

RESUMEN

Durante el procesamiento del corcho se generan aguas residuales cargadas de compuestos tales como ácidos fenólicos, algunos compuestos de naturaleza tánica, 2,4,6-tricloroanisol y pentaclorofenol. Estos efluentes representan una amenaza para el medio donde son vertidos si no son tratados adecuadamente. Adicionalmente, el tratamiento biológico puede no ser una solución satisfactoria debido a la posible toxicidad de esta agua residual. Por todo ello, es necesario encontrar un proceso de tratamiento efectivo para dichas aguas residuales industriales.

Diversos estudios han demostrado la eficiencia de los procesos avanzados de oxidación en la descontaminación de las aguas procedentes del cocido del corcho. En base a este conocimiento, este proyecto tiene como objeto estudiar la aplicación del proceso de foto-Fenton solar a escala planta piloto para el tratamiento de estos efluentes. También se analizará el efecto sobre el proceso de oxidación de un pre-tratamiento físico-químico de dichas aguas así como la evaluación de la toxicidad y biodegradabilidad de las mismas.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. El agua residual procedente de la industria del corcho

El corcho procede de la corteza del alcornoque (*Quercus Suber*). Esta especie crece principalmente en las regiones mediterráneas como España, Italia, Sur de Francia, Marruecos, Argelia y, sobre todo en Portugal y representa una contribución muy importante para la economía y ecología de estos países, ocupando un área mundial de 2.200.000 ha. Como se muestra en la siguiente figura, España concentra el 22% del área mundial.

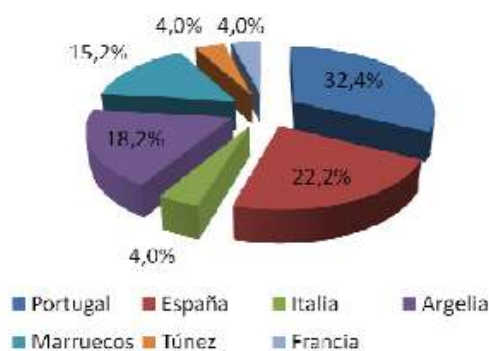


Figura 1. Distribución del área forestal del alcornoque a nivel mundial.

El procedimiento de cocido del corcho consta de varias etapas: en primer lugar, las planchas de corcho se hierven en agua durante aproximadamente 1 hora, dando como resultado un licor oscuro (alrededor de 400 litros por tonelada de corcho preparado) que contiene diversos compuestos extraídos de la madera del corcho, tales como ácidos fenólicos (gálico, protocatéquico, vanílico, siríngico, ferúlico y elágico), una fracción tánica, 2,4,6-tricloroanisol y el pentaclorofenol (Mazzoleni y cols., 1998). Posteriormente, se lleva a cabo una etapa de blanqueo eliminando también el olor y sabor. Aquí se utilizan diferentes tipos de productos

químicos como el peróxido de hidrógeno, peróxido de sodio, hidróxido de sodio y carbonato de sodio, formándose así clorofenoles a partir de la cloración directa de la lignina de corcho. Las aguas residuales generadas en dicho proceso de cocido, contienen sólidos en suspensión en cantidades de aproximadamente el 0,24% en peso relativo al corcho cocido. La concentración de las sustancias contaminantes presentes en el agua de cocido está influenciada por varios parámetros: tiempo de cocido, estado de aglomeración del corcho y razón líquido-sólido.

Diversos estudios sobre las alternativas existentes para el tratamiento de estas aguas residuales llevan a las siguientes conclusiones: por una parte, el tratamiento biológico puede presentar problemas debido a la posible toxicidad de estos efluentes, que conducen a una inhibición parcial de la biodegradación, debido a que algunos microorganismos son particularmente sensibles a los compuestos orgánicos presentes (Benítez y cols., 2003). Por otra parte, los procesos físico-químicos y, más concretamente, los procesos de floculación/flotación/ultrafiltración integrada propuestos por Minhalma y Pinho, (Minhalma y Pinho, 2001) conducen a una disminución del contenido de COD y sólidos en suspensión, pero con unos elevados costes de inversión y de operación.

También se han empleado técnicas de ozonización y O_3/H_2O_2 para afrontar la descontaminación de las aguas de cocido del corcho. El primero se ha demostrado que no es económicamente rentable y el segundo se encuentra, en la actualidad, en fase de investigación.

Otros procesos de oxidación estudiados con objeto de aumentar la eficiencia en el tratamiento de estas aguas residuales, han sido, por ejemplo, la oxidación mediante el proceso Fenton (Guedes y cols., 2003), el reactivo Fenton combinado con un pre-tratamiento de

coagulación/floculación (Heredia y cols., 2004; Peres y cols., 2004) y la foto-oxidación ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-vis}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV-vis}$, $\text{TiO}_2/\text{UV-vis}$ y $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-vis}$) (Silva y cols., 2004). Hasta el momento, el proceso de oxidación mediante foto-Fenton ha demostrado ser el más eficiente, pudiendo eliminar totalmente los polifenoles y consiguiendo elevados niveles de mineralización.

Los procesos avanzados de oxidación se consideran una tecnología efectiva para mineralizar muchas sustancias orgánicas persistentes, a través de la generación de radicales hidroxilo (especies con una elevada energía de activación y no selectivas) (Fernández y cols., 2005; Blanco-Gálvez y cols., 2007; Malato y cols., 2007). La aplicación de los procesos avanzados de oxidación resulta aún más atractiva, desde el punto de vista económico, cuando se emplean energías renovables como es la energía solar. En este sentido, sólo los procesos de fotocátalisis solar (TiO_2/UV) y foto-Fenton pueden llevarse a cabo con aprovechamiento de la energía solar.

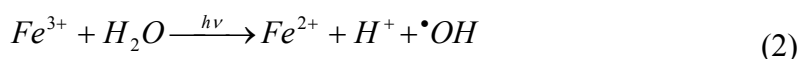
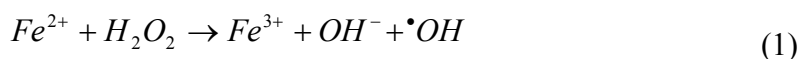
1.2. Objetivo

El principal objetivo de este proyecto es el estudio de la aplicación del proceso de foto-Fenton solar a escala planta piloto para el tratamiento de las aguas residuales reales generadas en el proceso de cocido del corcho. Además, en este trabajo se llevará a cabo el estudio del pre-tratamiento físico-químico de dichas aguas así como la evaluación de la toxicidad y biodegradabilidad de las mismas a lo largo del proceso de oxidación. De esta manera se pretende encontrar las condiciones de operación adecuadas que logren una suficiente mejora de la biodegradabilidad de las aguas de cocido del corcho, permitiendo completar su

tratamiento mediante un proceso biológico convencional en una estación depuradora de aguas residuales.

1.3. Fotocatálisis homogénea solar (foto-Fenton solar)

El reactivo de Fenton (descrito por H. J. H. Fenton a finales del siglo XIX) consiste en una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno e iones ferrosos (reacción 1). Cuarenta años después se postuló el mecanismo de Haber-Weiss, el cual revela que el agente efectivo en la reacción de Fenton es el radical hidroxilo ($\text{OH}^\bullet$). Bajo condiciones ácidas (pH 2-4), este reactivo es un poderoso oxidante de compuestos orgánicos. Por otra parte, las velocidades de degradación de compuestos orgánicos aumentan significativamente al complementar el proceso con radiación UV/visible, llamándose entonces proceso o método foto-Fenton. En este caso, el proceso se convierte en catalítico ya que el ión Fe^{2+} oxidado a Fe^{3+} en la reacción de Fenton (reacción 1) se reduce de nuevo a Fe^{2+} por acción de la radiación (reacción 2). Ambas reacciones generan radicales hidroxilo.



Este sistema de producción de radicales $\text{OH}^\bullet$ es atractivo para la purificación de agua, puesto que el hierro es una especie abundante y no tóxica, y el peróxido de hidrógeno no supone ningún riesgo para el medio ambiente. Es importante señalar que durante el proceso de foto-Fenton se debe poner atención a varios parámetros que gobiernan el proceso, como son:

- **pH de operación.** La máxima actividad catalítica del sistema foto-Fenton es a un pH de 3. El valor de pH tiene una gran influencia sobre la generación del radical $\text{OH}^\bullet$, y por lo tanto en la eficiencia de oxidación. Para valores de pH superiores a 4 la degradación de los contaminantes disminuye considerablemente, puesto que el hierro precipita en forma de hidróxido.
- **Concentración de hierro.** La velocidad de degradación de compuestos orgánicos incrementa con la concentración del hierro, aunque un exceso suele provocar un elevado consumo de peróxido de hidrógeno sin una mejora sustancial de la velocidad de reacción.
- **Temperatura.** La temperatura del agua es un parámetro fundamental para el proceso de foto-Fenton. A mayor temperatura, mayor velocidad de degradación. Siempre es preciso tener en cuenta que esta temperatura no puede ser muy elevada (máximo unos 45° C) ya que entonces la observa un descenso en la velocidad de degradación provocado por la precipitación del hierro.
- **Concentración de H_2O_2 .** El peróxido de hidrógeno es el reactivo que tiene la mayor importancia en este proceso, puesto que en gran parte su eficacia final depende de tener en el medio la cantidad necesaria para llevar a cabo una completa transformación del contaminante. Cuando se excede la concentración óptima de H_2O_2 , disminuye la eficiencia en el consumo de dicho reactivo, provocándose su autodescomposición en agua y oxígeno. Además, un exceso de peróxido de hidrógeno también provoca una disminución en la velocidad de degradación debido a que reacciona a su vez con los radicales hidroxilo.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Agua residual industrial: procedencia y caracterización

El agua empleada en este estudio es el agua residual real generada durante el proceso de cocción del corcho, procedente de las pequeñas empresas localizadas en la zona de Mérida-Badajoz. Se ha trabajado con dos lotes distintos procedentes de una industria manufacturera del corcho. El lote 1 (L1) resultó del cocido de 20.000 kg de corcho mientras que el lote 2 (L2) se obtuvo tras cocer 8.000 kg de materia prima.

2.1.1. Caracterización de las aguas residuales

El agua residual procedente del cocido del corcho presenta una caracterización variable en función de la cantidad de corcho tratado en cada ciclo. Se recibieron dos lotes de aguas residuales procedentes del cocido del corcho, L1 y L2, los días 13-03-12 (20.000 kg corcho) y 08-05-12 (8.000 kg corcho), respectivamente. Tras la recepción se procedió a la caracterización inmediata de las aguas siguiendo los procedimientos descritos en apartados anteriores. En las tablas 1 y 2 se recogen los datos relativos a los dos lotes de aguas residuales ensayados en este estudio:

COD=	767	mg/L	Fe_{total}=	1	mg/L	Cl⁻=	106,6	mg/L
TN=	25,5	mg/L	Na⁺=	41,5	mg/L	SO₄²⁻=	21	mg/L
pH=	6,62		NH₄⁺=	8,6	mg/L	PO₄³⁻=	7,4	mg/L
DQO=	2670	mg/L	K⁺=	221,3	mg/L	NO₃⁻=	2	mg/L
Cond.=	0,893	mS/cm	Mg²⁺=	18,7	mg/L			
Turbidez=	430	NTU	Ca²⁺=	10	mg/L			
STS=	1,01	g/L	Biodegrad.=	0,15		No biodegradable		
			Tox. (%I)=	65,46				

Tabla 1. Caracterización de las aguas residuales correspondientes al Lote 1
(L1, 20.000 kg de corcho).

COD=	585,9	mg/L	Fe_{total}=	3,27	mg/L	Cl⁻=	134,04	mg/L
TN=	27,83	mg/L	Na⁺=	60,1	mg/L	SO₄²⁻=	4,85	mg/L
pH=	7,23		NH₄⁺=	15,1	mg/L	PO₄³⁻=	<LD	mg/L
DQO=	1240	mg/L	K⁺=	224,6	mg/L	NO₃⁻=	<LD	mg/L
Conduct.=	1,115	mS/cm	Mg²⁺=	20,3	mg/L			
Turbidez=	116	NTU	Ca²⁺=	99,3	mg/L			
STS=	0,29	g/L	Biodegrad.=	0,13		No biodegradable		
			Tox. (%I)=	0				

Tabla 2. Caracterización de las aguas residuales correspondientes al Lote 2
(L2, 8.000 kg de corcho).

2.2. Técnicas analíticas

2.2.1. Carbono orgánico disuelto: COD

Para la determinación del COD se ha empleado un Analizador de Carbono Orgánico Total Shimadzu modelo TOC-5050A con un detector de infrarrojos no dispersivo (NDIR) y equipado con un muestreador modelo ASI-5000A. Este analizador mide el Carbono Total (CT) y el Carbono Inorgánico Total (CIT) disueltos en agua, la diferencia entre ambas medidas proporciona el Carbono Orgánico Disuelto (COD).



Figura 2. Analizador de Carbono Orgánico Total Shimadzu modelo TOC-5050^a disponible en la Plataforma Solar de Almería

El análisis de CT se lleva a cabo mediante la combustión de las muestras en un tubo relleno de un catalizador de platino soportado sobre bolas de alúmina, a una temperatura de 680° C. En la medida de CIT, la muestra se introduce en un recipiente de reacción en el que se burbujea aire en presencia de ácido fosfórico (25% p/V). La descomposición de los carbonatos y bicarbonatos (CIT) presentes en la muestra genera CO₂, que es arrastrado por el aire de alta pureza y procesado en el NDIR, de la misma forma que el CT. La relación lineal

existente entre el área calculada por el procesador de datos y la concentración correspondiente de CT y CIT permite una cuantificación basada en rectas de calibración internas (1-4.000 mg/L). La desviación estándar del equipo es del 1%.

Sin embargo, cuando se realiza simultáneamente la medida de COD y NT, después de la acidificación para eliminar el CIT, la muestra es inyectada en el tubo de combustión, donde el NT se descompone y el COT se oxida simultáneamente hasta CO₂. Este dióxido de carbono es detectado por el NDIR conectado en serie con un detector de quimioluminiscencia. La conexión en serie entre el NDIR y el detector de quimioluminiscencia permite que el monóxido de nitrógeno y el dióxido de carbono generados sean simultáneamente detectados en una única inyección de muestra.

La medida consiste en la filtración de unos 25 mL de la muestra a través de un filtro de PTFE con un tamaño de poro de 0.22 µm (Millipore Millex[®] GN). De esta forma se retiran los sólidos en suspensión presentes en la muestra que puedan dañar al sistema. En el caso de las medidas de COD en ensayos con peróxido de hidrógeno, el filtrado de las muestras y las medidas se realizaron inmediatamente después de la toma de muestra.

2.2.2. Cromatografía iónica (CI). Determinación de aniones y cationes inorgánicos

La cromatografía iónica (CI) es un método de separación y determinación de iones, que se basa en el uso de columnas cromatográficas que contienen resinas de intercambio iónico. Los procesos de intercambio iónico se basan en los equilibrios de intercambio entre los iones de una disolución y los iones del mismo signo de la fase estacionaria.

El CI empleado para la detección de aniones y ácidos carboxílicos es un Dionex DX-600 formado por un muestreador automático (Dionex AS40), una bomba cuaternaria de gradiente (Dionex GP50), un horno termostatzado (Dionex LC30) y un detector de conductividad (Dionex ED50).



Figura 3. Cromatógrafos iónicos DX120 y DX600 disponible en la Plataforma Solar de Almería.

El CI usado en la detección de cationes es un equipo Dionex DX-120 que consta de un muestreador automático (Dionex AS40), una bomba cuaternaria, una pre-columna (Dionex Ionpac CG-12A 4 x 50 mm), una columna cromatográfica (Dionex Ionpac CS12A 4 x 250 mm), una supresora (Dionex CSRS-Ultra 4 mm) y una celda de conductividad eléctrica.

La señal emitida por el detector genera un pico cuya área se evalúa mediante una calibración interna (0-50 mg/L, tanto para aniones como para cationes). Para el caso del amonio, las curvas de calibrado se ajustan a un polinomio de segundo grado debido a que el grado de disociación de ácidos débiles a bases débiles a pH neutro se ve afectado por su concentración. La desviación estándar de ambos equipos es aproximadamente del 3%.

Las muestras son diluidas y filtradas a través de un filtro de PTFE con un tamaño de poro de $0,22\ \mu\text{m}$ (Millipore Millex[®] GN) y a continuación se analizan.

2.2.3. Determinación de la Demanda Química de Oxígeno: DQO

La Demanda Química de Oxígeno (DQO) determina la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica en una muestra de agua residual, bajo condiciones específicas de agente oxidante, temperatura y tiempo. Las sustancias oxidables presentes en la muestra se oxidan en solución fuertemente ácida con un exceso conocido de dicromato de potasio en presencia de sulfato de plata que actúa como agente catalizador. Después de dos horas de digestión a 148°C , la concentración de iones Cr^{3+} de color verde generados a partir del dicromato, son posteriormente determinados por espectrofotometría. Después, se deja enfriar a temperatura ambiente durante unos 30 minutos y se mide la absorbancia en un espectrofotómetro Spectroquant[®] NOVA 30 de Merck.

La norma que regula el protocolo seguido en este método es la ISO 15705.

La determinación de la DQO se realiza con los kits Spectroquant[®] de Merck, el rango de medida empleado puede ser el comprendido entre 10-150 $\text{mg O}_2/\text{L}$ o bien el de 25-1.500 $\text{mg O}_2/\text{L}$.

2.2.4. Medida de peróxido de hidrógeno: Método del tioxosulfato

La técnica utilizada para la determinación de la concentración de H_2O_2 está basada en la determinación espectrofotométrica a 410 nm del peroxititanio, compuesto de color amarillo

formado por la reducción del titanio (IV) en presencia de peróxido de hidrógeno en medio ácido sulfúrico.

La muestra a analizar se filtra a través un filtro de PTFE con un tamaño de poro de 0,22 μm (Millipore Millex[®] GN). En un vial se introducen 0,5 mL de la solución de titanio (IV) oxisulfato y 5 mL de la muestra filtrada. Se agita la mezcla, se deja reposar durante 5 minutos y se determina la absorbancia de la solución resultante a una longitud de onda de 410 nm. El blanco se prepara siguiendo el mismo procedimiento pero reemplazando los 5 mL de muestra por agua destilada.

Las muestras pueden presentar coloración así que en el caso en el que las muestras no estén coloreadas, se hace el cero del equipo poniendo agua destilada en la posición de la muestra y aire en la referencia, y las muestras se miden siempre con aire como referencia. Sin embargo, cuando la muestra está coloreada, el cero se hace colocando agua destilada en la posición de la muestra y de la referencia, y para la medida de la muestra se introduce en la referencia una segunda cubeta que contenga una solución formada por los 5 mL de muestra filtrada (con ausencia de peróxido de hidrógeno) y 0,5 mL de agua destilada. Los valores de absorbancia y la concentración de peróxido de hidrógeno se relacionan mediante curvas de calibración externas.

2.2.5. Eliminación del peróxido de hidrógeno: Método de la catalasa

La eliminación del peróxido de hidrógeno presente en las muestras pre-tratadas mediante fotocátalisis solar o bien $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, se hace necesaria no sólo desde el punto de vista de la

detención de la reacción Fenton que tiene lugar en la oscuridad, sino también para llevar a cabo los análisis de toxicidad, biodegradabilidad y DQO con una alta fiabilidad.

El método de adición de Catalasa emplea catalasa de hígado de bovino (Sigma-Aldrich 2.300 unidades/mg), que es una enzima capaz de neutralizar formas tóxicas derivadas del oxígeno (como el H_2O_2).

En primer lugar se prepara una disolución de catalasa a una concentración de 0,1 g/L con agua ultra pura (Milli-Q). La preparación de esta disolución debe realizarse cada dos días de forma que se mantenga la actividad de la catalasa. Además, esta enzima se inactiva a pH por encima de 8 y por debajo de 5, con lo que las muestras a las que se pretende añadir catalasa deben de ser previamente neutralizadas a un pH entre 6 y 7.

Normalmente se añade unas tres veces más catalasa de la necesaria para eliminar el peróxido de hidrógeno presente en las muestras y garantizar una actividad satisfactoria. Para ello se establece una adición de 0,5 mL de la disolución de catalasa a unos 25 mL de muestra y un tiempo de reacción de 10 minutos, para eliminar una concentración de 20 mM de H_2O_2 .

2.2.6. Determinación del hierro en disolución mediante método espectrofotométrico (ISO 6332)

Para la medida de la concentración de hierro total, se toman 4 mL de muestra previamente filtrada a través de un filtro de PTFE con un tamaño de poro de 0,22 μm (Millipore Millex[®] GN), y se añade 1 mL de solución 1,10-fenantrolina (1 g/L) y 1 mL de solución tampón (250 g/L de acetato amónico y 700 mL/L de ácido acético en agua destilada) y una espátula de ácido ascórbico de forma que el ión férrico se reduzca a ión ferroso y se pueda medir la

absorbancia del complejo Fe^{2+} -fenantrolina. Después de 1 minuto se mide la absorbancia a una longitud de onda de 510 nm y cubeta de un 1 cm de paso de luz en un espectrofotómetro (Unicam-II). En el caso en el que las muestras no estén coloreadas, se hace el cero del equipo poniendo agua destilada en la posición de la muestra y aire en la referencia, y las muestras se miden siempre con aire como referencia. Sin embargo, cuando la muestra está coloreada, el cero se hace colocando agua destilada en la posición de la muestra y de la referencia, y para la medida de la muestra se introduce en la referencia una segunda cubeta que contenga una solución formada por los 4 mL de muestra filtrada, 1 mL de solución tampón y 1 mL de agua destilada (en lugar de fenantrolina). A partir de los datos de absorbancia obtenidos en el espectrofotómetro se calcula la concentración de hierro utilizando una recta de calibración externa.

2.2.7. Ensayos de toxicidad y biodegradabilidad

En la actualidad existen diversos ensayos de laboratorio para la determinación experimental de la biotoxicidad aguda de una muestra determinada. La respuesta biológica de ciertos organismos expuestos a dicha muestra, permite tomar decisiones acerca del vertido apropiado o no de un efluente, así como las consecuencias que podría tener no sólo sobre la población humana, sino sobre algunos de los parámetros de calidad del medio ambiente.

Respirómetro

La respirometría se define como la medida de la tasa de respiración (Oxygen Uptake Rate, OUR, en inglés) de una biomasa viva, y es un indicador de la actividad microbiológica presente en dicha biomasa. La demanda de oxígeno obtenida mediante el ensayo de

respirometría se ha convertido en un excelente parámetro de control, puesto que ésta representa una medida directa de la viabilidad y correcta actividad de los microorganismos presentes en los fangos activos aerobios.

Además, puesto que la respirometría es una medida directa de la función primaria de un proceso basado en fangos activos, este ensayo resulta ser una muy buena herramienta para la medida de toxicidad aguda que provocaría en los fangos activos de una EDAR la entrada de diferentes tipos de aguas residuales industriales. Por otro lado, y una vez evaluada la toxicidad, este equipo también permite determinar la demanda química de oxígeno rápidamente biodegradable contenida en un agua residual industrial no tóxica. Gracias a estos ensayos biológicos se logra evitar el vertido de un efluente industrial a una EDAR cuando éste presenta un elevado porcentaje de toxicidad o determinadas fracciones de su carga orgánica no son biodegradables.

Los análisis de toxicidad y biodegradabilidad a corto plazo mediante fangos activos de EDAR se han llevado a cabo en un respirómetro BM-Advance (Surcis S.A.) compuesto por un reactor biológico de 1 L de capacidad equipado con un sistema de autocontrol de temperatura en el reactor, y medida y control del pH durante el ensayo de Respirometría.



Figura 4. Respirómetro BM-Advance (Surcis S.A.) disponible en la Plataforma Solar de Almería.

El principio de respirometría utilizado por el BM-Advance se fundamenta en el consumo de oxígeno por parte de los microorganismos contenidos en el fango activo genuino del reactor biológico de una estación depuradora de aguas residuales (EDAR). Su funcionamiento está basado en un método “batch” de circuito cerrado, por medio de medidas en régimen continuo del oxígeno disuelto del fango activo y la mezcla formada por el fango y la muestra a analizar, en un mismo vaso reactor. Este oxígeno disuelto es el resultante de la respiración de los microorganismos del fango activo en su proceso de metabolización de la materia orgánica y su propio consumo.

Toxicidad

Los ensayos de toxicidad en fangos activos se llevan a cabo en el respirometro descrito anteriormente. En primer lugar se recogen fangos activos (fangos de recirculación) de la EDAR “El Bobar” (Almería) y se mantienen en aireación, sin aporte de alimento durante un día para pasarlos a una fase de respiración endógena. En todo momento se mantiene un aporte continuo de oxígeno de forma que los fangos se encuentren en condiciones saturadas del mismo. En todos los casos los fangos son usados directamente de la EDAR sin ser previamente adaptados a las muestras que se van a estudiar.

Por otro lado, se determina la cantidad de sólidos volátiles (g VSS/L) presentes en los fangos (10-30 mL fangos filtrados y el papel de filtro se introduce en el horno mufla durante 20 minutos a 550° C). En el caso de que el influente contenga amonio y con el fin de eliminar cualquier posibilidad de nitrificación, al fango se le añade Allil Tiourea (ATU) en la proporción de 3mg ATU / g VSS y se dejan aireando 30 minutos antes de empezar el ensayo. De esta forma se evaluará únicamente la actividad de la biomasa heterótrofa gracias a la inhibición de la biomasa autótrofa.

El análisis va a consistir en comparar la actividad bacteriana desarrollada en dos ensayos:

- Referencia: fango ($V_f = 1L$) + agua destilada con sustrato añadido (V_m).
- Mezcla 1: fango ($V_f = 1L$) + muestra con sustrato añadido (V_m).

El sustrato añadido al agua destilada y al agua residual (el mismo para cada caso) consistirá en 1/2 g acetato sódico / g VSS disuelto en el V_m correspondiente (30 mL).

El ensayo de la referencia se llevará hasta que se alcance la tasa de respiración máxima ($R_{S_{Max}}$). Una vez obtenida el resultado de referencia ($R_{S_{max}}$) con su correspondiente respirograma (figura 5) se realiza el ensayo de la Mezcla 1. Este ensayo se mantendrá durante un tiempo igual o superior al que necesitó el ensayo de referencia para alcanzar la $R_{S_{max}}$.

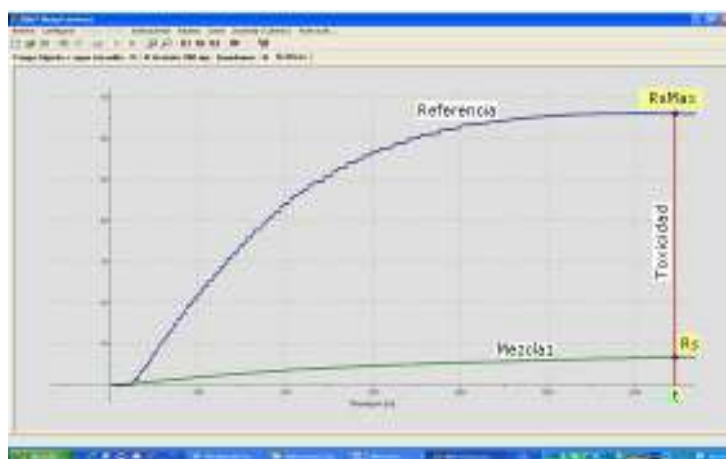


Figura 5. Ejemplo de respirograma de los ensayos de Referencia y Mezcla 1 superpuestos.

Cuando $R_s \ll R_{s_{max}}$ indica toxicidad que se expresa de forma cuantitativa a través del % de inhibición, que se determina del siguiente modo (Ecuación 1):

$$I (\%) = 100 \cdot (1 - R_s/R_{s_{max}}) \quad (\text{Ec. 1})$$

Biodegradabilidad

La Respirometría tiene su aplicación directa en la materia orgánica biodegradable por el fango activo y desde esta perspectiva la clasificamos en DQO_{rb} (fracción rápida/fácilmente biodegradable) y DQO_{lb} (fracción lentamente biodegradable). Para estos ensayos en modo dinámico se usan los fangos recogidos de la EDAR municipal tal como se ha descrito para los ensayos de toxicidad. Cuando los fangos presenten actividad nitrificante también se le añade Allil Tiourea como inhibidor de la nitrificación.

Para comenzar el proceso se toman entre 900 y 700 mL de fangos que se vierten en el vaso del respirómetro y se espera hasta que se alcance la saturación de oxígeno disuelto y la temperatura seleccionada de 20° C. Cuando los fangos están estables se toma un volumen entre 100 y 300 mL de muestra filtrada (filtro de membrana de 0,45 micras). No se añade otro tipo de sustrato a la mezcla. Una vez empezado el experimento se deja actuar a los fangos hasta que en el respirograma, la tasa de consumo de oxígeno (R_s) sea nula.

La relación de la DQO_b con la DQO total, nos permite valorar el porcentaje de DQO_b eliminada desde la DQO total y, de este modo, establecer el carácter biodegradable (tabla 3) de una muestra desde una perspectiva global.

DQO_b/DQO	Carácter
> 0,8	Muy Biodegradable
0,7 - 0,8	Biodegradable
0,3 y < 0,7	Poco biodegradable
< 0,3	No biodegradable

Tabla 3. Carácter biodegradable de una muestra en función de la relación DQO_b/DQO .

2.3. Pre-tratamiento de las aguas residuales

El pre-tratamiento de las aguas residuales procedentes del cocido del corcho objeto de este estudio, consistió en un proceso de floculación y filtración a fin de eliminar la mayor cantidad de sólidos posibles.

En una primera etapa, se adicionó H_2SO_4 96% al agua residual almacenada en el tanque de la planta de filtración descrita más adelante, con objeto de bajar el pH hasta un valor en torno a 2,8 (pH óptimo para el proceso foto-Fenton). A continuación se adiciona Fe^{3+} en forma de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Se añaden 85 mg/L de Fe^{3+} y 40 mg/L de Fe^{3+} para L1 y L2, respectivamente, a fin de alcanzar una concentración final de 20 mg/L, dado que parte del hierro se pierde por precipitación. Se deja que el agua repose durante unas 8 h aproximadamente y después se filtra todo el volumen a través de un filtro de sílex de 75 micras.

2.3.1. Planta de filtración

La planta de filtración empleada en este estudio se encuentra ubicada en la Plataforma Solar de Almería. Esta instalación está diseñada para producir $1 \text{ m}^3/\text{h}$ de agua filtrada hasta un nivel de $5 \text{ }\mu\text{m}$. La planta de filtración cuenta con dos bombas que pueden funcionar en modo manual o automático.

El agua bruta se almacena en un depósito de 1 m^3 de capacidad, dotado de un nivel boya para el control por bajo nivel. El agua puede recircularse a este tanque antes de ser filtrada, o bien puede circular a través del filtro de sílex.

El filtro de sílex está dotado de un dispositivo de automatismo para funcionamiento y lavado, así como de un regulador de caudal a la entrada y manómetros a la entrada y a la salida para la

lectura de la presión. Este filtro retiene partículas superiores a las 75 micras. En este punto, el diseño de la instalación permite pasar a través de los microfiltros (25 μm y 5 μm , respectivamente) o bien dirigir el agua directamente desde el filtro de silex al tanque de almacenamiento de agua filtrada.

Teniendo en cuenta que el pre-tratamiento físico-químico realizado a las aguas de cocido del corcho, tenía como objetivo la estabilización de dichas aguas, además de la eliminación de la mayor parte de sólidos en suspensión y turbidez (y de una pequeña porción de DQO), para aumentar la eficiencia del posterior tratamiento mediante oxidación avanzada, no se llevó a cabo la microfiltración de dichas aguas.

2.4. Planta piloto solar para fotocátalisis homogénea (foto-Fenton)

Todos los experimentos de tratamiento de aguas reales de cocido del corcho mediante fotocátalisis homogénea llevados a cabo en este trabajo se han realizado en un prototipo de concentrador CPC instalado en la PSA, como consecuencia de una de las tareas del proyecto europeo CADOX (Contrato nº: EVK1-CT-2002-00122) perteneciente al quinto programa marco de la Comisión Europea (“Key Action: Sustainable Management and Quality of Water”).

Este prototipo ha sido especialmente diseñado y construido para aplicaciones de tratamiento de aguas residuales mediante foto-Fenton. El circuito hidráulico del reactor está formado por un tanque de recirculación esférico de vidrio borosilicatado, una bomba centrífuga (Bominox SIM-1051, 370 W, 400V AC), cuatro módulos de concentradores CPC con una superficie total irradiada de 4,16 m², tubos de vidrio borosilicatado, tubería opaca de conexión y

válvulas de polipropileno inerte de $\frac{3}{4}$ " de diámetro interno. En la tubería de conexión del tanque con los concentradores se han insertado tres sensores en línea (pH, potencial redox (ORP) y oxígeno disuelto (O_2)), un sistema de calefacción formado por cuatro grupos de resistencias, y un sistema de refrigeración externo. El sistema se completa con un cuadro eléctrico que contiene toda la instrumentación de la planta, y un ordenador que adquiere los datos en línea generados por los sensores y transmite las decisiones de control al cuadro (figuras 6 y 7).

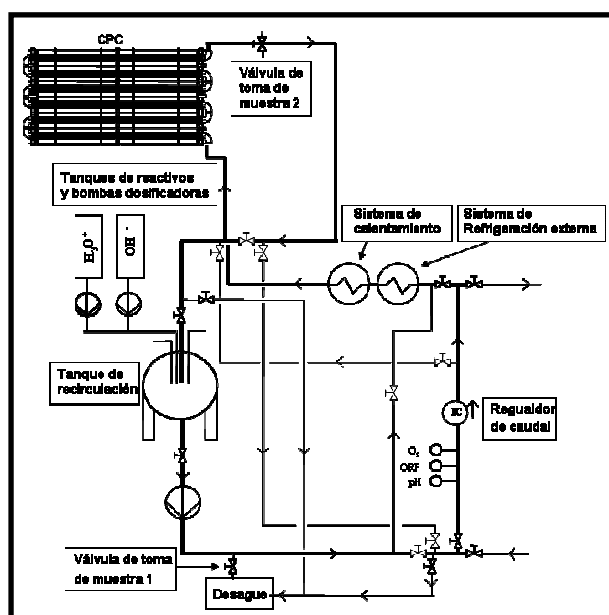


Figura 6. Diagrama de flujo del foto-reactor prototipo instalado en la PSA para aplicaciones de foto-Fenton solar

Esta planta piloto opera en modo discontinuo y tiene un volumen total máximo de 82 L. Los cuatro módulos de concentradores CPC están montados sobre una estructura metálica inclinados 37° (latitud de la PSA) y orientados hacia el sur. Cada módulo consta de cinco tubos de vidrio borosilicatado de 1,5 m de longitud, 46,4 mm de diámetro interno y 50 mm de diámetro externo. El sistema completo consta de 20 tubos conectados en serie (figura 7), con

una longitud total de 3 m más la aportada por las conexiones de polipropileno (protegidas de la radiación UV con láminas de aluminio).



Figura 7. Fotografía de los cuatro módulos de concentradores CPC durante un ensayo de foto-Fenton (izda.) e interior de la caseta que protege al tanque de recirculación, los sensores, el sistema de calefacción y refrigeración y el cuadro eléctrico (dcha.).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Pre-tratamiento físico-químico

El pre-tratamiento se realizó con objeto de mejorar las características de las muestras de agua residual recibidas y optimizar así su posterior tratamiento. La totalidad del volumen correspondiente a L1 se pre-trató siguiendo el procedimiento anteriormente descrito. Sin embargo, en el caso de L2 se decidió, de acuerdo a las características que presentaban las aguas, estudiar su tratamiento mediante foto-Fenton solar con y sin pre-tratamiento, con objeto de comparar ambas configuraciones. De esta forma, una fracción de L2 conservó las características originales del agua: L2-bruta; y otra fue pre-tratada: L2-pre-tratada. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Lote 1: agua procedente de la cocción de 20.000 kg de corcho.

Antes del pre-tratamiento			Después del pre-tratamiento		
COD	767	mg/L	COD	368	mg/L
pH	6,62		pH	2,63	
DQO	2670	mg/L	DQO	807	mg/L
Cond.	0,89	mS/cm	Cond.	2,35	mS/cm
Turbidez	430	NTU	Turbidez	81	NTU
STS	1,01	g/L	STS	0,77	g/L
[Fe]_{total}	1	mg/L	[Fe]_{total}	19,5	mg/L
Tox. (%I)	65,5		Tox. (%I)	93,8	
Biodeg.	0,15	No biodegradable	Biodeg.	0,15	Poco biodegradable

Tabla 4. Características del agua residual L1 antes y después del pre-tratamiento.

Lote 2: agua procedente de la cocción de 8.000 kg de corcho.

Antes del pre-tratamiento			Después del pre-tratamiento		
COD	586	mg/L	COD	290	mg/L
pH	7,23		pH	2,82	
DQO	1240	mg/L	DQO	680	mg/L
Cond.	1,12	mS/cm	Cond.	0,84	mS/cm
Turbidez	170	NTU	Turbidez	136	NTU
STS	0,29	g/L	STS	0,07	g/L
[Fe]_{total}	3,3	mg/L	[Fe]_{total}	19,6	mg/L
Tox. (%I)	0		Tox. (%I)	99	
Biodeg.	0,13	No biodegradable	Biodeg.	0,08	No biodegradable

Tabla 5. Características del agua residual L2 antes y después del pre-tratamiento.

Como puede observarse, el proceso físico-químico llevado a cabo durante el pre-tratamiento de las aguas de cocido del corcho, dio lugar a un descenso notorio de los valores de COD, DQO y STS en ambos casos. El contenido en carbono orgánico disuelto se redujo más de la mitad; la DQO bajó hasta tres veces su valor inicial y los STS y la turbidez disminuyeron considerablemente. De esta forma, se podría esperar una mejora en la eficiencia del tratamiento de estas aguas reales mediante fotocatálisis solar homogénea con foto-Fenton.

Con respecto a los datos de toxicidad y biodegradabilidad cabe decir que la primera ha empeorado tras el pretratamiento de L1 y L2, mientras que la segunda no ha experimentado cambios significativos.

3.2. Tratamiento de las aguas de cocido del corcho mediante foto-Fenton solar

En estos ensayos se estudió el efecto del proceso de foto-Fenton solar sobre la degradación de las aguas residuales generadas durante el cocido del corcho, siguiendo la evolución de los valores de COD, DQO y consumo de peróxido de hidrógeno. La temperatura del proceso se mantuvo constante a 35° C en todos los experimentos realizados. Además, el pH y la concentración de hierro total fueron medidos en todo momento, con objeto de evitar la pérdida del catalizador por precipitación debido a un incremento del pH.

L1: agua procedente de la cocción de 20.000 kg de corcho.

El pre-tratamiento de esta agua tal y como se ha explicado en el apartado 3.1., proporcionó las características de pH y concentración de hierro deseadas para llevar a cabo la oxidación mediante foto-Fenton solar (pH=2,63 y $[Fe]_{total}=19,5$ mg/L) , por lo que no hizo falta un acondicionamiento previo al ensayo. Durante este experimento el peróxido de hidrógeno se

fue adicionando en pequeñas dosis (100 mg/L) conforme avanzaba la reacción a fin de mantener una concentración constante de 500 mg/L aproximadamente.

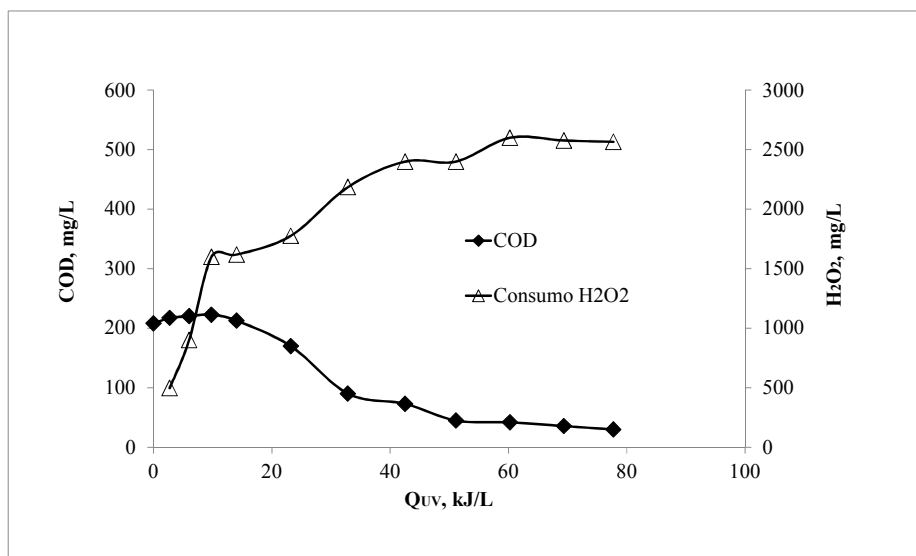


Figura 8. Agua residual L1: evolución del COD y consumo de H₂O₂ durante el proceso de foto-Fenton solar.

En este caso, tanto el COD como la DQO experimentaron un importante descenso (86,6% y 91%, respectivamente para un valor de energía acumulada de 78 kJ/L) para un consumo de reactivo total de 2,6 g H₂O₂/L. Además, cabe destacar que el descenso más pronunciado de DQO (81 %) se alcanzó con una energía acumulada de sólo 33 kJ/L y un consumo de H₂O₂ de 2,2 g/L, observándose un porcentaje de mineralización en este punto del 60%.

L2: agua procedente de la cocción de 8.000 kg de corcho.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos con L1, para el caso de L2 se decidió ensayar el tratamiento con foto-Fenton solar bajo dos condiciones diferentes: por un lado una fracción de agua residual sin pre-tratar y, por otro, una fracción floculada y filtrada.

L2-brutas: aguas residuales correspondientes al lote 2 sin pre-tratar

Dado que L2-bruta no fue pre-tratada, el pH tuvo que ser ajustado hasta un valor de 2,88 y se adicionó la cantidad de hierro necesaria para alcanzar una concentración inicial de 20 mg/L en disolución con objeto de ensayar el tratamiento mediante foto-Fenton solar bajo las mismas condiciones de operación que las correspondientes a L1. Durante este ensayo se realizaron diversas adiciones de peróxido de hidrógeno (100 mg/L) conforme avanzaba la reacción a fin de mantener una concentración constante de 500 mg/L aproximadamente.

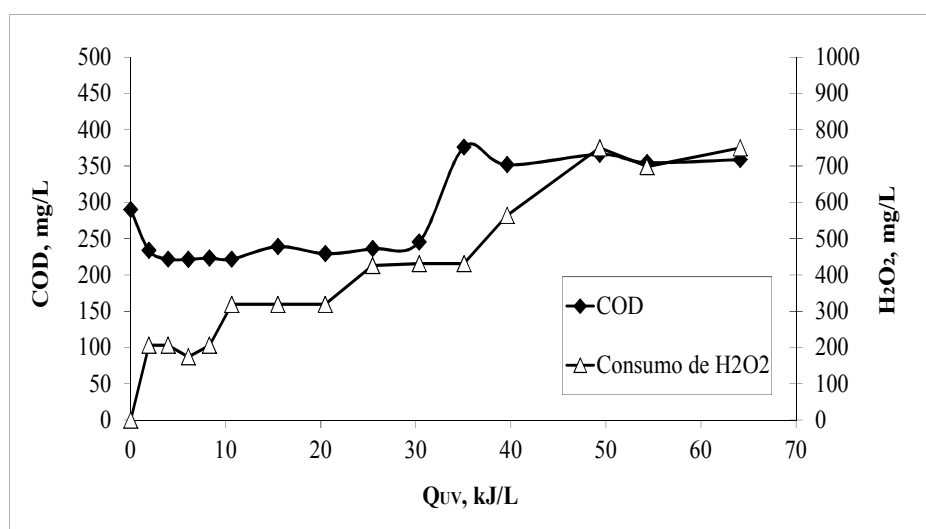


Figura 9. Agua residual L2-bruta: evolución del COD y consumo de H₂O₂ durante el proceso de foto-Fenton solar.

En este caso la máxima eliminación de DQO que se alcanzó fue de un 59,8% tras recibir una energía acumulada de 64 kJ/L y un consumo de H₂O₂ casi tres veces menor que el observado para el caso del L1. Con respecto al COD, éste se mantuvo prácticamente constante a lo largo de todo el ensayo, si bien su evolución se debe a que al principio del ensayo se formó espuma que se disolvió a medida que avanzó el proceso de oxidación.

L2-pre-tratada: aguas residuales correspondientes al lote 2 pre-tratado

Al igual que para el caso del L1, tras el pre-tratamiento físico-químico, el efluente se encuentra en las condiciones de operación deseadas para llevar a cabo su oxidación mediante foto-Fenton solar ($\text{pH}=2,86$ y $[\text{Fe}]_{\text{total}}=19,6 \text{ mg/L}$).

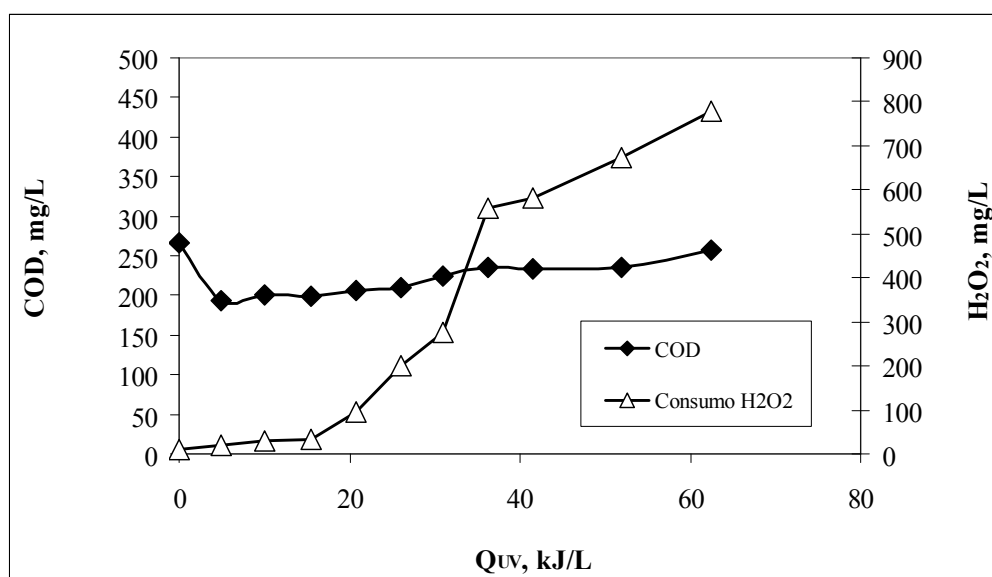


Figura 10. Agua residual L2-pre-tratada: evolución del COD y consumo de H₂O₂ durante el proceso de foto-Fenton solar.

En este caso las adiciones de peróxido de hidrógeno siguieron la misma pauta que en los experimentos anteriores. Una vez pre-tratada el agua residual correspondiente a L2, se observa que, durante todo el ensayo de foto-Fenton solar, el COD no varía sustancialmente y la reducción de DQO es de un 51,5% para un consumo de H₂O₂ igual a 780 mg/L y una energía total acumulada de 62,4 kJ/L.

Si se comparan los resultados obtenidos para L1 y L2-pre-tratada, se tiene que, para una energía acumulada de aproximadamente 34 kJ/L, la reducción de la DQO (81% y 34%, respectivamente) fue dos veces y media superior para L1; y la cantidad de peróxido de

hidrógeno consumida (2,2 g/L en el caso de L1 y de 0,56 g/L para L2-pre-tratada) fue más de cuatro veces superior para L1.

3.3. Ensayos de toxicidad y biodegradabilidad

Los ensayos de toxicidad y biodegradabilidad se llevaron a cabo siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.2.7. La finalidad de estos ensayos es de evaluar si resulta viable completar el tratamiento de las aguas residuales de cocido del corcho mediante un proceso biológico convencional tras su oxidación parcial mediante foto-Fenton solar, así como establecer en qué punto sería más adecuado detener el proceso avanzado de oxidación para su posterior combinación con un tratamiento biológico. Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

Lote 1: agua procedente de la cocción de 20.000 kg de corcho

COD (mg/L)	Tox. (%I)
208,0	93,8
767,0	79,2
220,2	90,0
106,3	74,0
84,9	74,9
72,8	92,2
44,8	98,8
29,8	83,6

Tabla 6. Agua residual L1: evaluación de la toxicidad de las muestras tomadas a distintos tiempos de tratamiento con foto-Fenton solar.

Los datos de toxicidad recogidos en la tabla ponen de manifiesto que el proceso foto-Fenton solar no ha conseguido mejorar los valores de toxicidad. Del mismo modo, la

biodegradabilidad no experimentó cambios notables desde el inicio hasta el final del proceso, manteniéndose en valores en torno a 0,15 (no biodegradable). Esta invariabilidad en los valores de toxicidad a medida que avanza el proceso de foto-Fenton solar, se debe a la presencia de sub-productos de bajo peso molecular y bajas concentraciones, generados normalmente durante la oxidación parcial de los contaminantes presentes en estas aguas residuales. Estos sub-productos mantienen un efecto tóxico muy elevado sobre los fangos activados procedentes de una estación municipal depuradora convencional.

Lote 2: agua procedente de la cocción de 8.000 kg de corcho

L2-brutas: Aguas residuales correspondientes al lote 2 sin pre-tratar

COD (mg/L)	Tox. (%I)
434	8,6
234	1,2
245	0

Tabla 7. Agua residual L2-bruta: Evaluación de la toxicidad de muestras recogidas a distintos tiempos de tratamiento con foto-Fenton solar.

Como puede observarse, la fracción L2 que no se sometió a pre-tratamiento no era tóxica inicialmente y, durante el proceso de foto-Fenton solar, se mantuvieron los valores de toxicidad aguda próximos a cero. En cuanto a la biodegradabilidad, cabe señalar que pasó de un valor inicial de 0,13 (carácter no biodegradable) a un valor final de 0,3 (poco biodegradable), lo que supone una mejora importante de cara a la posibilidad de combinar el proceso avanzado de oxidación estudiado con un posterior tratamiento biológico convencional.

L2-pre-tratada: Aguas residuales correspondientes al lote 2 pre-tratado

COD (mg/L)	Tox. (%I)
227	99
224	96
236	86

Tabla 8. Agua residual L2-pre-tratada: Evaluación de la toxicidad de muestras recogidas a distintos tiempos de tratamiento con foto-Fenton solar.

La toxicidad de la fracción L2-pre-tratada no mejoró significativamente con el tratamiento foto-Fenton solar, presentando unos valores muy elevados. Del mismo modo, la biodegradabilidad no experimentó apenas variación, manteniéndose en torno a 0,05 (no biodegradable) durante todo el ensayo.

4. CONCLUSIONES

La caracterización de los dos lotes de agua residual industrial procedente del cocido del corcho, muestra que los principales parámetros que permiten evaluar la calidad de un efluente de cara a su posible tratamiento mediante foto-Fenton solar, dependen completamente de los ciclos de cocción llevados a cabo. Además, esto afecta directamente a la eficiencia del tratamiento posterior, como se ha visto a lo largo de este estudio.

El pre-tratamiento del lote 1 resultante de la cocción de 20.000 kg de corcho conlleva una importante disminución de la DQO (81%) tras el tratamiento con foto-Fenton solar. Sin embargo, el agua resultante sigue sin ser biodegradable y la toxicidad se mantiene en valores

elevados, poniendo de manifiesto la presencia de algún sub-producto de degradación que inhibe la actividad del fango activado. En este caso, sería recomendable llevar a cabo el estudio de una posible adaptación de fangos activos a este efluente tras ser parcialmente oxidado mediante foto-Fenton solar al menos hasta la eliminación de la mayor parte de la DQO. Por otra parte, el pre-tratamiento físico-químico permite lograr una disminución considerable del valor de la turbidez (de 430 NTU a 81 NTU para L1), requisito necesario para permitir la penetración de la radiación hasta el seno del fluido durante el foto-Fenton solar.

En cuanto al lote 2, procedente de la cocción de 8000 kg de corcho, se puede concluir que el pre-tratamiento no mejora los resultados obtenidos durante el tratamiento mediante foto-Fenton solar. Sin embargo, si hay cambios importantes en la toxicidad de las distintas fracciones tras el tratamiento avanzado de oxidación. En este caso, el agua L2-bruta no presenta carácter tóxico y es un poco biodegradable, mientras que la fracción L2-pre-tratada tiene una toxicidad superior al 80% y, por tanto, no es biodegradable. Estos resultados indican que no es aconsejable llevar a cabo un pre-tratamiento dado que parece que parte de la fracción biodegradable del efluente se pierde durante el pre-tratamiento físico-químico, concentrándose el efluente en la fracción tóxica de la DQO.

La comparación global entre el lote 1 y el lote 2 pone de manifiesto que, tal y como se recomienda en el *Código internacional de prácticas taponeras*, no se debe emplear el mismo volumen de agua para más de un ciclo de cocido del corcho puesto que esto perjudica a la calidad del efluente y dificulta su posterior tratamiento de cara a su posible reutilización.

REFERENCIAS

Benitez F.J., Acero J.L., Garcia J., Leal A.I. (2003). "Purification of cork processing wastewaters by ozone, by activated sludge, and by their two sequential applications." *Water Research*, 37, 4081-4090.

Blanco-Galvez, J., Fernández-Ibáñez, P., Malato-Rodríguez, S., 2007. "Solar photocatalytic detoxification and disinfection of water: recent overview." *Journal of Solar Energy Engineering* 129, 4–15.

Confédération Européenne du Liège. "CIPT: Código Internacional de Prácticas Taponeras" (2011)

Cork Industry Statistics 2009. YearBook. APCOR 2009

Fernandez, P., Blanco, J., Sichel, C., Malato, S., 2005. "Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors." *Catalysis Today* 101 (3–4), 345–352.

Guedes A.M.F.M., Madeira L.M.P., Boaventura R.A.R., Costa C.A. V. (2003). "Fenton oxidation of cork cooking wastewater – overall kinetic analysis." *Water Research*, 37, 3061–3069.

Heredia J.B.d., Domínguez J.R., López R. (2004). "Advanced oxidation of cork-processing wastewater using Fenton's reagent: kinetics and stoichiometry." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79, 407–412.

Juan L. Acero, F. Javier Benitez, Jesús Beltrán de Heredia, Ana I. Leal. "Chemical treatment of cork-processing wastewaters for potential reuse" *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 79 (2004) 1065–107

Malato S., Fernandez-Ibáñez P, Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W.. "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today* 147 (2009) 1-59

Malato, S., Blanco, J., Alarcon, D.C., Maldonado, M.I., Fernandez- Ibanez, P., Gernjak, W., 2007. "Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors." *Catalysis Today* 122 (1–2), 137–149.

Marisa Bernardo, Ana Santos, Paula Cantinho, Miguel Minhalma. "Cork industry wastewater partition by ultra/nanofiltration: A biodegradation and valorisation study" *Water Research* 45 (2011) 904-912

Mazzoleni, V., Caldentey, P., Silva, A., 1998. "Phenolic compounds in cork used for production of wine stoppers as affected by storage and boiling cork slabs." *American Journal of Enology and Viticulture* 49, 6–10.

Minhalma M., Pinho M.N.d. (2001). "Flocculation/flotation/ ultrafiltration integrated process for the treatment of cork processing wastewaters." *Environmental Science and Technology*, 35, 4916–4921.

Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J.A. (2010). "Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination"-A Review. *Science of the Total Environment*. Doi:10.1016/j.scitotenv.2010.08.061.

Peres J.A., Beltran de Heredia J., Dominguez J.R. (2004). "Integrated Fenton's reagent – coagulation/flocculation process for the treatment of cork processing wastewaters." *Journal of Hazardous Materials*, 107, 115–121.

Pignatello J.J., Oliveros E., MacKay A.. "Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry" *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36 (2006) 1.

Silva C.A., Madeira L.M., Boaventura R.A., Costa C.A. (2004). "Photo-oxidation of cork manufacturing wastewater". *Chemosphere*, 55, 19–26.

Vítor J.P. Vilar, Manuel I. Maldonado, I. Oller, Sixto Malato, Rui A.R. Boaventura. "Solar treatment of cork boiling and bleaching wastewaters in a pilot plant". *Water Research* 43 (2009) 4050-4062