



DESARROLLO DE NUEVAS ESTRATEGIAS BASADAS EN LA INTEGRACIÓN DE PROCESOS FOTOQUÍMICOS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES COMPLEJAS

INTRODUCCION

El presente trabajo forma parte del Proyecto AQUAFOTOX, financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad dentro del programa Proyectos de investigación, subprograma de proyectos de investigación fundamental no orientada, convocatoria 2012 (referencia: CTQ2012-38754-C03-02). El proyecto se centra en el desarrollo de procesos de tratamiento de aguas residuales complejas, alternativos y más exigentes a los implantados actualmente en las Estaciones de Depuración de Aguas Residuales (EDAR) y en diseñar una estrategia que permita reducir costes y aumentar la eficiencia de tratamiento de estas aguas mediante la combinación de varios procesos: oxidación avanzada y biotratamiento. El estudio del acoplamiento de ambos procesos se realizará mediante la comparación de distintos métodos de medida de toxicidad y biodegradabilidad.

El proyecto pretende además evaluar con detalle la posibilidad de utilizar ciertos compuestos contenidos en los lixiviados de vertedero (una de las aguas residuales a estudiar) en procesos de depuración. Todo esto se complementará con la evaluación pormenorizada de la reactividad de los diferentes procesos de oxidación avanzada (PAOs), focalizándose principalmente en la de los fotosensibilizadores debido a la poca información existente sobre sus mecanismos.

ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL

Las principales fuentes de contaminación de las aguas son las actividades industriales. Según informes de Naciones Unidas el 59% del consumo total de agua en los países desarrollados se destina a uso industrial. Más de un 80% de los residuos peligrosos del mundo se producen en los países industrializados, pero en los estados en vías de desarrollo un 70% de los residuos industriales se vierten al agua sin ningún tipo de tratamiento previo, contaminando así los recursos hídricos.

Los principales mecanismos mediante los que se eliminan sustancias tóxicas en aguas naturales son la biodegradación y la fotodegradación. La biodegradación mediante bacterias u hongos que viven en el medio acuático es capaz de eliminar muchos contaminantes¹. De hecho, las estaciones depuradoras están basadas en la utilización de estos procesos biológicos naturales de alta eficiencia y capacidad mediante fangos activados o biotratamientos altamente tecnificados². No obstante, estos procesos no suelen ser efectivos ante vertidos de agua industrial conteniendo sustancias tóxicas y/o biorecalcitrantes³. Por lo tanto, es necesario el desarrollo de procesos de tratamiento más exigentes como los procesos avanzados de oxidación (PAOs), reconocidos como muy efectivos⁴ para eliminar (oxidar) sustancias orgánicas a partir de la generación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$). Estos procesos están basados

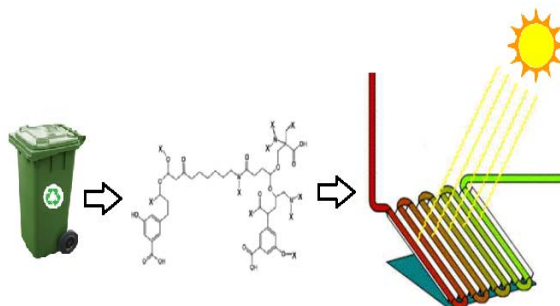
fundamentalmente en la combinación de radiación (luz UV) y oxidantes (ozono, peróxido de hidrógeno). El principal problema de estos métodos suele ser su alto coste para la completa eliminación de los contaminantes. Por tanto, una alternativa atractiva es diseñar una estrategia que permita reducir costes y aumentar la eficiencia de tratamiento de aguas residuales complejas mediante la combinación de varios procesos. Es en este contexto dónde se centra el presente proyecto.



La complejidad de las aguas a tratar así como la intención de garantizar la adecuada calidad del efluente hace necesario desarrollar estrategias para evaluar la eficacia de los tratamientos llevados a cabo. Los bioensayos de toxicidad, ampliamente utilizados en el campo de la ecotoxicología, son herramientas adecuadas para evaluar los efectos tóxicos de mezclas complejas como las que provienen de descargas de aguas residuales⁵. Sin embargo, es conocido que distintos organismos pueden mostrar respuestas muy distintas ante sustancias tóxicas y mezclas, de ahí que en los últimos años se venga proponiendo realizar baterías de bioensayos, utilizando organismos que pertenezcan a distintos niveles tróficos, así como la utilización de biomarcadores moleculares que nos ayuden a evaluar la toxicidad desde niveles subcelulares. De esta forma es posible adquirir una información que, con los métodos de análisis tradicionales no se podría obtener.

La presencia de materia orgánica disuelta en aguas (DOM, del inglés dissolved organic matter) está siendo estudiada por sus posibles propiedades fotoquímicas y su potencial aplicación en procesos de depuración⁶. Los ácidos húmicos y fúlvicos que contienen, son capaces de generar, bajo irradiación solar, especies oxidantes que pueden reaccionar con las sustancias químicas presentes en las aguas superficiales constituyendo una de las vías principales de eliminación de microcontaminantes. Compuestos con características similares se pueden encontrar en el compost obtenido de los desechos urbanos, por lo que podrían ser una fuente

viable de estas sustancias para utilizarlas en procesos más sostenibles, ya que implican la valorización de un residuo. Entre sus aplicaciones medioambientales descritas en algunos trabajos recientes, se encuentra su uso para la descontaminación de suelos⁷ y su capacidad de participar en procesos fotocatalíticos⁸.



BIBLIOGRAFÍA

1. EUR 20418 EN/2. European Commission Joint Centre (2003). Technical Guidance Document on Risk Assessment in Support of Commission Directive 93/67/EEC, on Risk Assessment for new Notified Substances and Commission Regulation (EC) No. 1488/94, on Risk Assessment for Existing Substances and Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council Concerning the Placing of Biocidal Products on the Market. Part II.
2. Tchobanoglous et al.. Wastewater Engineering. Treatment and Reuse. 2003. New York: McGraw-Hill. Stephenson et al. Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment. 2000. London: IWA Publishing
3. Sipma et al. Biotreatment of industrial wastewaters under transient-state conditions: Process stability with fluctuations of organic load, substrates, toxicants, and environmental parameters. Crit. Rev. Env. Sci. Tech. 2010; 40, 147-197.
4. Shannon et al. Science and technology for water purification in the coming decades. Nature 2008; 452:301-310. Comninellis et al. Perspective. Advanced Oxidation Processes for water treatment: advances and trends for R&D. J Chem Tech Biotechnol 2008; 83:769- 776. Vilhunen et al. Recent developments in photochemical and chemical AOPs in water treatment: A mini-review. Rev. Env. Sci. Biotech. 2010; 9, 323-330.
5. Ren et al. Use of multidimensional scaling in the selection of wastewater toxicity test battery components. Wat. Res. 2003; 37: 1655-1661. Escher et al. Screening test battery for pharmaceuticals in urine and wastewater. Environ. Tox. Chem. 2005; 24: 750-758. Rizzo. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. Wat. Res. 2011; 45, 4311-4340.
6. Montoneri et al. Biosurfactants from urban green wastes. ChemSusChem 2009, 2, 239-247.
7. Montoneri et al. Use of biosurfactants from urban wastes compost in textile dyeing and soil remediation. Waste Management, 2009; 29, 383-389.
8. Bianco-Prevot et al. Sensitizing effect of bio-based chemicals from urban wastes on the photodegradation of azo-dyes. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2010; 209, 224-231.



OBJETIVOS

Objetivos principales

1. Seleccionar a escala de laboratorio, el mejor proceso de oxidación avanzada (fotocatálisis solar, foto Fenton, ozono) capaz de degradar contaminantes presentes en lixiviados de vertederos y aguas de cocido de corcho (en aguas preparadas con diferentes matrices) y aumentar su biocompatibilidad para que su vertido en aguas superficiales o suelos no suponga problemas ambientales.
2. Caracterizar mediante diferentes analíticas las variaciones producidas en la composición de lixiviados de vertedero al aplicarles los procesos de oxidación avanzada.
3. Evaluar los riesgos ambientales de los lixiviados de vertederos (antes y después de los tratamientos seleccionados) determinando su efecto sobre diferentes tipos de organismos presentes en los ecosistemas a los que puedan ser vertidos (bacterias, gusanos, algas, crustáceos, peces) Para ello se plantea sugerir una batería apropiada de bioensayos de toxicidad, así como la puesta a punto de medida de biomarcadores moleculares como herramientas eficientes para valorar la toxicidad de las aguas residuales y la efectividad de los tratamientos de depuración.
4. Comprobar la capacidad de los lixiviados de vertederos de actuar como fotosensibilizadores para favorecer la degradación de contaminantes presentes en diferentes tipos de aguas industriales, lo que permitiría una valorización medioambiental de este residuo.

Objetivos secundarios

1. Determinar la viabilidad de aplicación de tratamientos acoplados (POA y biológicos) para eliminación de contaminantes presentes en aguas residuales complejas
2. Evaluar la capacidad fotocatalítica de los Extractos solubles de lixiviados de vertedero (BOS) para degradar contaminantes presentes en aguas complejas
3. Comprobar las coincidencias y diferencias en distintos ensayos de toxicidad frente a los mismos contaminantes.

METODOLOGÍA A UTILIZAR

Se pretende trabajar con muestras de agua preparadas conteniendo contaminantes representativos de diferentes efluentes (de la industria del corcho, de lixiviados de vertedero y extractos solubles de lixiviados de vertedero).

El análisis del estado del tema y selección de contaminantes modelo se realizará empleando las bases de datos de la Universidad Politècnica de València.

Las foto-reacciones iniciales se realizarán en simuladores solares de laboratorio (Oriel Instruments model 68811 y simulador solar ABET Sun 2000). Cuando se requiera mayor volumen de agua tratada, se empleará una planta piloto de detoxificación solar de 4 litros de capacidad compuesta de 4 tubos borosilicatados de 32 mm de diámetro externo colocados sobre respectivos colectores solares CPC (Colector cilindro parabólico compuesto) de aluminio dispuestos con una inclinación sobre la horizontal de 37°. En caso necesario, se utilizará una planta de detoxificación solar de 25L de capacidad (Solardetox Acadus 2001, Ecosystem) y que está formada por 16 CPCs sobre los que se encuentran fijados los tubos de pyrex por los que circula el agua a tratar. Las plantas están equipadas con un radiómetro que mide la radiación UVA (320-400nm) recibida.



Imagen 1 Simulador solar ABET Sun 2000



Imagen 2 Planta piloto de detoxificación solar de 4 litros

Para las reacciones de ozonización, se dispone de un ozonizador de laboratorio (Ozogas T.R.C.E. 4000) con funda interior de cuarzo que permite acoplarle tanto una lámpara de inmersión axial (Heraeus TNN15/35, 254 nm) para comprobar el efecto de la radiación UV como una lámpara de luz visible.

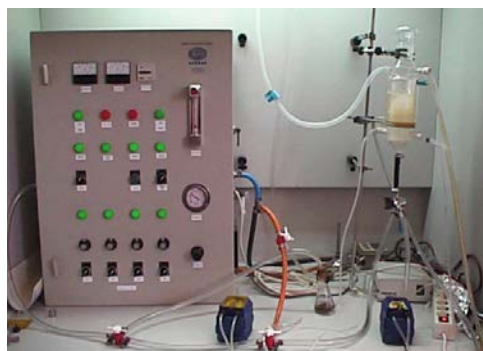


Imagen 3 Ozogas T.R.C.E. 4000

La determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) de la muestra se realizará según el método estándar, utilizando un digestor y kits comerciales. Para el análisis de Carbono Orgánico Total (COT) se dispondrá un equipo (Shimadzu) de determinación de COT. Con estas

medidas se podrá determinar los parámetros EOM (Estado de oxidación medio) y EOC (Estado de oxidación del carbono)

La detección y seguimiento inicial de los contaminantes se realizará mediante cromatografía líquida, UHPLC (MERCK-HITACHI D-7000 HPLC equipado con un detector Diode Array y automuestreador); Cromatografía de Gases (GC), Shimadzu GC-17 y Espectrometría de masas acoplada a cromatografía de Gases: GCMS-QP2010 Shimadzu. Para detección de algunos intermedios y de productos finales inorgánicos se utilizará la espectrometría de Masas acoplada a cromatógrafo de gases (GC-MS) y la cromatografía iónica (IC), (Merck-Hitachi, detector conductimétrico L-7400). Para determinaciones complementarias se empleará un tensiómetro (Kruss), un espectrofotómetro UV- Visible (CECIL 3000), electrodos de ión selectivo y técnicas de análisis cualitativo convencionales. Las variaciones en la biodegradabilidad y en la toxicidad de las muestras tratadas se estudiarán mediante diferentes técnicas analíticas en función del posible destino final de los efluentes tratados.

La Caracterización mediante técnicas de fluorescencia e Infrarrojo se realizará empleando un fluorímetro modular QuantaMaster de PTI con excitación (Ex) por lámpara de Xe de emisión continua y detector contador de fotones o analógico, monocromadores para excitación y emisión, con corrección de espectro en ambos. Para el seguimiento de las muestras tratadas y para poder obtener información estructural básica de los contaminantes de la mezcla se empleará un espectrofotómetro de IR por transformada de Fourier.

Para el estudio toxicológico del efecto de los lixiviados de vertederos (antes y después de los PAOs aplicados) sobre diferentes tipos de organismos presentes en los ecosistemas a los que puedan ser vertidos se propone una batería de tests ecotoxicológicos para identificar los peligros de las aguas residuales, antes, durante y al final de su tratamiento de depuración.



Imagen 4 Bioensayos, de izquierda a derecha: Ensayo de inhibición de la luminiscencia, Ensayo de inmovilización, Ensayo de evitación, Ensayo de citotoxicidad, Ensayo RYA (Recombinant Yeast Assay) y Ensayo de inhibición del crecimiento.

También se realizará el Análisis del efecto de los lixiviados de vertederos sobre la degradación de los contaminantes.

MEDIOS A UTILIZAR

El trabajo experimental que realizará la doctoranda en la presente Tesis Doctoral se desarrollará en el laboratorio del Grupo del Procesos de Oxidación Avanzada de la Universidad Politècnica de Valencia, que se encuentra situado en el edificio Carbonell del Campus de Alcoy de la UPV. En él, el grupo dispone de un laboratorio de química general equipado con mesas

de trabajo, campana extractora de gases, almacén de productos químicos en pequeñas cantidades, central distribuidora de gases técnicos, sistema de tensión segura, sistemas de seguridad (extintores, ducha, lavaojos etc.), bancada para balanzas de precisión, sistema de ultrapurificación de agua, estufas, baño de ultrasonidos, baño termostático, centrífuga, sistema de destilación a vacío, así como muchos otros sistemas de uso normal en un laboratorio de química; un laboratorio de química analítica con técnicas cromatográficas, espectroscópicas convencionales (HPLC, UPLC, MS-GC), así como fluorímetro, analizador de Carbono Orgánico Total con módulo de sólidos y de Nitrógeno, diferentes electrodos selectivos, tensiómetro etc. Además se dispone de un laboratorio de química ambiental equipado tanto para la aplicación de diversos tratamientos de oxidación Avanzada como para su seguimiento y análisis. Para las reacciones solares se dispone de 2 simuladores solares de diferentes potencias y de 2 Plantas de detoxificación solar (4y 24L) con reactores basados en la tecnología de CPCs (captadores cilindroparabólicos compuestos). Para la aplicación de otros procesos de oxidación avanzada, el laboratorio cuenta con generador y reactores de ozono, lámparas y reactores para tratamiento con luz UV. Para el seguimiento analítico de los procesos, se dispone además de diferentes técnicas para las medidas de toxicidad y biodegradabilidad de las aguas tratadas: DQO, DBO₅, respirómetros: electrolítico y de fangos activos, luminómetro para medidas de inhibición de luminiscencia.

ETAPAS PRINCIPALES DEL DESARROLLO DE LA INVESTIGACIÓN

El proyecto de investigación planificado para cuatro años incluye un total de 10 tareas a realizar las cuales podemos agrupar en cuatro etapas.

		1 ^{er} Año				2 ^{er} Año				3 ^{er} Año				4 ^{er} Año			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Trimestre																	
Tareas																	
1 ^a Etapa	Tarea 1																
	Tarea 2																
	Tarea 3																
2 ^a Etapa	Tarea 4																
	Tarea 5																
	Tarea 6																
	Tarea 7																
	Tarea 8																
3 ^a Etapa	Tarea 9																
4 ^a Etapa	Tarea 10																

1^a Etapa

Tarea 1. Análisis del estado del tema y selección de contaminantes modelo presentes en lixiviados de aguas residuales industriales y en industria de corcho. Caracterización.



2ª Etapa

Tarea 2. Tratamiento de contaminantes presentes en aguas de corchera mediante proceso foto-Fenton. Seguimiento analítico del proceso y determinación de las mejores condiciones de tratamiento

Tarea 3. Estudio del efecto de la matriz acuosa sobre la degradación de los contaminantes patrón seleccionados.

Tarea 4. Tratamiento de contaminantes presentes en aguas de corchera mediante tratamientos con ozono y ozono/luz. Seguimiento analítico del proceso y determinación de las mejores condiciones de tratamiento.

Tarea 5. Estudio del efecto de la matriz acuosa sobre la degradación de los contaminantes patrón seleccionados.

Tarea 6. Tratamiento de contaminantes presentes en aguas de lixiviados de vertedero mediante proceso foto-Fenton. Seguimiento analítico del proceso y determinación de las mejores condiciones de tratamiento.

Tarea 7. Tratamiento de contaminantes presentes en aguas de lixiviado de vertedero mediante tratamientos con ozono y ozono/luz. Seguimiento analítico del proceso y determinación de las mejores condiciones de tratamiento.

Tarea 8. Evaluación del efecto de los lixiviados de vertederos (antes y después de los PAOs aplicados) sobre diferentes tipos de organismos presentes en los ecosistemas a los que puedan ser vertidos (bacterias, gusanos, algas, crustáceos, peces).

3ª Etapa

Tarea 9. Análisis de resultados y difusión de los mismos.

4ª Etapa

Tarea 10. Redacción de la Tesis.

RESULTADOS PREVISTOS Y POSIBLES UTILIDADES

Con el presente trabajo se pretende obtener el mejor tratamiento de aguas complejas combinando los diferentes PAOs ensayados y los procesos biológicos de forma que se reduzcan costes y aumente la eficiencia del tratamiento. De forma paralela, a través de diferentes baterías de bioensayos se pretenden evaluar los tratamientos llevados a cabo con el fin de garantizar la adecuada calidad del efluente. Por último se pretende emplear los residuos sólidos urbanos como fuente de sustancias bio-orgánicas (BOS) capaces de participar en procesos biocatalíticos. De este modo se conseguiría procesos más sostenibles, pues se estaría revalorizando un residuo.



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

GRUPO DE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR DE ALCOY

DESARROLLO DE NUEVAS ESTRATEGIAS BASADAS EN LA INTEGRACIÓN DE PROCESOS FOTOQUÍMICOS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES COMPLEJAS

PROYECTO AQUAFOTOX
PLAN NACIONAL DE INVESTIGACIÓN
CTQ 2012-38754-C03-02



Presentado por:

Sara García Ballesteros

Dirigido por:

Ana María Amat Payá

Antonio Arques Sanz

INTRODUCCIÓN



OBJETIVOS

1. Seleccionar a escala de laboratorio, el mejor proceso de oxidación avanzada
2. Caracterizar las variaciones en la composición de las aguas antes y después de ser tratadas
3. Evaluar riesgos ambientales
4. Comprobar la capacidad de los lixiviados de vertederos de actuar como fotosensibilizadores

ETAPAS PRINCIPALES DEL DESARROLLO DE LA INVESTIGACIÓN

		1 ^{er} Año				2 ^{er} Año				3 ^{er} Año				4 ^{er} Año			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Tareas		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1 ^a Etapa	Tarea 1																
2 ^a Etapa	Tarea 2																
	Tarea 3																
	Tarea 4																
	Tarea 5																
	Tarea 6																
	Tarea 7																
	Tarea 8																
	Tarea 9																
4 ^a Etapa	Tarea 10																

- ✓ **Tarea 1.** Análisis del estado del tema y selección de contaminantes modelo. Caracterización.
- ✓ **Tarea 2 y 6.** Tratamiento mediante proceso foto-Fenton. Seguimiento analítico del proceso y determinación de las mejores condiciones de tratamiento
- ✓ **Tarea 3 y 5.** Estudio del efecto de la matriz acuosa sobre la degradación de los contaminantes.
- ✓ **Tarea 4 y 7.** Tratamiento de contaminantes con ozono y ozono/luz. Seguimiento analítico del proceso y determinación de las mejores condiciones de tratamiento.
- ✓ **Tarea 8.** Estudios ecotoxicológicos.
- ✓ **Tarea 9.** Análisis de resultados y difusión de los mismos.
- ✓ **Tarea 10.** Redacción de la Tesis.

