



## 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, fundamental no orientada, (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. 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 contaminantes<sup>1</sup>. 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 tecnificados<sup>2</sup>. No obstante, estos procesos no suelen ser efectivos ante vertidos de agua industrial conteniendo sustancias tóxicas y/o biorecalcitrantes<sup>3</sup>. Por lo tanto, es necesario el desarrollo de procesos de tratamiento más exigentes como los procesos avanzados de oxidación (PAOs), reconocidos como muy efectivos<sup>4</sup> 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 son herramientas adecuadas para evaluar los efectos tóxicos de mezclas complejas como las que provienen de descargas de aguas residuales<sup>5</sup>. Sin embargo, dado que distintos organismos pueden mostrar respuestas muy distintas ante sustancias tóxicas y mezclas, la realización de 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 proporciona 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 depuración<sup>6</sup>. 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 suelos<sup>7</sup> y su capacidad de participar en procesos fotocatalíticos<sup>8</sup>.

## 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).
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.

### METODOLOGÍA A UTILIZAR

---

Se va a 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 realiza empleando las bases de datos de la Universidad Politécnica de Valencia.

Las foto-reacciones iniciales se realizan en simuladores solares de laboratorio (Oriel Instruments model 68811 y simulador solar ABET Sun 2000). Cuando se requiere mayor volumen de agua tratada, se emplea 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 utiliza 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

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.

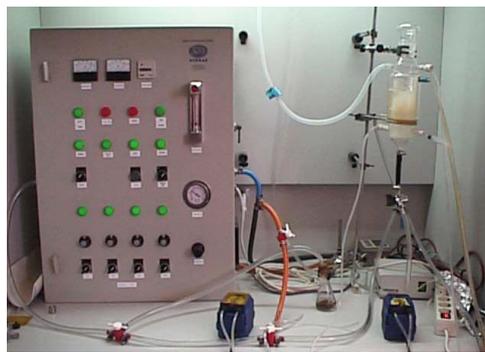


IMAGEN 3 OZOGAS T.R.C.E. 4000

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

La detección y seguimiento inicial de los contaminantes se realiza mediante cromatografía líquida, UHPLC (MERCK-HITACHI D-7000 HPLC equipado con un detector Diode Array y automuestreador). Para determinaciones complementarias se emplea un espectrofotómetro UV- Visible (CECIL 3000) y técnicas de análisis cualitativo convencionales. Las variaciones en la biodegradabilidad y en la toxicidad de las muestras tratadas se estudian mediante diferentes técnicas analíticas en función del posible destino final de los efluentes tratados.

La Caracterización mediante técnicas de fluorescencia e Infrarrojo se realiza 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 emplea 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 realiza una batería de test 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 realiza el Análisis del efecto de los lixiviados de vertederos sobre la degradación de los contaminantes.

## MEDIOS A UTILIZAR

---

El trabajo experimental que realiza la doctoranda en la presente Tesis Doctoral se desarrolla 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, 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, DBO<sub>5</sub>, 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.

	Trimestre Tareas	1 <sup>er</sup> Año				2 <sup>er</sup> Año				3 <sup>er</sup> Año				4 <sup>er</sup> Año			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1 <sup>a</sup> Etapa	Tarea 1																
2 <sup>a</sup> Etapa	Tarea 2																
	Tarea 3																
	Tarea 4																
	Tarea 5																
	Tarea 6																
	Tarea 7																
3 <sup>a</sup> Etapa	Tarea 9																
4 <sup>a</sup> Etapa	Tarea 10																

### 1<sup>a</sup> Etapa

**Tarea 1.** Análisis del estado del tema y selección de contaminantes modelo. Caracterización.

### 2<sup>a</sup> Etapa

**Tarea 2.** Tratamiento de contaminantes presentes en aguas de corchera mediante proceso foto-Fenton.

**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.

**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.

**Tarea 7.** Tratamiento de contaminantes presentes en aguas de lixiviado de vertedero mediante tratamientos con ozono y ozono/luz.

**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).



### 3º Etapa

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

### 4º Etapa

**Tarea 10.** Redacción de la Tesis.

## RESULTADOS HASTA LA FECHA

---

Hasta la fecha se han realizado especiales avances en la aplicación de procesos de oxidación avanzada (concretamente en las tecnologías de Fenton, foto-Fenton y ozono) para la eliminación de contaminantes presentes en aguas residuales complejas, como son las aguas procedentes de la industria alimentaria (vino, aceite, procesado del corcho...). Para realizar el seguimiento de estas reacciones se han empleado técnicas de cromatografía líquida, análisis de carbono y se ha comenzado a emplear técnicas de fluorescencia para la caracterización y seguimiento de los diferentes contaminantes.

Por otra parte también se ha comenzado a evaluar el efecto de dichos contaminantes (antes y después de ser tratados) sobre diferentes tipos de organismos presentes en los ecosistemas a los que pueden ser vertidos. Concretamente se han realizado bioensayos de toxicidad en algas (P. Subcapitata), en crustáceos (D. Magna) y en bacterias (V. Fisher).

El objetivo inicial ha sido optimizar las variables que intervienen en los distintos PAO y que pueden influir más decisivamente en los resultados, determinando las mejores condiciones de tratamiento para conseguir la máxima eliminación de los contaminantes patrón en los menores tiempos. Para ello se ha realizado un Diseño experimental Doehlert para cada uno de los PAO estudiados, con estos tres factores y tres puntos centrales.

### Resultados Fenton y foto-Fenton

Comparando las reacciones de Fenton y foto-Fenton, como era de esperar las segundas han proporcionado mejores resultados en todos los casos. En general, la degradación de todos los contaminantes ocurre de forma muy rápida, alcanzándose el 75% de degradación antes de los cinco minutos en casi todos ensayos. Por otro lado se observó cómo, para una concentración baja de  $\text{Fe}^{2+}$  (2 mg/L), a pH ácido la variación del tiempo de degradación con la concentración de peróxido es menor que a pH más elevado, por lo que es un factor más influyente a medida que aumenta el pH. Mientras que a concentraciones de  $\text{Fe}^{2+}$  más elevadas (4 mg/L), la variación del tiempo de degradación con el pH y la concentración de peróxido es menor. A continuación se estudió la variación del tiempo de degradación con el pH y la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  a concentraciones bajas y altas de peróxido de hidrógeno. En este caso se obtuvo que a concentraciones bajas de peróxido (20 mg/L), a pH ácidos el tiempo de degradación prácticamente no varía con la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$ , mientras que a pH más elevado la variación es mucho mayor, necesitándose mayores cantidades de  $\text{Fe}^{2+}$  para conseguir menores tiempos de degradación. Sin embargo, a concentraciones elevadas de peróxido (80 mg/L) los tiempos de degradación prácticamente no varían con el pH y la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$ .

Se puede concluir que la tecnología foto-Fenton es adecuada para la eliminación de los compuestos estudiados. Se consiguen degradaciones completas de todos los contaminantes en tiempos inferiores a 30 minutos



Las condiciones de reacción que se consideraron más interesantes fueron trasladadas a planta piloto de detoxificación solar con objeto de comprobar que los resultados obtenidos a escala de laboratorio son extrapolables a planta con irradiación solar directa y para mayor volumen de agua tratada. Con el agua tratada en planta a distintos tiempos controlados por la degradación de los contaminantes mediante HPLC y TOC, se han realizado ensayos de toxicidad en algas (P.Subcapitata) y crustáceos (D.Magna) tanto de los compuestos por separado como de la muestra de contaminantes antes y después de ser sometida a tratamiento. Se han determinado las EC50 y los valores NOEC de todos los compuestos derivados de la industria del corcho estudiados, determinando que el 2,4-dinitrofenol es el más tóxico y el ácido siríngico el menos tóxico.

El alga ha resultado ser más sensible a los compuestos estudiados que el crustáceo. El tratamiento mediante foto-Fenton de la mezcla ha resultado ser eficaz, en todos los casos, ya que ha permitido la completa detoxificación de las muestras.

### **Resultados O<sub>3</sub> y O<sub>3</sub>/UVA-VIS**

En ambos casos la degradación ocurre de forma muy rápida, alcanzándose el 80% antes de los 7 minutos para todas las condiciones ensayadas. Comparando las reacciones O<sub>3</sub> y O<sub>3</sub>/UVA-VIS los tiempos de degradación son similares, excepto para aquellos casos en los que las condiciones son más desfavorables (pH más ácidos y menor cantidad de O<sub>3</sub>) en los cuales se observa menor tiempo de degradación con y O<sub>3</sub>/UVA-VIS.

Con el fin de observar el efecto de la variación de la cantidad de O<sub>3</sub> y de pH para ambos tratamientos se realizó el estudio estadístico del modelo. Observando los gráficos de superficie de respuesta (fijando la concentración de contaminante en el punto intermedio, 3,5 mg/L) vemos como para ambos tratamientos, la eficiencia de la degradación aumenta con el valor del pH para bajas cantidades de O<sub>3</sub>, mientras que a altas cantidades de O<sub>3</sub> el tiempo necesario para eliminar el 80% de los contaminantes es similar para todos los valores de pH.

Se puede concluir que el tratamiento mediante O<sub>3</sub> es una tecnología muy eficiente para la eliminación de los contaminantes estudiados. La combinación O<sub>3</sub>/UVA-VIS solo es ventajosa en aquellos casos en los que las condiciones experimentales son más desfavorables.

Actualmente se están llevando a cabo los ensayos de toxicidad con las muestras a distintos tiempos de tratamiento.



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

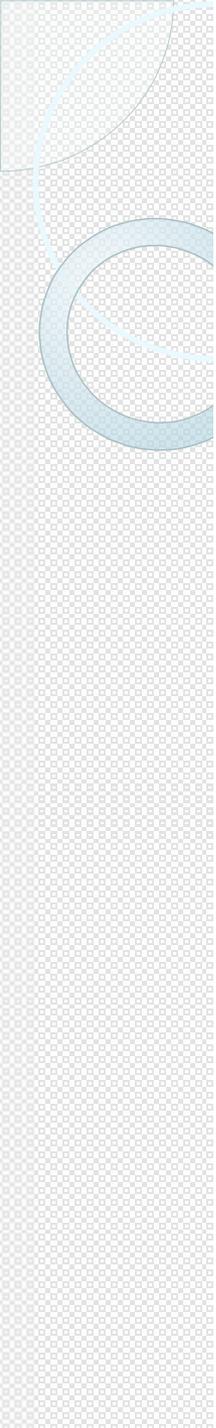
Dirigido por:

Ana María Amat Payá

Antonio Arques Sanz

# INTRODUCCIÓN

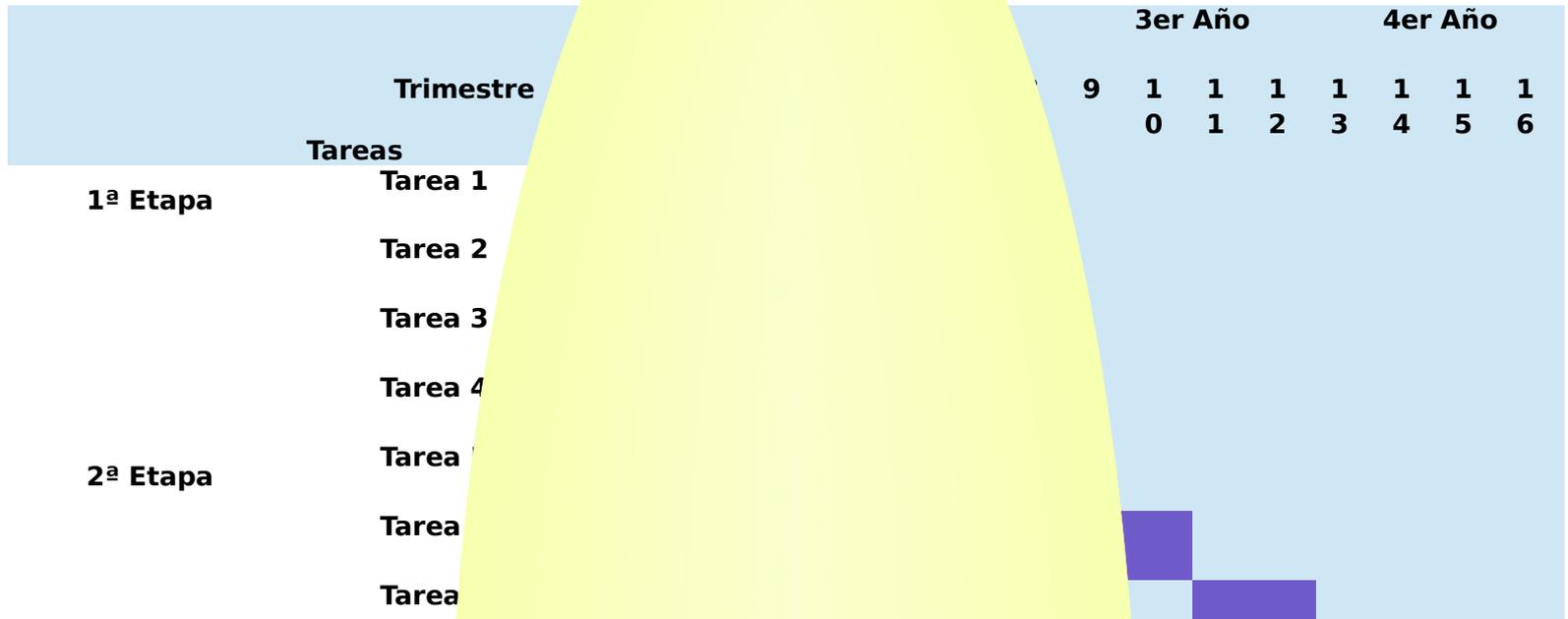




# OBJETIVOS

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

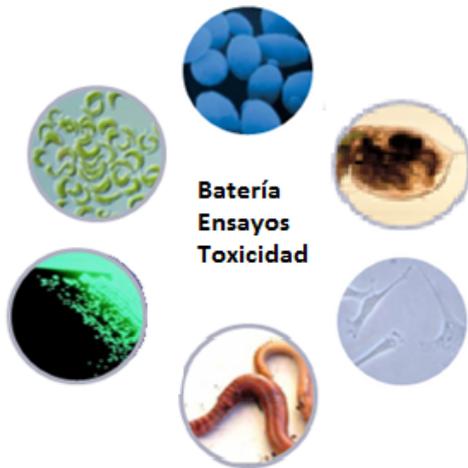
# ETAPAS PRINCIPALES DEL DESARROLLO DE LA INVESTIGACIÓN



- ✓ **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.

# RESULTADOS PREVISTOS Y POSIBLES UTILIDADES

Obtención de la mejor combinación Procesos biológicos-PAOs



Batería  
Ensayos  
Toxicidad



Efluentes de calidad

Revalorización de residuos sólidos urbanos

