

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Problemática derivada de la presencia de contaminantes emergentes .....	3
1.2. Procesos de oxidación avanzada (POAs).....	5
1.2.1. Fotólisis con radiación UV.....	6
1.2.1.1. Fotólisis directa.....	7
1.2.1.2. Fotólisis indirecta.....	7
1.2.2. Métodos Basados en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	7
1.2.2.1. Proceso Fenton (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fe <sup>2+</sup> ).....	7
1.2.2.2. Proceso foto-Fenton (Fe <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + radiación UV).....	8
1.2.2.3. Proceso tipo Fenton.....	10
1.2.2.3.1. Foto-Fenton heterogéneo.....	11
1.2.2.3.2. Adición de hierro a bajas concentraciones.....	11
1.2.2.3.3. Uso de la matriz de agua para evitar la adición y desactivación del hierro .....	12
1.2.2.3.4. Adición de sustancias quelantes .....	13
1.2.2.3.4.1. Diferentes agentes quelantes.....	14
1.2.2.3.4.1.1. Ácido etilendiaminotetraacético (EDTA).....	14
1.2.2.3.4.1.2. Ácido etilendiamino-N, N'-disuccinico (EDDS) .....	16
1.2.2.3.4.1.3. Ácido nitrilotriacético (NTA).....	17
1.2.2.3.4.1.4. Oxalato.....	19
1.2.2.3.4.1.5. Ácido cítrico.....	20
1.2.2.3.4.1.6. Sustancias húmicas.....	21
1.2.2.3.4.1.6.1. Formación de las SH.....	23
1.2.2.3.4.1.6.2. Aislamiento de STH.....	24
1.2.2.3.4.1.6.3. Aplicaciones de las SH.....	26
1.2.2.3.4.1.6.4. Aplicación como quelantes en proceso foto-Fenton.....	27
1.3. Legislación aplicable en materia de agua.....	30
2. OBJETIVOS.....	34
3. MATERIAL Y MÉTODOS.....	39
3.1. Contaminantes y reactivos.....	41
3.1.1. Contaminantes.....	41
3.1.2. Reactivos.....	42
3.2. Proceso de extracción de las sustancias tipo húmicas (STH).....	43

3.3. Reactores y fuentes de irradiación.....	45
3.3.1. Escala de laboratorio.....	45
3.3.2. Fotoreactor solar CPC.....	46
3.4. Condiciones de ensayo.....	48
3.4.1. Ensayos realizados en simulador solar.....	48
3.4.2. Ensayos realizados en la planta piloto.....	49
3.4.3. Método para la medición de la radiación solar.....	49
3.4.4. Aplicación de STH en procesos de membrana.....	49
3.5. Equipos y técnicas analíticas.....	50
3.5.1. Medida del carbono orgánico disuelto (COD).....	50
3.5.2. Cromatografía líquida de ultra alta resolución (UHPLC).....	52
3.5.3. Espectrofotometría de UV-Visible.....	54
3.5.4. Medida fluorimetría.....	54
3.5.5. Método para la determinación del hierro en disolución (ISO 6332).....	54
3.5.6. Método para la determinación del peróxido de hidrogeno en disolución.....	55
3.5.7. pH-metro y conductímetro.....	56
3.5.8. Medida demanda química de oxígeno (DQO).....	56
3.5.9. Cromatografía exclusión por tamaños.....	57
3.5.10. Cálculo % humedad, sólidos totales y volátiles.....	58
3.5.11. Dispersión de Luz dinámica.....	59
3.5.12. Resonancia paramagnética electrónica.....	60
3.5.13. Termogravimetría.....	61
3.6. Ensayos de toxicidad.....	61
3.6.1. Bioensayo con la bacteria luminiscente <i>Aliivibrio fischeri</i> .....	61
3.6.2. Bioensayo con el alga <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> .....	62
3.5.3. Bioensayo de toxicidad con el microcrustáceo <i>Daphnia magna</i> .....	63
3.5.4. Ensayo toxicidad aguda lombriz de tierra <i>Eisenia fétida</i> .....	64
3.5.5. Ensayo citotoxicidad con las líneas celulares HEK y N2a.....	65
3.5.6. Ensayo con levaduras recombinantes RYA (Recombinant Yeast Assay) para la evaluación de la actividad estrogénica.....	66
3.6. Métodos matemáticos y estadísticos.....	68
3.7.1. Análisis estadísticos de los bioensayos de toxicidad.....	68

3.7.2. Análisis de matrices de excitación emisión de fluorescencia (EEM) y análisis paralelo de factores.....	68
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	71
4.1. APLICACIÓN DE SUSTANCIAS TIPO HÚMICAS CON DIFERENTE TIEMPO DE FERMENTACIÓN PROCEDENTES DEL RESIDUO DE LA OLIVA PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES POR PROCESO TIPO FOTO-FENTON.....	75
4.1.1. Introducción.....	75
4.1.2. Extracción de las STH.....	76
4.1.3. Caracterización de las STH.....	77
4.1.4. Aplicación de las STH en proceso foto-Fenton.....	81
4.2. EVALUACIÓN DE LA TOXICIDAD DE CUATRO CONTAMINANTES EMERGENTES CONTENIDOS EN LA DIRECTIVA 2013/39/CE TRATADOS POR PROCESO TIPO FOTO-FENTON EN CONDICIONES DE pH PRÓXIMAS A LA NEUTRALIDAD.....	88
4.2.1. Introducción.....	88
4.2.2. Extracción y caracterización de las STH.....	90
4.2.3. Aplicación de las STH en proceso foto-Fenton a pH más cercanos a la neutralidad	95
4.2.4. Experimentos en planta piloto y ensayos de toxicidad.....	99
4.2.4.1. Degradación en planta piloto.....	99
4.2.4.2. Ensayos de toxicidad.....	101
4.3. GENERACIÓN DE RADICALES HIDROXILO CON LA UTILIZACIÓN DE STH EN PROCESOS TIPO FENTON.....	106
4.3.1. Introducción.....	106
4.3.2. Generación de especies reactivas por los complejos Fe(II)-STH y Fe(III)-STH	108
4.3.3. Aplicación de diferentes concentraciones de STH.....	111
4.4. ELIMINACIÓN DE CONSERVANTES COSMÉTICOS (PARABENOS) PRESENTES EN AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA COSMÉTICA POR PROCESO FOTO-FENTON Y EVALUACIÓN DE SU TOXICIDAD.....	116
4.4.1. Introducción.....	116
4.4.2. Selección de las STH a adicionar al proceso.....	118
4.4.3. Toxicidad aguda en organismos acuáticos .....	122
4.4.4. Ensayo de disrupción endocrina (RYA).....	125
4.5 UTILIZACIÓN DE SUSTANCIAS TIPO HÚMICAS PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES POR SISTEMA DE MEMBRANAS ACOPLADO A UN PROCESO OXIDATIVO (FOTO-FENTON).....	129
4.5.1. Introducción.....	129

4.5.2. Extracción STH y selección del contaminante.....	130
4.5.3. Caracterización de las STH.....	131
4.5.4. Selección de la membrana.....	132
4.5.5. Selección de la relación TBZ:HLS.....	133
4.5.6. Selección de la presión de trabajo.....	134
4.5.7. Seguimiento del proceso por fluorescencia.....	137
4.5.8. Ensayos foto-Fenton del RT obtenido al final del proceso de membranas.....	138
5. CONCLUSIONES.....	140
6. BIBLIOGRAFÍA.....	144
7. ESTANCIAS Y CONGRESOS.....	162
7.1. Estancias.....	164
7.2. Congresos.....	164