

FT-AVA-001

FICHAS TÉCNICAS DE PROCESOS UNITARIOS
DE PLANTAS DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DE
LA INDUSTRIA TEXTIL

PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (AOPs)

SERIE: TRATAMIENTOS AVANZADOS

Título	PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (AOPs) (FT-AVA-001)
Elaboración	Diciembre 2015
Revisión vigente	

PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (FT-AVA-001)

Fecha	Diciembre 2015		
Autores	Alfredo Jácome Burgos Pablo Ures Rodríguez Joaquín Suárez López		
Revisado por			
Última revisión	Fecha	Por:	Objeto de la modificación:

INDICE

- 1.- INTRODUCCIÓN
- 2.- COMBINACIONES ENTRE AOPs
- 3.- AOPs Y OTROS PROCESOS FÍSICO-QUÍMICOS
- 4. – COMBINACIONES BASADAS EN TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS
- 5.- TENDENCIAS EN EL DESARROLLO DE MÉTODOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

BIBLIOGRAFÍA

ANEXO 1: COSTES DE LAS TÉCNICAS AOPs



1.- INTRODUCCIÓN

Los procesos avanzados de oxidación (AOPs, por sus siglas en inglés) se definen como “aquellos procesos de oxidación que generan radicales hidroxilos en cantidad suficiente para interactuar con los compuestos orgánicos”. Se trata de un grupo de métodos que emplean la gran capacidad oxidante de los radicales OH[•], pero que difieren en la forma de generar estos radicales. La mayoría emplea combinaciones de ozono (O₃), peróxido de hidrógeno (H₂O₂), radiación ultravioleta y catálisis. Una consecuencia de la gran reactividad de los agentes oxidantes es que los AOPs se caracterizan por su baja selectividad; lo cual desde un punto de vista de productividad puede ser una desventaja, sin embargo, es una característica deseable en el caso de eliminar contaminantes agrupados (DBO, DQO, color, ...) de las aguas residuales.

Tabla 1.- Procesos de oxidación avanzada (AOPs) (Adaptada de Rodríguez et al., 2006)

Procesos homogéneos	
Sin fuente externa de energía	Ozonización en medio alcalino (O ₃ /OH ⁻)
	Ozonización con peróxido de hidrógeno (O ₃ /H ₂ O ₂); (O ₃ /H ₂ O ₂ /OH ⁻)
	Catálisis y peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺)
Con fuente externa de energía	Energía de radiación ultravioleta (UV)
	Ozonización y radiación UV (O ₃ /UV)
	Peróxido de hidrógeno y radiación UV (H ₂ O ₂ /UV)
	Ozono, peróxido de hidrógeno y radiación UV (O ₃ /H ₂ O ₂ /UV)
	Foto-Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV)
	Energía a partir de ultrasonidos (US) (Sonolisis)
	Ozonización y ultrasonidos (O ₃ /US)
	Peróxido de hidrógeno y ultrasonidos (H ₂ O ₂ /US)
	Electroquímica
	Oxidación electroquímica
Oxidación anódica	
Electro-Fenton	
Procesos heterogéneos	
	Ozonización catalítica (O ₃ /Cat.)
	Ozonización foto-catalítica (O ₃ /TiO ₂ /UV)
	Foto-catálisis heterogénea (H ₂ O ₂ /TiO ₂ /UV)

Una característica de los AOPs es que su capacidad para tratar aguas residuales se limita a una concentración de DQO ≤ 5000 mg/L (Rodríguez et al., 2006). Para concentraciones más elevadas, debido al gran consumo de oxidante, y de energía en su caso, son más eficientes las técnicas de oxidación directa como la oxidación húmeda. Otra particularidad de los AOPs es que, en el caso de aguas residuales de la industria textil, su aplicación está muy orientada a la reducción de color (Edwards, 2000).

1.1.- Caso del uso de cloro como oxidante

En la tabla anterior no aparece el cloro o sus derivados como agente oxidante. Pero, la cloración (con gas cloro o hipoclorito de sodio) ha sido evaluada para eliminar color. Las conclusiones de varios autores no generan claridad sobre esta aplicación del cloro. Se ha informado que el cloro es más eficaz para reducir color a pH 3.5 que a pH 7.0 o pH 10.0. El cloro decolora con rapidez tintes ácidos y reactivos, pero incluso con dosis muy levada falló en la decoloración completa de tintes directos y dispersos (Joshi et al., 2004).

Aunque, la decoloración con hipoclorito es barata y eficaz, se requiere declorar el agua residual para evitar los efectos tóxicos del cloro residual sobre los procesos biológicos. Adicionalmente, está el riesgo de los compuestos combinados con cloro, sobre todo organoclorados, por ejemplo, organohaluros absorbibles (AOX, por sus siglas en inglés) que son muy peligrosos para la salud humana y el ambiente (Joshi et al., 2004).

El dióxido de cloro es menos reactivo que el cloro, y participa menos en reacciones paralelas. El dióxido de cloro existe como un radical libre, monómero, no metálico y estable, y muy soluble en agua. Como no hidroliza en agua, el ClO₂ existe como gas disuelto siempre que el pH presente un rango de 2 a 10. Una vez que el ClO₂ ha reaccionado con la materia orgánica, se forman radicales de clorito (ClO₂⁻) y clorato (ClO₃⁻) (Edwards, 2000). Sin embargo, los estudios demuestran que estos no decoloran eficazmente los residuos de tintes de cara a cumplir límites de vertido, y que no tienen efectos decolorantes sobre algún tipo de tinte, tal como los tintes o colorantes de cuba. No obstante, el dióxido de cloro es muy eficaz frente a colorantes reactivos, directos, dispersos e iónicos pre-metalizados. Podría usarse el dióxido de cloro como tratamiento de afino (Joshi et al., 2014).

Según Aziz et al. (2014), el dióxido de cloro y el hipoclorito no presentan resultados satisfactorios para el tratamiento de aguas residuales del textil, porque no consiguen alcanzar los objetivos de vertido deseados. Sin embargo, el hipoclorito y el dióxido de cloro pueden usarse en combinación con otros métodos convencionales. El cloro residual tiene la desventaja de generar compuestos organoclorados, tóxicos para el ambiente y la salud pública. El uso de cloro para decolorar tintes es cada vez menos frecuente debido a los efectos negativos que tienen los sub-productos que pueden generar como aminas aromáticas y otras moléculas tóxicas (Robinson et al., 2001).

1.2.- AOPs para el tratamiento de las aguas residuales del textil

La fabricación textil emplea diversos productos químicos, dependiendo de la naturaleza de la materia prima y del producto final (Aslam et al., 2004). Los efluentes (aguas residuales) que resultan de estos procesos difieren ampliamente en composición, debido a las diferencias en los procesos de fabricación, telas o tejidos y maquinaria. Los contaminantes principales, o mayoritarios, de las aguas residuales del textil son los sólidos en suspensión (SS), una demanda química de oxígeno (DQO) altamente recalcitrante, tintes con intensa coloración y otras sustancias solubles. La eliminación de color de las aguas residuales del textil y de la industria de tintes representa una de las principales preocupaciones ambientales. Su fuerte impacto ambiental se relaciona con el consumo de agua (80-100 m³/ton de textil acabado) y con la carga contaminante de sus vertidos (115-175 kg DQO/ton textil acabado, un amplio de productos orgánicos, baja biodegradabilidad, color y salinidad) (Savin y Butnaru, 2008). Por lo tanto, la reutilización de los efluentes representa un reto económico y ecológico para todo el sector.

Las características de las aguas residuales del textil pueden resumirse en un rango de DQO de 150 a 12.000 mg/L, SS entre 2900 y 3100 mg/L, NTK de 70 a 80 mg/L, y DBO de 80 a 6.000 mg/L, con una ratio DBO/DQO en torno a 0.25, que implica una fracción no-biodegradable, o recalcitrante, muy elevada. Un importante grupo de productos químicos auxiliares del textil son las mezclas de detergentes no-iónicos (etoxilatos) + aniónicos (arilo sulfonato) que se aplican con frecuencia en la etapa de preparación (fregar, lavado y mercerización) para remover impurezas de las telas previo al tintado.

Las investigaciones se han orientado al desarrollo de nuevas estrategias de tratamiento de aguas residuales sintéticas con un contenido importante de tintes-azo, la principal clase de tinte usado por la industria textil, y de surfactantes, que son los responsables de la formación de espuma en la superficie libre del agua de ríos, crecimiento anómalo de algas (eutrofización) y toxicidad de algunos organismos acuáticos. Además, pocos estudios se han hecho con aguas residuales sintéticas o reales procedentes de las diferentes etapas de la fabricación textil. En este sentido, los AOPs representan una opción con gran potencia para el tratamiento de los efluentes del textil, tal como se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 2.- Resumen de estudios de investigación en los que se emplearon AOPs para el tratamiento de efluentes del textil o de factoría de tintes (Adaptada de Oller et al., 2011)

AOPs	Hitos destacables
Tratamientos químicos convencionales: Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O, FeCl ₃ y FeSO ₄ comparado con AOPs (O ₃ , O ₃ /UV, H ₂ O ₂ /UV, O ₃ /H ₂ O ₂ /UV, Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	Mayor rendimiento del sistema O ₃ /H ₂ O ₂ /UV: 99% DQO, y 96% eliminación de color de un efluente de fábrica de tintes.
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV, H ₂ O ₂ /UV	Eficaz decoloración de efluente textil y de fábrica de tintes (eliminación de DQO no fue completa).
Ozonización	Formación de sub-productos con incremento de la toxicidad de los compuestos formados.
TiO ₂ -fotocatalisis asistida.	Decoloración completa y reducción de un 60% de COT.
Ozonización.	60% de decoloración y despreciable reducción de COT.
TiO ₂ foto-catalisis (luz solar o UV) con o sin H ₂ O ₂	Elevada eficiencia de eliminación de tintes reactivos.
Reactor fotocatalítico de membrana: integra un reactor de membrana plana de PTFE con un foto-reactor de TiO ₂ líquido	Casi 99.99% de eliminación de color y 75–85% de eliminación de COT y DQO.
Fenton y foto-Fenton (luz solar o UV)	Tratamiento exitoso de tintes de textil y de surfactantes comerciales.
Electroquímica y electro-Fenton (Fe ²⁺ combinado con H ₂ O ₂)	Tratamiento exitoso de efluentes textiles y de

electrogenerado)

aguas residual real de fabricación de tintes.

1.3.- Respecto al color como problema importante de las aguas residuales textiles

La industria textil consume agua de forma intensiva. La emplea para lavado del material en bruto y para muchas etapas de enjuague durante la producción. Las aguas residuales del textil incorporan una amplia variedad de tintes y productos químicos que hacen de la composición química de los efluentes del textil un reto ambiental. Los tintes para la industria textil se diseñan para que sean estables desde todo punto de vista: a la luz, química y bioquímicamente, de modo que se resisten a la biodegradación (Yonar, 2010). La contaminación más importante en las aguas residuales del textil proviene de los procesos de tinte y acabado. El acabado incluye blanqueo, tintado, impresión y endurecimiento.

Un problema muy importante es el color de las aguas residuales del textil. Sin el adecuado tratamiento, los tintes del color pueden permanecer durante largo tiempo en el ambiente (Yonar et al., 2005). El color constituye uno de los retos del tratamiento de las aguas residuales del textil. La presencia de tintes en el medio receptor es fácilmente detectable aunque sea en bajas concentraciones. No solo se trata de una cuestión estética sino que la presencia de tintes puede tener serios efectos inhibitorios en los sistemas acuáticos (Nigam et al., 2000).

La definición y determinación del color es otro asunto de importancia para la mayoría de las muestras de agua y de aguas residuales. La selección del método para la determinación del color es muy importante. La importancia del color es definida en el "Standard methods for the examination of water and wastewater" (APHA 2000) con las siguientes afirmaciones: "El color en el agua puede ser el resultado de la presencia de iones metálicos naturales (hierro y manganeso), humus y materiales de turba, plancton, malas hierbas y residuos industriales". "Las aguas residuales industriales pueden requerir la eliminación del color antes de ser vertidas a los cursos de agua". Por estas razones, el contenido de color debería determinarse con mucho cuidado. Con los métodos estándares, el contenido de color del agua y de las aguas residuales puede determinarse mediante cuatro métodos: (i) método de comparación visual, (ii) método espectrofotométrico, (iii) método del filtro de triple-estímulo y (iv) método del filtro de triple-estímulo ADMI. La selección del método adecuado es muy importante. El método de comparación visual es aconsejable para las muestras de agua potable. Este método se conoce también como el de Platino/Cobalto. La contaminación de ciertos residuos industriales produciría un color "inusual" que no se puede observar con facilidad. En este caso, es conveniente el uso de métodos instrumentales es apropiado en la mayoría de los casos. Una modificación de los métodos, fotométrico y triple-estímulo, permite el cálculo de un valor singular de color que representa las diferencias cromáticas de forma uniforme aun cuando la muestra presente un color significativamente diferente de los estándares de platino-cobalto (APHA 2000).

1.4.- La necesidad de combinar los AOPs con otros procesos

Los AOPs emplean reactivos caros como el peróxido de hidrógeno o el ozono, o consumen grandes cantidades de energía (UV, etc.). Se ha demostrado que cuando se combinan con otros procesos tales como adsorción o procesos biológicos alcanzan su potencial en cuanto a eficiencia económica por el ahorro en productos químicos y/o energía (Rodríguez et al., 2006; Sala et al., 2014).

Los tintes son productos extremadamente recalcitrantes, entre otras razones debido a su origen sintético con estructura compleja derivada del uso de grupos cromóforos. Para dificultar el tratamiento, a la naturaleza recalcitrante de las aguas residuales textiles se añade la variabilidad diaria de la composición. En tales circunstancias, a pesar de que todas las técnicas físico-químicas y biológicas han sido ensayadas para reducción del color, ninguna ha resultado ser la panacea. Desde el punto de vista económico los procesos biológicos son poco eficaces. Los procesos físico-químicos son restrictivos en cuanto a la escala operacional y el perfil de contaminación del efluente. La tabla resume ventajas y desventajas de diferentes técnicas ensayadas de forma individual.

Tabla 3.- Ventajas y problemas de las técnicas de eliminación de tintes de las aguas residuales industriales
(Adaptada de Robinson et al., 2001; Hai et al., 2007)

Proceso	Ventajas	Inconvenientes
AOPs	Genera una gran cantidad de radicales libres altamente reactivos y supera con mucho la capacidad de los oxidantes convencionales.	Los AOPs, en general, pueden producir sub-productos indeseables. La presencia de eliminadores de radicales reduce la eficiencia de los procesos, algunos de los cuales son dependientes del pH. En el estado actual de la tecnología el coste puede ser prohibitivo.
UV/O ₃	No hay alteración del volumen, por su aplicación en estado gaseoso. Buena eliminación de la mayoría de los tintes; especialmente tintes reactivos. No produce lodos. Requiere TRH corto.	La eliminación es dependiente del pH (de neutro a ligeramente alcalino); baja eliminación de tintes dispersos. Despreciable eliminación de DQO. Altos costes de generación UV y baja vida media, y problemas o limitaciones en la transferencia gas-líquido. Limitada penetración de la luz UV. Aumento del nivel de turbidez en el efluente.
UV/H ₂ O ₂	No produce lodos, requiere reducido TRH, y es posible la eliminación parcial de DQO.	No es aplicable a todo tipo de tintes, requiere eliminación de los SS y adolece de escasa penetración de la luz UV. Se requiere un pH bajo para anular el efecto de los eliminadores de radicales.
Reactivo Fenton	Decoloración efectiva de tintes solubles e insolubles; proceso aplicable incluso con elevada concentración de SS. Equipo simple y de fácil implementación. Posible reducción de la DQO (excepto con tintes reactivos).	Eficaz dentro de un rango estrecho de pH < 3,5; y produce lodos. Comparativamente, requiere mayores TRH. Producción de lodos.
Ozono	Se aplica en forma gaseosa, sin alteración del volumen.	Tiempo corto de vida (20 min).
Fotocatálisis	No produce lodos, buena reducción de DQO, se puede usar luz solar.	Limitación en la penetración de luz, incrustación del catalizador, y problemas de separación de los finos del catalizador del agua tratada (reactores de suspensiones).
Electroquímica	Decoloración eficaz de tintes solubles/insolubles; posible reducción de la DQO. No es afectada por la presencia de sales en el agua residual. Los compuestos de degradación no son peligrosos.	Producción de lodos y contaminación secundaria (por organo-clorados, metales pesados) se asocian con la electro-coagulación y oxidación indirecta, respectivamente. La oxidación anódica directa requiere mayor investigación para su aceptación industrial. El alto costo de la electricidad sería un impedimento. La eficiencia depende la naturaleza del tinte.
Fotoquímica	No produce lodos.	Formación de sub-productos.
Sonolisis	No requiere adición de productos químicos y por lo tanto no produce exceso de lodos.	Requiere un cierto nivel de oxígeno disuelto. En el estado actual de desarrollo no es rentable la decoloración y mineralización mediante sonolisis
Radiación ionizante	No produce lodos; efectiva oxidación a escala de laboratorio.	Requiere un cierto nivel de oxígeno disuelto; no es posible una decoloración completa ni mineralización.
Oxidación húmeda con aire, (WAO, por sus siglas en inglés)	Tecnología bien establecida, especialmente recomendable para efluente muy diluido para incineración y muy tóxico y/o concentrado para tratamiento biológico.	No se alcanza mineralización completa, y los compuestos de bajo peso molecular no son aconsejables para someterlos a WAO. Elevados costos de capital y explotación asociados a las elevadas presión y temperatura de funcionamiento.

Se puede concluir que una sola, y universalmente aplicable, técnica de final de tubo es irrealista, y que la combinación de procesos es la mejor opción técnica y económica. Hai et al. (2007) publicaron una revisión sobre el potencial de las tecnologías híbridas para el tratamiento de las aguas residuales de tintes en general, y de aguas residuales textil en particular. Concluyeron que, a esa fecha, las tecnologías híbridas biológicas eran las más prometedoras.

En tales procesos integrados, la efectividad de la combinación biológico con otros tratamientos se diseña para que la sinergia sea lo beneficioso o eficaz, y no lo secuencial o aditivo.

La combinación de procesos se ha agrupado en tres grandes categorías: combinación entre AOPs, con tratamientos físico-químicos, y con mayor relevancia, la combinación de sistemas biológicos con procesos físico-químicos y AOPs.

2.- COMBINACIÓN ENTRE AOPs

Este apartado se basa en un artículo de revisión publicado por Hai et al. (2007). Para el tratamiento de aguas residuales con color debido a la presencia de tintes residuales, los AOPs presentan el problema de que solo son eficaces cuando la concentración de tintes es baja. Por lo tanto, se requiere de una instalación previa que de alguna forma diluya o reduzca la concentración problema. La presencia de aditivos/impurezas de los tintes tales como precursores sintéticos, sub-productos, sales y agentes dispersantes también afecta a la eficiencia de los procesos AOPs. Los buenos resultados a escala de laboratorio son insuficientes para justificar la viabilidad a escala real de estos procesos. Por ejemplo, en el caso de reducción del color por vía fotoquímica/fotocatalítica, la mayoría de las investigaciones se basan en reactores que van desde unos pocos mililitros de capacidad (p.e.: 40 mL) a varios cientos de mililitros (p.e.: 250 mL) o a lo mucho unos pocos litros (p.e.: 4 L), que son volúmenes insuficientes para valorar adecuadamente el tema de la penetración de la luz, que es la parte clave de estas tecnologías (Hai et al., 2006). No se dispone de informes de procesos AOPs a escala real aplicados al tratamiento de aguas residuales con tintes.

Los productos oxidantes convencionales tienen unas significativas limitaciones de tipo cinético y termodinámico. En el caso de los AOPs, su mecanismo básico de reacción es la generación de radicales libres y el consiguiente ataque de estos a los compuestos orgánicos contaminantes. Por lo tanto, se sostiene firmemente que su combinación dará lugar a más radicales libres, lo que aumentará las velocidades de las reacciones. Más aun, algunos de los inconvenientes de los AOPs individuales pueden ser eliminados por las características de otros AOPs. Sin embargo, la eficiencia coste/energía dependerá de las condiciones de funcionamiento y del tipo de efluente. La tabla 4 presenta una lista de ejemplos de estudios sobre combinaciones entre AOPs para el tratamiento de aguas residuales con tintes.

Procesos fotoquímicos

Las reacciones químicas foto-activadas se caracterizan mediante un mecanismo de generación de radicales libres iniciado por las interacciones de fotones con un nivel adecuado de energía con las especies químicas presentes en la disolución. La generación de radicales mediante radiación UV combinada con agentes oxidantes como el peróxido de hidrógeno, ozono, o el reactivo Fenton, es más intensa que la de estas fuentes (UV y oxidantes) por sí solas. Las aguas residuales con tintes fuertemente absorbentes de radiación UV puede inhibir la eficiencia del proceso debido a la limitación de la penetración de la radiación UV, necesiéndose de lámparas UV de alta intensidad y/o de un reactor con diseño específico y apropiado, que facilite el contacto del seno líquido con la radiación UV. Arslan y Balcioglu (2001) propusieron una pre-ozonización para reducir el contenido de compuestos absorbentes de UV, y por lo tanto acelerar la velocidad de la siguiente etapa a base de UV-H₂O₂. También se ha observado que el uso simultáneo de UV/H₂O₂/O₃ mejora la cinética de las reacciones. Obviamente, esta combinación tiene un mayor coste que UV/H₂O₂ o UV/O₃, y por lo tanto esta combinación se recomienda que sea sopesada en función del grado de eficiencia requerido y del coste asociado. Como alternativa a la radiación UV como activador de oxidantes (O₃ o H₂O₂) se ha ensayado con metales reducidos de transición, radiación gamma, sustancias húmicas, etc. Una alternativa para producir radicales libres es el mecanismo de fotocatalisis que se da en la superficie de los semiconductores, es decir, una fotocatalisis heterogénea.

Varios óxidos (como TiO₂, ZnO, ZrO₂, CeO₂, etc.) o sulfuros (como CdS, ZnS, etc.) han sido empleados como fotocatalizadores. El dióxido de titanio (TiO₂) es el más usado, debido a su razonable foto-actividad. También, es poco o nada soluble, barato y no es tóxico, además es resistente a la foto-corrosión y tiene inmunidad biológica. El proceso fotocatalítico puede efectuarse empleando un flujo de partículas finas del catalizador dispersadas en la fase líquida del reactor o empleando un catalizador fijo/tipo soporte. En el caso del catalizador disperso en el seno líquido los inconvenientes son: baja eficiencia de la radiación debido a la turbidez u opacidad de la mezcla, se produce incrustación de la superficie de la fuente de radiación debido a la descomposición de las partículas del catalizador, y se requiere separar las partículas ultrafinas de catalizador del agua tratada. Por otra parte los problemas del catalizador tipo soporte son el desprendimiento mediante raspado de la película de partículas del propio catalizador (regeneración de la superficie del catalizador) y baja ratio área de catalizador volumen útil del reactor (baja superficie específica del catalizador soporte). A escala de laboratorio se ha mejorado las prestaciones de este sistema empleando reactores de lecho fluidizado que optimizan el uso de la radiación, facilitan el control de la temperatura y mejoran el contacto entre las partículas contaminantes y el foto-catalizador. Además de la fotocatalisis por sí sola, hay informes que indican que su combinación con O₃ o H₂O₂, mejora la decoloración y

mineralización. Teniendo en cuenta la mineralización total de los compuestos, la ozonización foto-catalítica (UV/O₃/TiO₂) puede ofrecer un consumo energético específico mucho más bajo que la fotocatalisis convencional (UV/TiO₂) y la ozonización (UV/H₂O₂/O₃).

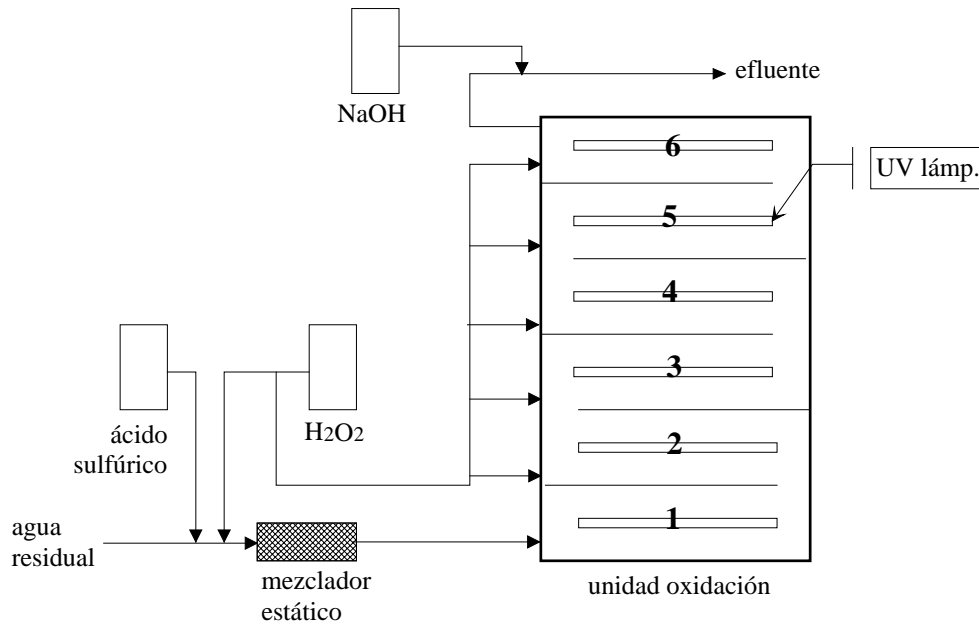


Figura 1.- Configuración de un sistema UV/H₂O₂ (Adaptada de U.S. EPA 1998)

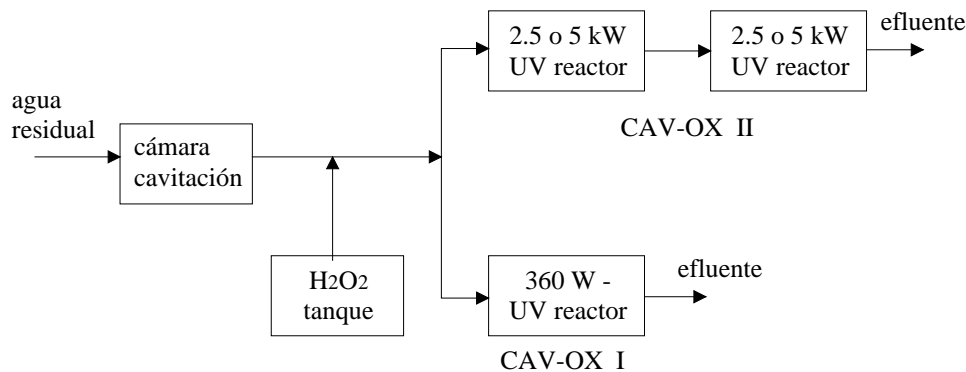


Figura 2.- Configuración de un sistema CAV-OX[®] UV/H₂O₂ (Adaptada de U.S. EPA 1998)

El proceso Fenton (mezcla de H₂O₂ y Fe²⁺), y sus modificaciones (foto Fenton, termo Fenton), ha recibido mucha atención como sistema para la decoloración de tintes sintéticos. En el caso de la técnica de foto-Fenton, el peróxido de hidrógeno se emplea muy rápidamente en tres reacciones, llamadas: acción Fenton directa, foto-reducción de Fe³⁺ a Fe²⁺ y fotólisis de H₂O₂. Así, este proceso produce más radicales libres que el proceso Fenton convencional o que la fotólisis. Algunos informes sugieren que, en el caso de un rendimiento similar, el proceso Fenton puede preferirse a otras alternativas de oxidación avanzada (p.e.: UV/H₂O₂), en vista del bajo consumo de energía, bajo consumo de H₂O₂, bajo coste de gestión de lodos, elevada flexibilidad, y escasa necesidad de mantenimiento. Sin embargo, el reactivo Fenton requiere de grandes cantidades de productos químicos ácidos y alcalinos (pH ideal de 2.5). Comparado con el proceso Fenton, el proceso de oxidación con β-FeOOH como catalizador tiene la ventaja de su aplicabilidad con un rango de pH más amplio (entre 4 y 8), además no produce lodos. Reacciones tipo Fenton sobre la base de otros metales de transición (por ejemplo, cobre), aunque menos exploradas hasta la fecha, se han descrito que son insensibles al pH y eficaces para la degradación de colorantes sintéticos.

Entre los AOPs, tanto el proceso foto-Fenton como el proceso foto-catalítico heterogéneo mediatizado por TiO₂ son capaces de absorber luz en la región próxima al espectro UV para iniciar las reacciones de formación de radicales libres. Su aplicación podría eliminar los principales costes operacionales cuando se emplea radiación

solar en lugar de la radiación UV artificial (Nota: para una mayor información sobre el proceso Fenton y sus modificaciones se debe revisar la ficha técnica específica incluida la serie de tratamientos avanzados).

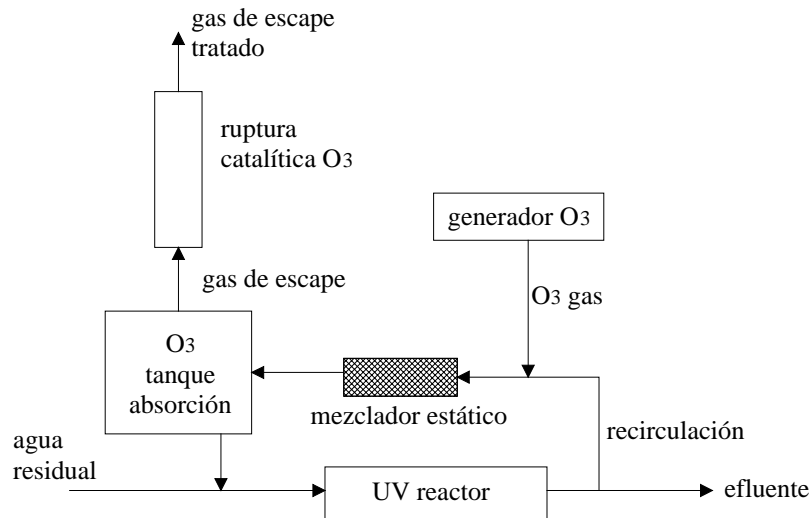


Figura 3.- Configuración del sistema UV/O₃ de WEDECO para agua residual contaminada con COV clorados (Adaptada de U.S. EPA 1998)

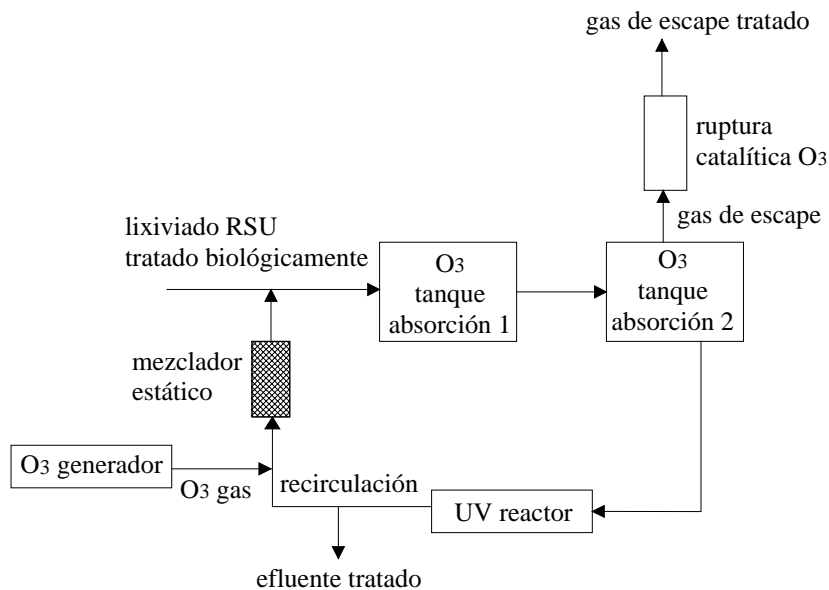


Figura 4.- Configuración del sistema de WEDECO UV/O₃ para el tratamiento biológico de lixiviado de vertedero de residuos sólidos urbanos (Adaptada de U.S. EPA 1998)

Tabla 4.- Algunos ejemplos de combinaciones de AOPs para el tratamiento de aguas residuales con tintes (Adaptada de Hai et al., 2007)

Tecnología	Tinte / Agua residual	Detalles
UV/H ₂ O ₂	Tinte ácido [naranja 8N=N/azul 74C=C, Naranja de metiloN=N]	Eliminación solo mediante UV (15 W, 253.7 nm, flujo incidente de fotones = 6.1×10^{-6} Einstein s ⁻¹ , $4.54 \leq \text{pH} \leq 5.5$) y solo con H ₂ O ₂ en ausencia de UV fue despreciable. Combinados: la decoloración aumenta incrementando la dosis inicial de H ₂ O ₂ hasta un valor crítico ($[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{dye}] = 50-70$) por debajo del cual se inhibe.
UV/H ₂ O ₂	Rojo reactivo 120N=N /negro5N=N /amarillo 84N=N	UV (15 W)/H ₂ O ₂ (dosis óptima 24.5 mmol/L): 15 min: [Decoloración >65%, DQO = 40-70%], 60 min: [Decoloración > 99%]; Degradación no objetable de sub-productos.
O ₃ seguido de UV/H ₂ O ₂	Agua residual del textil del algodón & poliéster con teñido	A pH natural (10.66), 5 min de preozonización (293 mg/L), para eliminar compuestos con elevada absorción de UV (reducción del 60% de UV254), seguido de 55 min H ₂ O ₂ (50 mmol/L) - UV (25 W) de tratamiento acelerado, mejoró la eficiencia en DQO & COT en un factor de 13 & 4, respectivamente; el tratamiento combinado alcanzó 25% DQO, 50% COT & eliminación completa del color (DQO inicial = 1476 mg/L; COT = 336 mg/L).
UV/H ₂ O ₂ /O ₃	Agua residual con restos de tintes & pigmentos dispersos	99% DQO (inicialmente 930 mg/L) y 96% de reducción del color en 90 min [pH = 3; H ₂ O ₂ = 200 mg/L; O ₃ = 2 g/h; lámpara de 15 W, 254 nm]. Y, sobre un 90% de eliminación solo con UV/O ₃ con menor coste por no requerirse ajuste del pH ni H ₂ O ₂ .
Fe ⁺² /O ₃	Baño artificial de tintes dispersos (violeta 931, azul 291; más dos tintes azo y compuesto)	95% color (tintes = 0.5 g/L), 48% DQO (inicialmente = 3784 mg/L) y mejora de 10 veces en la ratio DBO ₅ /DQO a pH ácido natural del baño (3.6 mM Fe ⁺² ; [Fe ⁺²]: [O ₃] = 1:14; FeSO ₄ ·7H ₂ O=1000 mg/L). Reducción escasa de COT debido a la baja dosis de O ₃ (14 g/L).
UV/Fenton	N=N rojo 354 disperso	Eliminación de 85% de color (tinte = 100 mg/L) & 90% DQO dentro de 10 min con 24.5 mmol H ₂ O ₂ /L y 1.225 mmol FeSO ₄ /L a pH = 3, el efluente resultante presentó solo un 7.29% de inhibición en el ensayo de bioluminiscencia. La presencia de agente dispersante reduce la eficiencia de la eliminación.
UV/Fenton	N=N rojo brillante X-3B reactivo	Decoloración estable (tinte = 7.7×10^{-5} M) en 20 min con $[\text{H}_2\text{O}_2] = 18 \times 10^{-4}$ M, $[\text{Fe}^{+2}]$ o $[\text{Fe}^{+3}] = 1.1 \times 10^{-4}$ M, 75 W UV ($\lambda < 320$ nm) lámpara. El uso de Fe ⁺² es preferible a Fe ⁺³ porque la reacción es más rápida con H ₂ O ₂ .
UV/O ₃ /TiO ₂	Efluente textil con presencia de tinte reactivo N=N	Rendimientos tras (60 min) Fotocatálisis (0.1 g/L TiO ₂ , 125 W, dosis 31.1 J m ² s ⁻¹ , pH = 11): Color = 90%, COT = 50%; Ozonización (pH = 11, 14 mg/L): Color = 60%, COT= despreciable; Proceso Combinado: Color = 100%, COT > 60%, toxicidad = 50%.
Foto-electroquímica	Azul de metileno TH	La sinergia química de procesos fotoquímico & electroquímico produjo una decoloración mejorada (95%), DQO (87%) & COT (81%) en 30 min [Tinte = 1 mmol/L; 500 W lámpara, 6.64 mW cm ⁻² ; 1 g TiO ₂ /200 ml; 30 V DC; pH natural (6.6)].
UV/electro-Fenton	Rojo 120 N=N reactivo	Reducción de COT [180 min]: 30%; Decoloración [30 min]: 75-85% para una concentración de 60-100 mg/L; Baja eficiencia debido al barrido radical del cátodo de grafito. Reducción de toxicidad [90 min]: vertido seguro.

Tecnología	Tinte / Agua residual	Detalles
Sonolisis/Fenton	Naranja de metilo N=N ácido	La adición de FeSO_4 ($[\text{Fe}^{+2}] = 0.1\text{--}0.5 \text{ mM}$) resultó en reacción Fenton con H_2O_2 evolucionando a partir de sonorización simultánea (500 kHz, 50 W) y alcanzó un incremento de 3 veces en decoloración (15 min, 10 μM tinte) y eliminación de COT (50%, 20 min) comparada con sonorización como tratamiento único.
Sonolisis/ O_3	Naranja de metilo N=N ácido	Sonolisis (500 kHz, 50 W) combinada con ozonización (50V) presentó efecto sinérgico (los subproductos y productos finales de un proceso fueron degradados por el otro) produciendo una instantánea decoloración (tinte 10 μM) y 80% de mineralización (3 h) comparada con el 20-30% alcanzable con la aplicación individual de los procesos.
Sonolisis/UV/ H_2O_2	Amarillo de cuprofenil RLC=C	La sonorización (320 kHz) mejoró drásticamente la eficiencia de la oxidación del sistema UV (6 a 11 W) + H_2O_2 (0.1 ml/L) (pH = 11) mejorando el consumo y transferencia de oxígeno, el proceso combinado alcanzó un 94% de reducción de tinte (0.1 g/L) en 60 min con una cinética de orden 1.
Sonolisis + UV/ H_2O_2	Rojo 120 N=N reactivo	La sonorización (320 kHz) mejoró significativamente la decoloración (tinte = 0.1 g/L) del sistema UV/ H_2O_2 . A mayor caudal (insuficiente radiación) se necesitó mayor dosis de H_2O_2 .

Notas: N=N: Azoico, TH: Tiazina; C=C: estibeno.

Fotoquímica/Electroquímica

En tratamientos electroquímicos, la oxidación se alcanza por medio de electrodos donde se aplica un determinado potencial. Bajo este principio, varios procesos diferentes han sido desarrollados como procesos catódicos y anódicos: oxidación electroquímica directa e indirecta, electrocoagulación, electrodiálisis, procesos de electromembrana e intercambio iónico electroquímico. En ocasiones, la combinación de la tecnología electroquímica y fotocátalisis ha sido aplicada para producir algunas ventajas únicas. Por ejemplo, la sinergia química de fotocátalisis y procesos electroquímicos puede producir una mejor decoloración y eliminación de DQO, y una ventaja añadida puede ser derivada de la existencia de sal en la solución, lo cual originalmente es un detrimento para la fotocátalisis individual. Por el contrario, el proceso electro-Fenton no requiere adición de otro químico que no sea la cantidad catalítica de Fe^{+2} , ya que el H_2O_2 se produce in situ, evitando así el transporte de este oxidante peligroso. En el proceso con descarga eléctrica, la adición de oxidantes tales como H_2O_2 produce radicales libres altamente reactivos mediante la fotodisociación de H_2O_2 y por lo tanto mejora el proceso global.

Sonolisis y otros AOPs

La cavitación acústica debido a la vibración con ultrasonidos dentro de un líquido genera sitios localizados de alta temperatura y presión durante un corto periodo, que produce sonolisis con liberación de radicales y destrucción directa o indirecta (vía radicales libres) del soluto. Sin embargo, la sola aplicación de sonolisis difícilmente resulta en una mineralización completa del agua residual con mezclas complejas de compuestos orgánicos e inorgánicos. En vista de la gran cantidad de energía empleada en la generación de radicales libres vía burbujas de cavitación acústica, se ha hecho esfuerzos para mejorar su eficiencia. Se ha investigado la asociación con otros AOPs. Por ejemplo, el uso combinado del proceso sono-fotoquímico puede evitar una severa limitación de transferencia de materia así como una reducida eficiencia de la fotocátalisis debido a la adsorción de contaminantes en la superficie. Una ventaja similar ha sido informada en el caso de sonolisis con oxidación de MnO_2 . La sonorización también mejora la eficiencia de la oxidación mediante UV/ H_2O_2 mejorando la transferencia y consumo de oxígeno. La aplicación combinada de sonolisis y O_3 /UV facilita la difusión de O_3 y la fotólisis. Una combinación como esta produce un gran número de radicales libres. La adición de una solución de FeSO_4 puede resultar en una reacción Fenton con H_2O_2 generado de la sonorización simultánea y puede conseguir una mejor decoloración y eliminación de COT en comparación con la sonorización individual. La sonolisis también mejora la electro-oxidación de tintes.

3.- AOPs Y OTROS PROCESOS FÍSICO-QUÍMICOS

Las combinaciones de técnicas convencionales físico-químicas con los AOPs es una opción estudiada. La tabla 5 presenta una lista de estas combinaciones.

Combinaciones con la coagulación

Los procesos de coagulación/floculación/precipitación han sido empleados en forma amplia para decolorar aguas residuales. Estos procesos pueden ser satisfactorios para la reducción parcial de DQO y color, como pretratamiento de agua residual bruta antes de descargarla en una EDAR municipal. Sin embargo, su aplicación como único tratamiento de aguas residuales del textil o de fabricación de tintes, solo es parcialmente eficaz. Por ejemplo, solo un 50% de eliminación se alcanza usando sales de aluminio o hierro. Con el proceso de coagulación, es difícil de eliminar tintes altamente hidrosolubles, y, lo que es más importante, el proceso produce una gran cantidad de lodos. La coagulación seguida de adsorción produciría un efluente para reutilización, y se reduciría el consumo de coagulante en un 50%, disminuyendo la producción de lodos. La coagulación en combinación con los AOPs, de manera secuencial o simultánea, se ha utilizado para tratar agua residual de fabricación de tintes. Por ejemplo, la aplicación simultánea de coagulación y oxidación Fenton mejora los rendimientos respecto a la aplicación de estos procesos por separado. Uno de las limitaciones del proceso Fenton es la presencia de pequeños flóculos de difícil sedimentación. La coagulación química siguiendo el tratamiento Fenton reduce el tiempo de sedimentación de los flóculos, mejora la decoloración y reduce el hierro soluble en el efluente. Mientras, el proceso foto Fenton siguiendo a la coagulación se ha informado que completa la decoloración y produce mejor eliminación de DQO, con la ventaja añadida de reducir la carga sobre el proceso de oxidación avanzada, reduciendo el uso de químicos. La investigación sobre el uso secuencial de coagulación y ozonización reveló la superioridad del esquema involucrando ozono precedido de coagulación sobre el esquema contrario.

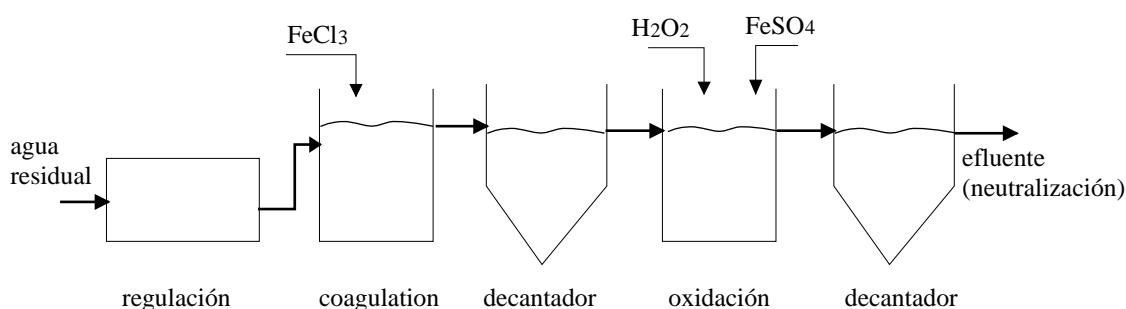


Figura 5.- Esquema de proceso físico-químico combinado con oxidación Fenton para tratamiento de agua residual del textil

Combinaciones con procesos de adsorción

Las técnicas de adsorción, especialmente con carbón activo, han sido empleadas para la decoloración de tintes en vertidos industriales. El carbón activo, en polvo o granular, es el adsorbente más utilizado para este propósito debido a su gran superficie específica, estructura microporosa, y gran capacidad adsorbente. Es muy eficaz para tintes catiónicos y ácidos, y algo menos para tintes reactivos, dispersos, directos y pigmentos. Sin embargo, el uso de carbón para decoloración de agua residual bruta es poco eficaz debido a la competición entre moléculas coloreadas y compuestos orgánicos/inorgánicos. Su empleo se ha recomendado como etapa de afino o como unidad de emergencia al final de la línea de tratamiento para alcanzar el límite de color en el efluente. El coste y las pérdidas de material durante la regeneración del carbón activo dificultan un uso más amplio de esta técnica. Hay interés en usar adsorbentes de bajo coste para decolorar. Por ejemplo, zeolita, arcilla; ciertos productos residuales de operaciones industriales tales como cenizas volantes, y óxidos; residuos agrícolas residuos lignocelulósicos, etc. La adsorción es un método no-destructivo que solo implica un cambio de fase de los contaminantes, y por lo tanto tiene el problema de la disposición o vertido de los fangos.

Los sistemas catalíticos oxidación/reducción parecen ser más eficaces cuando tratan volúmenes pequeños de tintes concentrados. Así parece interesante combinar adsorción con otros procesos en un sistema donde los contaminantes se pre-concentran sobre un adsorbente y después separados del agua. Los contaminantes separados pueden seguidamente ser mineralizados, por ejemplo, mediante oxidación húmeda, o degradado en alguna medida. Así, se puede desarrollar un proceso económico que combine tratamientos que eliminen sus problemas intrínsecos. Se ha informado que la adsorción concurrente con ozonización, UV-H₂O₂, u oxidación inducida mediante micro-onda produce mejoras mutuas como la catálisis del AOP por el adsorbente y la simultánea regeneración del adsorbente. Un método más elaborado que implica extracción y oxidación catalítica del solvente ha sido documentado en la literatura. El método consiste de extracción del tinte con un solvente económico seguido de la recuperación del tinte mediante arrastre químico. El solvente también es regenerado. Finalmente, el tratamiento del refinado puede alcanzarse mediante oxidación catalítica.

Combinaciones con procesos de membrana

Procesos híbridos basados en el uso de membranas y fotocatalisis erradican el problema de separar el catalizador ultrafino del efluente tratado en el caso de reactores con catalizador en suspensión, con la ventaja añadida de que

la membrana actúe como una barrera selectiva de las especies a ser degradadas. Por otra parte, en el caso de catalizador fijo/soporte, la membrana puede jugar el papel de soporte de la fotocatalisis. Para combinarse con la fotocatalisis es más eficiente el proceso de membrana por destilación que el de membrana presurizada, pues, esta presenta el problema de incrustación. Tay et al. (2001) propusieron un pre-tratamiento mediante foto-oxidación (UV/TiO₂/H₂O₂) previo a la filtración de membrana para romper parcialmente los compuestos de elevado peso molecular que producen la incrustación de las membranas.

Los equipos de membranas, con transferencia de materia mediante difusión a través de los poros (evitando el burbujeo del gas como en los sistemas tradicionales de ozonización), ofrece las ventajas de gran superficie de contacto (la cual puede alcanzar miles de m² por m³ de agua en el caso de sistemas de fibra hueca), fácil transformación de escala, no se forman espumas y bajo coste de los procesos (no requiere destrucción de ozono, reduce las pérdidas de ozono). Varios estudios han informado sobre la aplicación de la tecnología de membranas (ultrafiltración/nanofiltración, UF/NF) como tratamiento posterior a una coagulación/floculación para producir agua reutilizable. Dicha aplicación tiene la ventaja añadida de minimizar la incrustación. En este contexto, el reactor híbrido coagulación/membrana puede ser otra opción viable. Este esquema de tratamiento puede instalarse después de un proceso de oxidación avanzada para remover sub-productos solubles de degradación.

Algunos investigadores han recomendado la aplicación de tecnologías separadas a flujos segregados de aguas residuales. Por ejemplo, Wenzel et al. (1996) recomendó la reutilización de agua caliente en enjuague después del tratamiento con membrana, y la reutilización del agua para baños de tintes y sales después de la adsorción del residuo de tinte y de DQO sobre carbón activo.

Varios estudios se han enfocado en eliminar uno de los principales problemas asociados al uso de membranas de filtración: el residuo concentrado final. Los pigmentos o tintes retenidos junto con el concentrado tiene que eliminarse, por imperativo legal, antes del vertido o disposición final del residuo. Así, un sistema emergente para esta aplicación es la oxidación húmeda con aire catalítica (WAO, por sus siglas en inglés). El uso de sonorización como tratamiento en la línea de agua hace que el concentrado de la filtración esté mejor preparado o acondicionado para someterse a un proceso WAO. Por otra parte, el uso de un proceso AOP (p.e.: ozono) después de una filtración de membrana se ha observado que presenta varias ventajas, entre otras menor producción de lodos y mayor recuperación de sal. Bruggen et al. (2004) proponen un novedoso sistema integrado basado en el uso de membranas para el tratamiento de baños agotados de tintes y enjuagues. El esquema propuesto consiste en microfiltración de membrana (como pretratamiento); una primera nanofiltración (NF1) para retención de materia orgánica y una segunda NF (NF2) para retención de sales. Una separación adicional de materia orgánica puede obtenerse con unidades de membrana de destilación, mientras que la sal retenida puede ser recuperada mediante membranas de cristalización. Finalmente, el fango orgánico de elevado poder calorífico obtenido con la unidad de membrana de destilación puede incinerarse.

Tabla 5. – Ejemplos de combinaciones entre procesos físico-químicos convencionales y AOPs (Adaptada de Hai et al., 2007)

Tecnología	Tinte/Agua residual	Detalles
O ₃ /coagulación	Agua residual de la fabricación de tinte azoico (sometida antes a cloración)	Rendimientos: después de ozono [70 min; 56 mg O ₃ /min; 1.6 L/min; pH=10.3] DQO = 25%, Color = 43%. Después de coagulación con Ca (OH) ₂ [787 mg/L, pH = 12] DQO = 50%, COT = 42%, Color = 62%; eliminación eficaz de compuestos organoclorados después de las dos etapas.
Coagulación/O ₃	Agua residual del textil	Coagulación [Al ₂ (SO ₄) ₃ , 60 ppm; polielectrolito 0.6 ppm] produjo 65–75% & 20% de reducción de DQO & absorbancia (inicial DQO = 890 mg/L), mientras que la secuencial ozonización (3 mg/min, 10 –15 min) produjo adicionalmente 90% & 20–25% reducción de color residual & DQO.
Multietapa (coagulación/O ₃)	Agua residual de fabricación de tinte	Una etapa de coagulación (2.5%, v/v, FeCl ₂ ; 35 mg/L de polímero; pH = 8.5) seguida de ozono (pH = 11; 90 min) alcanzaron [19% DQO, 88% color] y [67% DQO, 99.3% color] de eliminación, respectivamente (initial DQO = 7700 mg/L; Color = 67000 ADMI).
Coagulación/UV Fenton	Planta integral, con variedad de procesos desde desencholado hasta teñido y acabado	Una secuencia de UV (20 W)/TiO ₂ (1 g/L)/H ₂ O ₂ (10 mM)/Fe ²⁺ (1 mM) (pH=4) siguiendo a una coagulación alcanzó decoloración total (30 min) & un máximo de 48% (adicional a lo alcanzado mediante coagulación) de reducción de DQO (1 h), la DQO del agua bruta, coagulada y oxidada fue: 1063, 556, y 269 mg/L, respectivamente.

Tecnología	Tinte/Agua residual	Detalles
Adsorción (GAC) + UV/H ₂ O ₂	Everzol Black-GSP reactivo	Procesos simultáneos de adsorción con carbón activo granular (8 g/L GAC) & de oxidación UV- H ₂ O ₂ (0.009 M) alcanzaron, de forma sinérgica, decoloración & eliminación de COT (completa & 50%, 30min) del tinte (36 ppm), en principio, poco absorbible.
Membrana/ oxidación húmeda con aire (WAO)	Azul CI 79 N=N disperso	La nanofiltración retuvo un 99% de color y 97 de DQO, mientras que la WAO catalizada con sulfato de cobre (160°-225 °C, O ₂ presión parcial 0.69-1.38 Mpa) redujo un 90% DQO del concentrado (120 min).
Físicoquímico/ membrana (UF/NF)	Agua residual de textil sintético	Agua bruta: Conductividad (mS/cm) 2.06; SS (mg/L) 83; DQO (mg/L) 1640; Turbidez (UNT) 16. Para reutilizar el agua en los procesos de lavado, se requiere una DQO despreciable y una conductividad < 1 mS/cm. El físicoquímico (pH = 8.5, CDK-FER20 = 200 mg/L, Cnalco,floculante = 1 mg/L): 50% elim. DQO. La NF membrana (caudal = 400 L/h, presión transmembrana = 1 MPa): 100% elim. DQO, 85% de retención de conductividad. [Reutilizable].
Físicoquímico/ membrana (NF)	Agua residual textil	Agua bruta: Conductividad (mS/cm) 4.53; DQO (mg/L) 1630. Físicoquímico (pH=12, Fe ⁺² =700 mg/L): 72.5% DQO; NF membrana (caudal = 200 L/h, presión transmembrana = 20 bar, flujo = 8 -10 L/m ² /h); DQO <100 mg/L; Conductividad <1 mS/cm
Clarifloculación/ ozono/ membrana (UF)	Aguas residuales de proceso de carbonizado, del teñido y batanes	49% turbidez & 71% color mediante clarifloculación & ozono, respectivamente, y elevada reducción de turbidez (27%) & SS (30%) mediante la subsecuente UF con membrana contribuyeron para alcanzar finalmente una reducción del 66% DQO y 93% de color, haciendo posible la reutilización, después de una dilución al 50% con agua de pozo.

N=N: Azoico.

4. – COMBINACIONES CON TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS

4.1.- Combinaciones entre procesos biológicos

De forma convencional, previo a un proceso biológico (propio o de una EDAR municipal) se suele emplear un tratamiento de coagulación química en el caso de aguas residuales de la industria de tintes.

Se han usado diversas tecnologías de tratamiento biológico, entre otras: fangos activos, sistemas biopelícula, y combinaciones entre ellas. Los tintes, en general, son muy resistentes a la biodegradación aerobia. La toxicidad de las aguas residuales de tintes, así como factores que inhiben la permeabilidad de los tintes a través de las membranas de las células bacterianas, reducen la eficacia de la biodegradación.

La eliminación de pigmentos o tintes insolubles (dispersos, de tina o baño, con base de azufre, azoicos), en general, se produce en la decantación primaria. Mientras, los pigmentos directos y básicos solubles en agua se eliminan por adsorción en los flóculos biológicos de los sistemas convencionales aerobios. Sin embargo, los tintes ácidos y reactivos se adsorben muy escasamente a los flóculos, y constituyen el principal problema de color residual en los vertidos. Para la eliminación de tintes o pigmentos azoicos parece razonable una combinación de sistemas biológicos anaerobio/aerobio. En la etapa anaerobia se puede reducir el enlace azoico (N=N) y las aminas incoloras resultantes pueden ser mineralizadas en la fase aerobia.

Diferentes combinaciones se ha probado con resultados alentadores: procesos simultáneos anaerobios/aerobios (inmovilización microbiana sobre una matriz con gradiente de oxígeno o un reactor híbrido anaerobio/aerobio), proceso anóxico más anaerobio/aerobio, y sistema aerobio (crecimiento celular)/anaerobio (decoloración); con alimentación batch, batch secuencial o flujo en continuo. Como co-sustratos necesarios para una buena eliminación anaerobia de color se ha empleado glucosa, agua residual urbana y extracto de levadura.

En la bibliografía se recogen varios intentos innovadores para mejorar el diseño de los reactores, utilizar microbios adaptados a la degradación de los tintes o para integrar la producción textil y el tratamiento de las aguas residuales. Algunos de estos intentos incluye un proceso de fangos activos de doble etapa (alta carga, para biosorción e incipiente degradación de moléculas orgánicas de elevado peso molecular, seguida de una etapa de

baja carga de afino); sistemas anaerobios de alta carga con independización del tiempo de retención hidráulica (TRH) respecto del tiempo de retención de sólidos (TRS); tratamiento anaerobio de dos etapas en el que la fase ácida del biorreactor se comparte con la producción textil (integración de la producción con el tratamiento del agua residual), pre-tratamiento con fangos activos, para reducir el nitrógeno orgánico, antes de la decoloración con hongos; pre-tratamiento con hongos, antes del tratamiento anaerobio; cultivo combinado de hongos (biopelícula) y fangos activos para decoloración; reactor activo de algas (con población mixta de algas y bacterias); fangos activos seguido por una aplicación sobre el terreno; etc.

4.2.- Tecnologías híbridas basadas en procesos biológicos

Desde hace unos años, en muchos países se ha establecido nuevas regulaciones, y exigido su cumplimiento, respecto a los vertidos de aguas residuales. Las nuevas regulaciones, junto con presiones al comercio internacional tales como ecoetiquetas para los productos del textil en los mercados europeos y norteamericanos, amenaza la propia supervivencia de la industria textil en muchos países industrializados. La industria textil respondió a las nuevas restricciones con una amplia gama de cambios drásticos e innovaciones en la generación, tratamiento y reutilización de las aguas residuales textiles (Vandevivere et al., 1998).

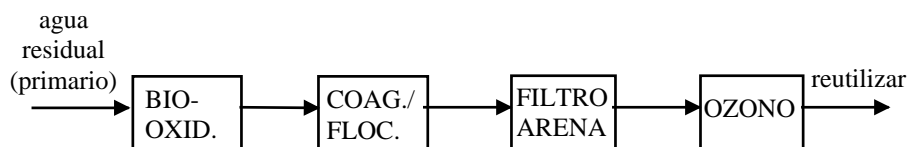


Figura 6.- Línea de tratamiento de agua de la EDAR de Alto Lura gestionada por CIDA Srl en la región de Como (Italia) que trata 22.000 m³/d de una mezcla consistente en 17% agua residual doméstica, 32% agua de lluvia y 51% de efluentes ecualizados de las fábricas de acabado del textil (celulosa, lana, seda, y fibra sintética) (Adaptada de Vandevivere et al., 1998).

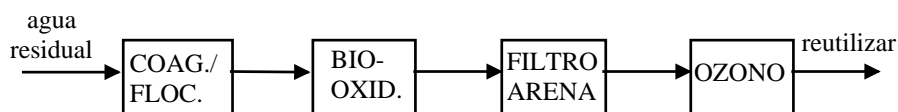


Figura 7.- Línea de tratamiento de agua de la EDAR de Levi's Strauss, Wervik (Bélgica) (Adaptada de Vandevivere et al., 1998).

La tabla 6 resume una serie de informes sobre tecnologías híbridas que tienen un proceso biológico como tratamiento principal.

Oxidación/biodegradación parcial integrada

A diferencia de los conceptos convencionales de pre- o post- tratamiento, donde el diseño de los procesos es independiente unos de otros, un método innovador es el llamado de "procesos integrados" donde se busca un efecto sinérgico, más que aditivo, de la combinación de procesos biológicos con otros tratamientos. Un ejemplo recurrente es la combinación de procesos de oxidación avanzada (AOP) con fangos activos donde la oxidación tiene como objetivo la degradación parcial de los orgánicos recalcitrantes a productos intermedios biodegradables, mejorando tanto la unidad biológica como evitando los elevados costes de la mineralización completa mediante el AOP.

En los últimos años se han publicado muchos estudios que evalúan la pre-oxidación de aguas residuales de tintes con, prácticamente, todos los procesos de oxidación avanzada. Algunos estudios incluyen oxidación parcial con ozono, H₂O₂, fotocatalisis, foto (solar) Fenton, oxidación húmeda con aire, simultáneas fotocatalisis y ozono/H₂O₂, proceso fotoelectroquímico, oxidación húmeda sub- y supercrítica y tratamiento con haz de electrones. El grueso de tales estudios informan de una mejora de la biodegradabilidad (ratio DBO/DQO) y reducción de la toxicidad (usando bioensayos, p.e.: bioluminiscencia) después de algún tratamiento mediante AOP. Un análisis detallado de las características de cada AOP facilitaría la selección de un apropiado proceso de pre-oxidación para acondicionar el agua residual para el tratamiento biológico. Por ejemplo, un tratamiento como el Fenton empleando membrana de Nafion-Fe⁺³, en lugar de la adición directa de una sal de hierro, o fotocatalisis inmovilizada con TiO₂ en lugar del proceso foto-Fenton, podría facilitar el tratamiento biológico bajo un pH biocompatible.

La combinación de oxidación y biodegradación, así en serie, hace necesario establecer el punto óptimo del tratamiento oxidante. Un exceso de oxidación no significa cambios en la distribución de pesos moleculares, pero si produce un incremento de la mineralización de las sustancias biodegradables de bajo peso molecular. Por lo tanto, es racional adoptar un periodo de pre-oxidación lo más corto posible para eliminar la porción biodegradable empleando un proceso biológico con un coste eficiente. No obstante, esto no siempre es posible. En tales circunstancias, se ha llegado a recomendar el uso de recirculación interna entre las etapas de oxidación y biológica para reducir, en su caso, la dosis de producto químico. Dogruel et al. (2002) sugieren pre-ozono para una línea segregada del tinte antes de su tratamiento biológico con el resto del efluente. Si en el agua residual hay una cantidad considerable de compuestos biodegradables, la etapa de pre-oxidación no consigue una mejora significativa de la biodegradabilidad; por el contrario se producirá un consumo innecesario de productos químicos. En tal caso, un pre-tratamiento biológico, seguido de un tratamiento con AOP (para convertir la fracción no biodegradable a compuestos biodegradables) y una etapa de afino biológico sería más útil.

También, se ha combinado tratamiento biológico anaerobio con fotocatalisis con TiO_2 inmovilizado (como pre- o post- oxidación) para tratar soluciones brutas de tintes del textil de tipo azoico, antraquinona y ftalocianina (Harrelkas et al., 2008). Muhammad et al. (2008) señaló que era más eficiente la decoloración de los baños de tintes de textil biotratados, con un rendimiento de hasta el 95% tanto con ozono como con $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$. La eliminación de DQO con los tratamientos AOP presentó el siguiente orden decreciente de eficiencia $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, UV , O_3 y foto-Fenton. El proceso $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ fue el más eficaz en términos de DQO como de color. La combinación de $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ a un efluente biotratado resulta una técnica AOP prometedora para su potencial implantación industrial.

Tabla 6.- Ejemplos de combinaciones entre procesos biológicos y otras tecnologías (aguas residuales del textil y otras mezclas) (Adaptada de Hai et al., 2007)

Tecnología	Tinte/Agua residual	Detalles
Coagulación (Na-bentonita) / Fangos activos	Agua residual de teñido & acabado de fibras sintéticas / naturales	El tratamiento químico (2 g/L) previo al biológico redujo un 40% de la DQO total, por lo tanto redujo la potencial concentración de "DQO residual inerte (sub-productos de la DQO biodegradable)". Mientras, el tratamiento químico a posteriori del biológico, aunque mejoró la decoloración, solo eliminó un 20% de la DQO residual soluble.
Biopelícula lecho fluidizado / coagulación/ oxidación electroquímica	Agua residual de teñido de fibra sintética	La biopelícula de cultivo adaptado alcanzó reducción del 68.8% de DQO (inicial = 800 – 1000 ppm) y 54.5% de decoloración. Mientras, la línea global ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dosis de 3.25×10^{-3} mol/L; Electro-oxidación: 2.1 mA/cm ² de corriente y 0.7 L/min de caudal) alcanzó rendimientos de: 95.4% y 98.5%, respectivamente.
Coagulación/ oxidación electroquímica/ fangos activos	15 tintes usados en una planta de fabricación de fibras de algodón y poliéster, principalmente, y pequeñas cantidades de lana	Afluente: DQO=800 – 1600 mg/L; transparencia < 4 cm; conductividad= 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, pH = 6–9. Efluente: DQO = 100 ppm y transparencia=30 cm, empleando policloruro de aluminio (40 mg/L, con una concentración de polímero de 0.5 mg/L), oxidación electroquímica (pH~7, corriente =53.4 mA/cm ² , 1 L/min de caudal) y finalmente fangos activos.
Bio/ electro-floculación /flotación /filtración	Agua residual de teñido & acabado de fibras sintéticas / naturales	Aunque la electro-floculación es eficaz sin biológico previo, este mejora el rendimiento, mientras que la flotación y la filtración con bentonita completan la eliminación de lodos y reducen la concentración de Fe. El sistema global alcanza rendimientos de: 69% DQO, apreciable reducción de salinidad y completa decoloración. Es preferible electrodo de Al más que de Fe para evitar el residual de Fe que interfiere con la reutilización del agua residual porque desluce los colores claros.
O_3 /coagulación/ fangos activos	Agua residual textil	Decoloración completa de efluente del textil (DQO = 1800 mg/L; transparencia UJT= 2 cm) se consigue con 10 min de ozono (13.25 g/H). Sin/con coagulación (3 mL PAC) solo 5% y hasta 70% de reducción de DQO, respectivamente.

Tecnología	Tinte/Agua residual	Detalles
Coagulación/ fangos activos/ aplicación sobre el terreno	Agua residual del textil del algodón	La DQO, SD y turbidez afluente (2009 mg/L, 2987 mg/L, 102 UNT) se reduce como sigue: después del físico-químico [Alumbre 416 mg/L, cal 213 mg/L, polielectrolito 11 mg/L]: (1054 mg/L, 1540 mg/L, 52 UNT); después de fangos activos [TRH = 20 h, carga 0.9 kg DQO/m ³ , SSLM-3073 mg/L, recirculación 20%]: (488 mg/L, 772 mg/L, 49 UNT); después de la aplicación sobre el terreno: (89 mg/L, 239 mg/L, 20 UNT).
Clarifloculación/ bio/ AOP (H ₂ O ₂ /UV)	Efluente de descrudado de lana	La clarifloculación seguida de tratamiento biológico aerobio eliminó >90% de la DQO y toda la DBO; sin embargo, la DQO remanente (1000 mg/L) & color intenso hicieron necesario el proceso H ₂ O ₂ /UV [ratio molar DQO:H ₂ O ₂ = 1:1; 40 W] el cual, a pesar de la presencia de compuestos con gran absorción UV, alcanzó un 100% de decoloración (30 min), 75% DQO & 85% COT (60 min) independientemente del pH.
[O ₃]/bio/[O ₃]	Agua residual de plantas con teñido & acabado de fibras naturales/sintéticas	La pre-ozonización, debido a la selectividad del ozono por los compuestos orgánicos más simples, redujo significativamente la DQO biodegradable sin afectar significativamente la DQO soluble inerte. La post-ozonización alcanzó mayor reducción de color y DQO inerte con una dosis 50% menor comparada con la pre-O ₃ con el mismo tiempo de contacto & flujo de ozono.
Biológico+ físicoquímico/ O ₃	Agua residual de acabado de jeans mezclada con doméstica (<30%)	El pre-tratamiento con carbón activo granular (200 g/L) & adición de polielectrolito antes del reactor anaerobio re-estableció la actividad nitrificante & mejoró la sedimentabilidad del fango del siguiente reactor aerobio con unos rendimientos globales de 96% DQO & 83% de color, y la siguiente ozonización produjo un 70% de agua reutilizable.
Adición de PAC o floculante orgánico al sistema biológico	Agua residual del textil del algodón	Biológico solo (TRC = 30 días, TRH = 16 días): 94% DQO, 36% decoloración. Proceso combinado (PAC = 200 mg/L o floculante = 120 mg/L): se llega al 78% decoloración, el floculante orgánico produjo menos fangos en exceso que el PAC.
Biológico/NF o O ₃	Agua residual de planta textil con impresión, teñido y acabado	Tratamiento biológico: conductividad (mS/cm) 2.8 -3.3; DQO (mg/L) 200 -400. Siguiendo al tratamiento biológico: i) Nanofiltración (caudal= 200 - 400 L/h; presión transmembrana = 20 bar): DQO<50 ppm; conductividad = 0.39-0.51 mS/cm; ii) O ₃ : DQO =286 ppm (30 min), 70 (210 min); iii) O ₃ +UV: DQO<50 ppm (30 min), <50 ppm (210 min). El agua residual ozonizada (con/sin UV) no puede ser reutilizada para lavado/enjuague debido a la despreciable reducción de la conductividad aunque el proceso no produce aguas/productos de rechazo.
Biológico/ clarifloculación/ GAC or bio/membrana (MF→NF)/O ₃	Agua residual textil mezclada con doméstica (25-30%)	Debido al coste de la membrana, y al incremento de DQO & salinidad en la planta biológica debido al retenido de la membrana, el análisis económico favoreció el post-tratamiento del efluente biológico mediante "clarifloculación seguida de adsorción con carbón activo granular (GAC)" por sobre la opción "filtración de membrana (MF seguida de NF) seguida de ozonización", aunque esta última produjo un efluente reciclable con una mejor & contante calidad (blanda, incolora).

Otros sistemas biológicos, como los reactores biopelícula, también se han combinado con tratamientos AOP tales como H₂O₂/UV, TiO₂/UV y foto-Fenton para tratar tintes-azoicos, alcanzando un 99% de eficiencia de eliminación (Sudarjanto et al., 2006; Kim & Park, 2008; García-Montaña et al., 2008a,b). La tecnología de biorreactores de membrana (MBR por sus siglas en inglés) también puede ser combinada con tratamientos basados en AOP. En conclusión, la adecuada selección de la tecnología híbrida para cada caso hará más factible y fiable el sistema de tratamiento.

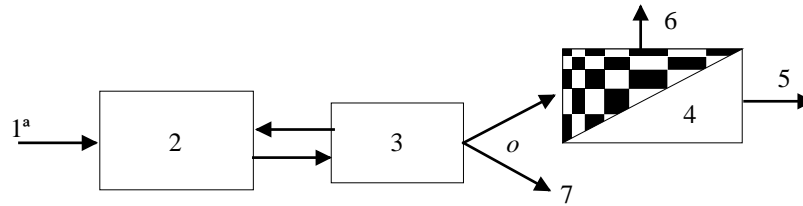


Figura 8.- Esquema de tratamiento combinado MBR-AOP-Membrana. Nomenclatura: 1. Agua residual^a; 2. Biorreactor de membrana independiente; 3. Reactor fotocatalítico solar; 4. Ósmosis inversa; 5, 7. Efluente reciclable; 6. Sal concentrada. *En el caso de una planta textil integral el agua residual se compone de corrientes concentradas y rechazos después de una posible recuperación de materiales, y pasa por una línea de tratamiento consistente en los pasos 2, 3 y 7. Para una fábrica solo con teñido y acabado, se alimentará el efluente sin ninguna recuperación previa, y al final el agua y la sal serán recuperados mediante ósmosis inversa, por lo tanto, implica una ruta de tratamiento que pasa por 2-3-4-5. (Adaptada de Hai et al., 2007).*

5.- TENDENCIAS EN EL DESARROLLO DE MÉTODOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Aunque muchos de los procesos de oxidación avanzada (AOPs) incluidos en la siguiente tabla no han sido ensayados a escala piloto, hay tecnología disponible aplicable esencialmente a efluentes industriales. La mayoría se basan en O_3/H_2O_2 o se en métodos con radiación UV. Su uso es todavía muy limitado, y está sujeto a las restricciones que impone la administración competente a los vertidos industriales.

Tabla 7.- Algunos AOPs comerciales (Adaptada de Rodríguez et al., 2006; Sanz et al., 2013)

<p>Ultrox[®] AOP Ultrox International/U.S. Filter</p> <p>Se basa en la aplicación conjunta de peróxido de hidrógeno, radiación UV y ozono. Es eficaz para el tratamiento de sustancias orgánicas en concentraciones menores que 1%, en muestras de baja turbidez y bajas concentraciones de carbonato. Los costes de puesta en marcha y de explotación son similares a los de una planta de adsorción. Los costes fijos para el tratamiento de un efluente fenólico en Denver (Colorado) fueron de \$ 200.000 y los costes de explotación ascendieron a \$10.92 por cada 1000 galones americanos (aprox. 4000 litros) de agua tratada.</p>
<p>Rayox[®] Calgon Carbon Oxidation Technologies</p> <p>Se trata de procesos de fotodesinfección y oxidación fotoquímica basados en H_2O_2/UV que emplea lámparas UV de media presión. Desarrollado por Calgon Oxidation Technologies (Pittsburgh), con 350 unidades en explotación. Es capaz de tratar un número de compuestos orgánicos volátiles (VOCs por sus siglas en inglés). No es aconsejable en el caso de elevadas concentraciones por el coste de los reactivos, pero es competitiva para un amplio número de contaminantes en concentraciones apropiadas. Los costes de explotación son de 2 a 3 veces mayores que el carbón activo, que es una opción aconsejable para concentraciones menores de 10 ppm. Por ejemplo, en una instalación de 360 kW para tratar tetracloroetano el coste operacional es de \$0.20 por cada 1000 galones de agua tratada (en Utah, USA).</p>
<p>Perox-Pure[®] Calgon Carbon Oxidation Technologies</p> <p>Este sistema se basa en la combinación de UV con peróxido de hidrógeno. Es eficaz para el tratamiento de compuestos como los VOC, aromáticos policíclicos, pesticidas, entre otros, en concentraciones menores que 500 mg/L. Se puede usar en combinación con otras tecnologías como el arrastre con aire (air-stripping). Los costes de explotación son elevados, incrementándose los factores como la turbidez. Esta tecnología se ha empleado sobre todo con aguas subterráneas contaminadas. Para el tratamiento de agua contaminada con pentaclorofenol, una industria en el Estado de Washington ha estimado un coste de \$3.90 por cada 1000 galones de agua, lo cual incluye el coste eléctrico (\$2.57), peróxido de hidrógeno (\$0.87) y mantenimiento (\$0.46).</p>
<p>CAV-OX[®] process - Magnum Water Technology</p> <p>El proceso CAV-OX[®] emplea una combinación de cavitación hidrodinámica y ultravioleta (UV) para oxidar contaminantes. El proceso se ha diseñado para reducir contaminación orgánica de aguas residuales y subterráneas sin liberar VOCs hacia la atmósfera.</p>
<p>HiPOx process</p> <p>El proceso HiPOx, desarrollado por Applied Process Technologies (California), emplea O_3/H_2O_2 para oxidar compuestos orgánicos usando oxígeno para generar ozono, alcanzando así concentraciones del 8 al 10%, por la mejora de la transferencia de materia. La presión de trabajo es aproximadamente de 2 bares y el sistema se diseña para evitar la generación de bromato.</p>

WPO process

Desarrollado por IDE e INSA (Francia), es un proceso derivado de la reacción Fenton. Usa peróxido de hidrógeno como oxidante y Fe(II) como catalizador en medio ácido. Funciona a 90-130 °C y 1-5 bar, superando el 95% de eficiencia en oxidación. Varias unidades piloto han sido instaladas en Francia y España.

Los mayores avances de los AOPs están actualmente en desarrollo. En la tabla siguiente se menciona las principales líneas de investigación catalogadas, por los propios investigadores, como de nivel pre-comercial.

Tabla 8.- Investigaciones en desarrollo sobre AOPs (Adaptada de Rodríguez et al., 2006)

Desarrollo	AOP aplicado
Degradación de contaminantes emergentes a nivel traza	Ozono
Aplicaciones in situ mediante inyección de oxidantes en aguas subterráneas y suelo	Fenton clásico
Combinación de ultrasonido con otras técnicas de oxidación	Técnicas de ultrasonido
Desarrollo de ánodos más estables y eficientes	Oxidación anódica
Desarrollo de catálisis no-convencional	Ozonización catalítica
Desarrollo de catalizadores para fotocatalisis solar	Procesos fotocataliticos
Diseño de foto-reactores capaces de aprovechar la radiación solar	Procesos fotocataliticos
AOPs combinados con tratamientos biológicos	Todos los procesos



BIBLIOGRAFÍA

- Abdul Aziz, A. R., Asghar, A., Ashri wan Daud, W. M. (2014). Comparison of different oxidizing agents for textile wastewater treatment. *Journal of Seçuk University Natural and Applied Science. Digital proceeding of the ICOEST'2014*, pp. 968-984.
- APHA-AWWA-WEF (2000). *Standard Method for the Examination of Water and Wastewater*. 19th ed. American Public Health Association, Washington DC.
- Arslan, I., and Balcioglu, I.A. (2001). "Advanced oxidation of raw and biotreated textile industry wastewater with O_3 , H_2O_2 /UV-C and their sequential application". *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 76: 53.
- Aslam MM, Baig MA, Hassan I, Qazi IA, Malik M, Saeed H. (2004). Textile wastewater characterization and reduction of its COD & BOD by oxidation. *EJEAFChe*, 3: 804–11.
- Bruggen, B.V., Curcio, E., and Drioli, E. (2004). "Process intensification in the textile industry: the role of membrane technology", *J. Environ. Manage.* 73: 267.
- Dogrueel, S., Germirli-Babuna, F., Kabda, I., Insel, G., and Orhon, D. (2002). "Effect of stream segregation on ozonation for the removal of significant COD fractions from textile wastewater", *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78: 6.
- Edwards, J. C. (2000). Investigation of color removal by chemical oxidation for three reactive textile dyes and spent textile dye wastewater. Master Science Thesis in Environmental Science and Engineering. Virginia Polytechnic Institute and State University.
- García-Montaño J, Pérez-Estrada L, Oller I, Maldonado MI, Torrades F, Peral J. (2008a). "Pilot plant scale reactive dyes degradation by solar photo-Fenton and biological processes". *J. Photochem Photobiol*, 195: 205–14.
- García-Montaño J, Doménech X, García-Hortal JA, Torrades F, Peral J. (2008b). "The testing of several biological and chemical coupled treatments for Cibacron Red FN-R azo dye removal". *J. Hazard Mater*, 154: 484–90.
- Hai, F., Yamamoto, K., Fukushi, K. (2007). "Hybrid Treatment Systems for Dye Wastewater, Critical Reviews". *Environmental Science and Technology*, 37(4): 315-377.
- Hai, F.I., Yamamoto, K., and Fukushi, K. (2006). "Development of a submerged membrane fungi reactor for textile wastewater treatment". *Desalination*, 192: 315.
- Harrelkas F., Alves P. A., El Khadir M.M., Zaharaa L., Pons O., et al. (2008). "Photocatalytic and combined anaerobic-photocatalytic treatment of textile dyes". *Chemosphere*, 72:1816–22.
- Ince, N.H., and Apikyan, I.G. (2000). "Combination of activated carbon adsorption with light-enhanced chemical oxidation via hydrogen peroxide". *Water Res.* 34: 4169.
- Joshi M., Bansal R., Purwar R. (2004). "Colour removal from textile effluents". *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 29: 239-259.
- Kim D.S., Park Y. S. (2008). "Comparison study of dyestuff wastewater treatment by the coupled photocatalytic oxidation and biofilm process". *Chem Eng J.*, 139: 256–63.
- Mantzavinos, D., and Psillakis, E. (2004). "Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 79: 431.
- Muhammad, A., A. Shafeeq, M. A. Butt, Z. H. Rizvi, M. A. Chughtai and S. Rehman. (2008). "Decolorization and removal of COD and BOD from raw and biotreated textile dye bath effluent through advanced oxidation processes (AOPS)". *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 25 (3): 453 – 459.



- Nigam, P.; Armour, G.; Banat, I.M.; Singh, D. & Marchant, R., (2000). "Physical removal of textile dyes and solid state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues". *Bioresour. Technol.* 72: 219–226.
- Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J. A. (2011). "Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review". *Science of the Total Environment*, 409: 4141-4166.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. (2001). "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative". *Bioresource Technology*, 77: 247-255.
- Rodríguez, A., Letón, P., Rosal, R., Dorado, M., Villar, S., Sanz, J. (2006). Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. Informe de Vigilancia Tecnológica.
- Sala M., López V., Gutiérrez C. (2014). "Photo-electrochemical treatment of reactive dyes in wastewater and reuse of the effluent: method optimization". *Materials*, 7: 7349-7365.
- Sanz J., Lombrana J.I., de Luis A. (2013). Estado del arte en la oxidación avanzada a efluentes industriales: nuevos desarrollos y futuras tendencias. *Afinidad LXX*, 561: 25-33.
- Savin I-I, Butnaru R. (2008). Wastewater characteristics in textile finishing mills. *Environ Eng Manage J*, 7: 859–64.
- Sudarjanto G, Keller-Lehmann B, Keller J. (2006). Optimization of integrated chemical–biological degradation of a reactive azo dye using response surface methodology. *J. Hazard Mater*, B138:160–8.
- Tay, J.H., Chen, D., and Sun, D.D. (2001). "Removal of color substances using photocatalytic oxidation for membrane filtration processes". *Water Sci. Technol.* 43(10): 319.
- U.S. EPA (1998). 'Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes', United States Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- Vandevivere, P. C., Bianchi, R. and Verstraete, W. (1998). Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72: 289-302
- Wenzel, H., Knudsen, H.H., Kristensen, G.H., and Hansen, J. (1996). "Reclamation and reuse of process water from reactive dyeing of cotton", *Desalination* 106:195.
- Yonar, T.; Yonar, G.K.; Kestioglu, K. & Azbar, N. (2005). Decolorisation of Textile Effluent Using Homogeneous Photochemical Oxidation Processes. *Colour. Technol.* 121: 258-264.
- Yonar T. (2010). Decolorisation of Textile Dyeing Effluents Using Advanced Oxidation Processes. Uludag University, Environmental Engineering Department, Gorukle, Bursa, Turkey.

ANEXO 1

COSTES DE LAS TÉCNICAS AOPs

Este es un resumen del informe de Hai et al. (2007). El coste global incluye capital, y la explotación y mantenimiento. La mayoría de los costes son específicos del sitio, y en el caso de sistemas a escala industrial están afectados significativamente por el caudal, la configuración del sistema, la concentración afluente y el alcance del tratamiento. La localización es importante, además de por el coste del suelo, por el clima. Por ejemplo, la duración e intensidad de la luz solar afecta la eficiencia del proceso solar-Fenton. La siguiente tabla presenta el coste observado en varios estudios.

En general, los estudios indican que los procesos de membrana y los AOPs son más costosos que los procesos biológicos. Sin embargo, debido a numerosos factores específicos del sitio y a las hipótesis de trabajo en cada caso, hace difícil una comparación directa. En especial, la comparación indiscriminada de costes (basada en metro cúbico o por kilogramo de contaminante) de corrientes segregadas y mezcladas podría ser engañoso, porque la corriente mezclada elimina menos carga debido a la dilución. El hecho de que los esquemas de tratamiento basados en los flujos segregados junto con el reciclaje de agua de proceso tienen el potencial de ahorrar un poco de dinero, incluso con altos costos por metro cúbico, se debe considerar al evaluar la viabilidad proceso. Sin embargo, la importancia de informar este tipo de valores no puede ser pasado por alto, ya que siempre dan una idea aproximada de los diferentes escenarios y pueden así formar la base para seguir mejorando la estimación de costos.

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

Objetivo & Tecnología	Coste	Tinte/Agua residual	Observaciones
UV/H ₂ O ₂ tratamiento de efluente textil secundario para cumplir límites de vertido	US\$ 0.85 m ⁻³	Agua residual textil	Los costes de explotación incluyen: reemplazo de lámparas, coste químico y eléctrico. (Límite de vertido: DQO < 100 mg/L; color < 400 unidades ADMI)
Post-tratamiento de efluente textil secundario mediante (i) ozonización, (ii) filtración de membrana	US\$ m ⁻³ (i) 0.19, (ii) 0.69	Agua residual textil con tintes directos y reactivos	Los costes incluyen capital & explotación (excepto el coste de eliminación del rechazo de filtración de membrana). Caudal, (a) 2000 m ³ /d; (b) 1000 m ³ /d.
Tratamiento combinado: coagulación/ oxidación electroquímica/ fangos activos	US\$ 0.34 ton ⁻¹	Agua residual textil conteniendo 15 tintes usados en una planta que fabrica principalmente algodón y fibras de poliéster y pequeñas cantidades de lana	Costes de consumibles incluidos. Más económico que el tratamiento convencional (US\$ 0.45 ton ⁻¹) usado en esas fechas en Taiwán.
Tratamiento combinado: coagulación/ proceso Fenton/ fangos activos	US\$ 0.4 m ⁻³	Agua residual textil	Costes de explotación, excluyendo la eliminación de los lodos. En esas fechas más económico que el tratamiento convencional.
Tratamiento combinado: coagulación/ fangos activos/ filtración/ desinfección	US\$ 0.19– 0.22 m ⁻³	Agua residual textil	Costes de explotación (consumibles y mantenimiento)
Tratamiento combinado: bio/filtro de arena/O ₃ para reutilizar el agua	US\$ 0.13 ^a m ⁻³	Agua residual procedente de plantas de tinte & acabado de fibras naturales/sintéticas	Coste de explotación y mantenimiento. Incluyendo los costes de inversión, puede llegar a US\$ 0.52 m ⁻³ dependiendo del caudal tratado, pero la inversión puede recuperarse en poco tiempo debido al coste del agua de abastecimiento (0.52–1.3 US\$ m ⁻³).



Objetivo & Tecnología	Coste	Tinte/Agua residual	Observaciones
Tratamiento combinado: bio/ clarifloculación/ GAC para agua reutilizable	US\$ 0.454 ^a m ⁻³	Agua residual textil mezclada con doméstica (25-30%)	Caudal = 25000 m ³ /d. Los costes incluyen capital & explotación.
Tratamiento combinado: bio/membrana (MF→NF)/O ₃ para agua reutilizable	US\$ 1.69-1.95 ^a m ⁻³	Agua residual textil mezclada con doméstica (25-30%)	Caudal = 25000 m ³ /d. Incluye capital & explotación. El sistema podría ser más eficaz respecto al coste debido a la bajada de precios de las membranas, principal factor económico.
Tratamiento combinado: bio/filtro de arena/ membrana (UF seguida de OI) para agua reutilizable	US\$ 1.26 ^a m ⁻³	Agua residual procedente de plantas de tinte & acabado de fibras naturales/sintéticas	Caudal = 1000 m ³ /d. El coste incluye explotación e inversión.
Tratamiento combinado: Fangos activos/BAC/ membrana (NF), 50% de reutilización	US\$ 0.294 ^b m ⁻³	Agua residual procedente de plantas de tinte & acabado de fibras sintéticas	Caudal = 50 m ³ /d. El coste es de explotación & mantenimiento.
Tratamiento combinado: bio/filtro arena/ozono, para un 50% de reciclaje	US\$ 0.57 ^b m ⁻³	Agua residual procedente de plantas de tinte & acabado de fibras naturales/sintéticas	Caudal = 2000 m ³ /d. Coste de explotación solo. Se requiere suministro de agua fresca (50% del total) produce un coste adicional de 0.92 US\$ m ⁻³ .
Reutilización después de filtración con membrana: (i); seguido de UV/H ₂ O ₂ (ii); simultáneamente con reutilización después del tratamiento del concentrado de membrana mediante oxidación húmeda con aire (iii); y biológico (iv)	US\$ m ⁻³ (i) 0.53 (ii) 2.6 (iii) 4.4 (iv) 0.13	Agua residual textil	Caudal = 400 m ³ /d. Los costes indicados son los de E&M de cada etapa del sistema integral. El coste anual total de la instalación es de US\$ 243000, generando un ahorro de US\$ 98000 por la reutilización del agua.

^{a,b} Los valores originales en euros y dólar taiwanés han sido convertidos a US\$ multiplicando por un factor de 1.29730, 0.0322134, respectivamente.