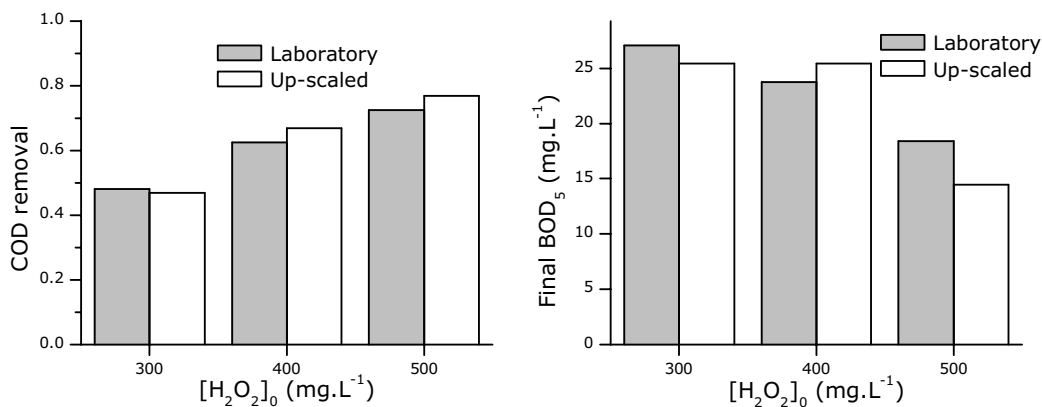
Posteriorment es realitza una caracterització dels productes del Foto-Fenton que previsiblement poden ser utilitzats per alimentar el reactor biològic. Com en l'anterior estudi, els resultats es presenten en funció de la concentració inicial de H₂O₂, ja que ni la temperatura ni el ferro provoquen un canvi significatiu en els resultats. Pel que fa al paràmetre que indica la biodegradabilitat, que és la ratio BOD₅/COD, augmenta progressivament amb la dosis de H₂O₂, però a partir d'un cert moment és molt poc sensible. S'ha vist que la mesura de toxicitat aguda mitjançant el mètode Microtox sembla bastant més sensible.



Resum de resultants de COD i BOD₅ en funció del H₂O₂ gastat en el Foto-Fenton. Fe²⁺ = 10 mg.L⁻¹; T = 27 °C.

Condicions d'operació similars s'apliquen posteriorment a un reactor d'una escala superior i que a més a més, la font de radiació no és artificial, sinó el sol. En aquest cas, es disposa d'un sistema de placa solar de 4 m² i un sistema de recirculació del líquid. En total el sistema conté 82 L. Aquest dispositiu es troba a les instal·lacions del CIEMAT de la Plataforma Solar de Almería, Almería, Espanya.

Es realitzen diversos estudis en aquestes instal·lacions. El primer d'ells permet veure que els resultats de degradació principals es repeteixen en el reactor escalat, i que l'eficiència del procés pràcticament no canvia.



Comparació de resultants: conversió de COD i valors finals de BOD₅ a escala laboratori i a escala pre-industrial.

A més a més, durant els experiments, s'ha pogut analitzar la concentració de H_2O_2 . S'ha observat, que un indicador de degradació, la COD, i el H_2O_2 segueixen relacions molt similars en diversos experiments i diverses condicions. Es proposa així, mitjançant un tercer estudi, que la mesura de H_2O_2 pot servir per controlar l'eficiència del procés. D'acord amb els resultats, hi ha un patró que relaciona la quantitat de COD consumida per mg de H_2O_2 aportada en 0,51.

També s'ha comprovat tal com s'anava veient amb els diversos resultats, que addicionar el peròxid de dosi en dosi o tot d'una sola vegada dona pràcticament el mateix resultat.

Un apartat posterior presenta una possibilitat de modelització del procés mitjançant equacions que poden ser identificades com a models mecanístics. Aquests models descriuen el comportament de la COD i la BOD₅, com a pseudo-compostos, al llarg del procés o segons la quantitat de H_2O_2 gastada. A diferència de les equacions polinòmiques que s'obtenen mitjançant el RSM, els models intenten tenir un sentit físico-químic. D'acord amb els models tenen una bona capacitat predictiva i són una bona eina per seguir en la industrialització del procés.

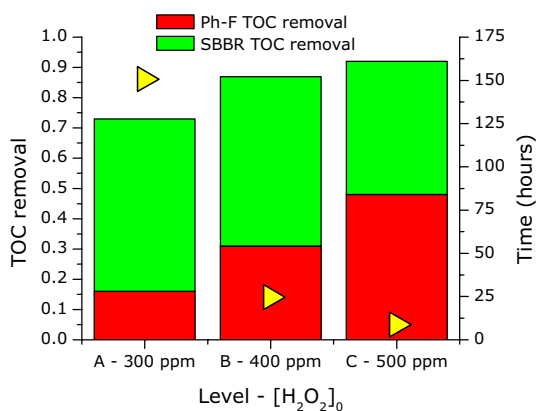
L'últim estudi del procés Foto-Fenton es porta a terme amb el reactor del laboratori de nou. La presència de NaCl alenteix el procés significativament però no li fa perdre eficiència respecte la quantitat de H_2O_2 gastada. Sembla ser que la generació de complexos ferro-clorur és el que fa alentir el procés, però com que aquests compostos són foto-actius, el procés no s'atura completament. En aquest estudi, mitjançant RSM s'ha trobat una funció que descriu la mineralització com a funció únicament de H_2O_2 .

Combinació dels processos Foto-Fenton i Biològic:

En aquest apartat, els processos són finalment combinats. El reactor biològic és un SBRR, que com s'ha explicat abans, vol dir que és un reactor biològic de llit fix de càrregues seqüencials. Els bacteris, creixen enganxats a un suport.

Primerament, es porta a terme un estudi preliminar, que permet acostumar-se al reactor, aprendre a utilitzar-lo i descobrir quins poden ser els problemes d'operació principals, així com problemes de transferència de matèria. S'ha comprovat que el reactor presenta unes bones condicions. Pel que fa a l'operació, sembla que és millor realitzar una posta en marxa més aviat àgil, que no pas intentar assolir una degradació molt alta en el primer cicle forçant el reactor a un cicle molt llarg.

La segona part és una posta en marxa del reactor. En aquesta etapa, el reactor és alimentat amb un producte del Foto-Fenton que se suposa que és, com a mínim, parcialment biodegradable. Aquest, és el producte de tractar la solució inicial de 4-clorfenol amb 300 mg.L⁻¹ de H₂O₂. Es repeteixen diversos cicles fins que s'observa un estat estacionari. Cada càrrega s'anomena cicle, i la duració d'aquest cicle, es pot anomenar temps de cicle o temps de retenció hidràulic.



Comparació de resultants del sistema combinat segons la quantitat de H₂O₂ gastat al Foto-Fenton

Finalment, es porta a terme una optimització del sistema, en què s'intenta assolir la màxima degradació modificant paràmetres del reactor biològic i també del Foto-Fenton. S'aconsegueix arribar a més d'un 90 % de degradació quan s'utilitzen 500 mg.L⁻¹ de H₂O₂ en el Foto-Fenton i amb temps de cicle de 8 hores en el reactor biològic.

D'acord amb els anàlisis de sòlids volàtils i suspesos, sembla que la producció de biomassa nova és baixa, el que representa un avantatge considerable, ja que la producció de fang és un dels problemes més significatius en tractaments biològics convencionals.

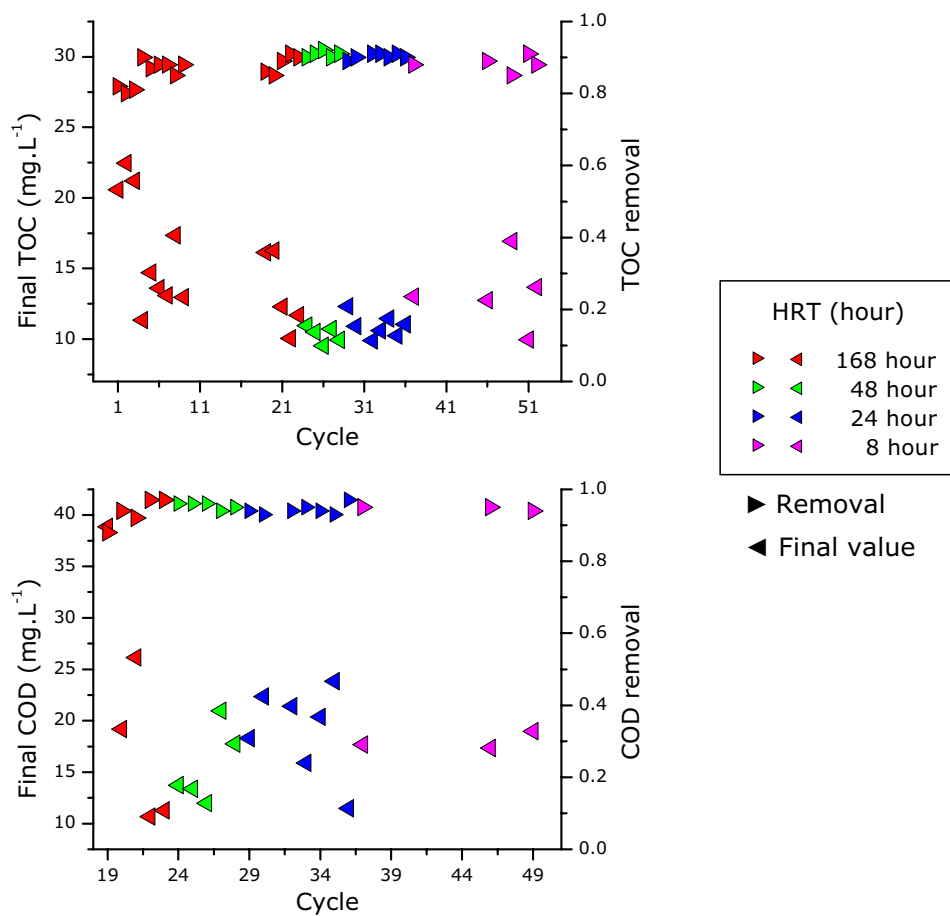
Pel que fa a identificar un paràmetre que pugui predir quan un producte del Foto-Fenton és suficientment biodegradable, sembla que la ratio de biodegradabilitat no és suficientment sensible. Potser el Microtox és el que ha demostrat més sensibilitat.

Caracterització del SBBR:

S'ha caracteritzat el reactor en funció de diferents aliments i en funció del temps de retenció hidràulic. Segons el tipus d'aliment, el tipus de substrat, es produeixen respostes molt diferents. Quan el reactor és alimentat amb aliment molt biodegradable, preparat amb 500 mg.L⁻¹ de H₂O₂

en el Foto-Fenton, el reactor s'acclimata ràpidament i és capaç de tractar una alta càrrega orgànica amb poc temps, fins i tot, per sota de 8 hores de tractament.

Quan el substrat es prepara amb 300 mg.L^{-1} de H_2O_2 , és a dir és menys biodegradable, produeix efectes més complexos sobre el reactor. Quan es redueix el temps de tractament, arriba un punt en què el reactor no és capaç de degradar tot el carboni que degrada en els cicles més llargs. Sembla que el reactor s'acostuma a degradar la fracció més biodegradable i evita en la mesura en què pot, la part més difícil.



Resum de resultants de degradació després del tractament SBBR. L'aliment ha estat preparat amb 500 mg.L^{-1} de H_2O_2 en el Foto-Fenton.

L'últim test consisteix en provar si la suposada resistència del SBBR es compleix en productes que provenen del Foto-Fenton, cada cop més tòxics. S'ha pogut veure que el reactor té una alta capacitat de suportar els xocs de toxicitat i que es recupera fàcilment de la dificultat.

Si es pensen les possibilitats de control del procés, sembla que les mesures de l'oxigen dissolt durant curts talls del subministrament d'aire pot ser una mesura molt pràctica i fàcil de la degradació de matèria orgànica en el reactor. El consum d'oxigen en un moment determinat, està directament lligat al consum de substrat.

11.5.- Conclusions i Recomanacions

S'han estudiat les possibilitats de degradació d'un sistema combinat fotoquímic-biològic pel tractament d'aigües residuals industrials. Les conclusions referents al sistema combinat i els processos individuals es presenten a continuació, juntament amb algunes recomanacions.

Pel que fa al sistema combinat:

-El sistema Foto-Fenton – SBBR és capaç de tractar de forma eficient amb menys de 8 hores de tractament més del 90 % de càrrega orgànica d'una solució de 200 mg.L⁻¹ de 4-clorfenol.

Es recomana portar a terme el mateix estudi amb altres compostos models, que presenten altres característiques, com els que contenen nitrogen, són no-aromàtics o fins i tot una mescla de diversos compostos.

- L'anomenada ratio de biodegradabilitat, com a indicador de possibilitats de combinació presenta resultats no del tot satisfactoris. Per una banda, presenta resultats positius perquè indica possibilitats de biodegradació, però d'altra banda, no demostra ser prou sensible per tal de distingir clarament un producte fàcilment biodegradable. Altres paràmetres com la toxicitat aguda semblen bastant més sensibles.

Pel que fa al procés Foto-Fenton:

- El mètode de superfícies de resposta ha demostrat ser una bona eina per identificar i descriure matemàticament els paràmetres que tenen una influència en el procés. És una eina molt potent, ja que s'eviten els llargs processos experimentals ja que s'utilitza una llista d'experiments ben dissenyats, els quals són planejats amb un disseny d'experiments tipus disseny central compost.

- Les possibilitats de degradació poden ser descrites com a funció únicament de la quantitat de H₂O₂ aplicada. El ferro i la temperatura només semblen influenciar en el temps del procés i per tant en els costos.

- S'han observat i descrit tant el control com la modelització del Foto-Fenton, ambdós en relació al H_2O_2 . El primer és mitjançant una relació amb la COD i la modelització és en funció de la COD i la BOD_5 . Els resultats són força satisfactoris.

Podria ésser que les relacions observades entre la COD i el H_2O_2 només siguin extrapolables a compostos de la mateixa naturalesa. Un bon estudi seria repetir alguns dels experiments amb un compost orgànic no aromàtic, per descartar la influència dels intermedis aromàtics.

Sobre el SBBR:

- Les respostes del SBBR poden ser molt diverses segons les condicions de l'aliment i el temps de cicles. Aquestes diverses respostes es poden seguir automàticament mitjançant el control *on-line* de l'oxigen dissolt davant de curts talls del subministrament d'aire. Això permet conèixer el consum d'oxigen puntual, que està relacionat amb el consum de matèria orgànica que realitzen les bacteries.

- La suposada resistència dels SBBR ha estat posada a prova. Els resultats han estat molt satisfactoris.

Seria molt interessant poder millorar l'automatització del reactor. D'aquesta manera es pot realitzar un estudi sobre l'índex de càrrega orgànica òptim.

Recentment s'estan realitzant molts estudis de dinàmica de població. Seria recomanable realitzar un estudi d'aquest tipus en funció de les diverses dificultats que pot patir el reactor SBBR quan està combinat amb el procés Foto-Fenton, per tal d'identificar les espècies més adequades per aquest tipus de tractament.