

Resumen

La necesidad de reutilizar el agua para paliar escenarios de escasez de este recurso es una preocupación mundial cada vez más extendida. Ello implica disponer de procesos de depuración eficientes y capaces de proporcionar agua de calidad sanitaria para su reuso. En los últimos años han adquirido especial importancia la presencia de microcontaminantes en aguas ya que las plantas de tratamientos convencionales no son capaces de eliminarlos y aparecen en aguas de salida suponiendo un grave problema medioambiental y para la salud humana. Los procesos de oxidación avanzada han demostrado su eficacia para la eliminación de estos contaminantes, y entre ellos, el proceso foto-Fenton es uno de los que mejores resultados ha proporcionado. Sin embargo, los requerimientos de pH ácido para mantener el hierro en disolución es uno de los mayores inconvenientes para la aplicación de este proceso a escala real.

En la presente tesis doctoral se ha estudiado la degradación de diferentes mezclas de contaminantes mediante el proceso de oxidación avanzada foto-Fenton solar, buscando alternativas que lo hagan más eficiente a un pH próximo a la neutralidad. Este proceso oxidativo se ha llevado a cabo a pH 5 mediante la adición de sustancias tipo húmicas (STH) extraídas de diferentes residuos orgánicos.

Las STH se han extraído del residuo de la producción del aceite de oliva, del residuo del café y de lodos de depuradora deshidratados del reactor anaerobio de EDAR. Estas STH se han caracterizado por diferentes técnicas analíticas y se han adicionado al proceso foto-Fenton para comprobar su eficacia y eficiencia en el mismo.

En el caso del uso de las STH provenientes del residuo de la oliva se han obtenido diferentes tiempos de fermentación y diferentes tamaños de fracciones. En el caso del uso de STH preparadas sobre residuos de diferentes tiempos de fermentación, se obtienen mejores resultados de degradación en el caso de las muestras fermentada un mes, pero en cualquier caso no son significativas las diferencias, por lo que no sería necesario someter al residuo a ningún tiempo de fermentación previo a la extracción de las STH.

En los ensayos con diferentes fracciones de STH, se determina que no es necesario el proceso de separación por membranas ya que las degradaciones obtenidas son muy similares, independientemente del uso de una u otra. Se ha probado su eficiencia en diferentes matrices de agua y se ha comprobado su capacidad para complejar el hierro manteniéndolo en disolución, obteniendo buenos resultados en todos los casos. Se han

realizado ensayos de toxicidad sobre diferentes organismos para comprobar la detoxificación de las muestras tratadas. Los ensayos de toxicidad determinan que el compuesto clorfenvinfos es el más tóxico y que las muestras en presencia de las STH son más tóxicas, debido a la capacidad surfactante de las mismas.

El tratamiento de una mezcla de parabenos con STH de diferente procedencia, mejora los resultados de degradación de contaminantes cuando el proceso se aplica a pH próximo a la neutralidad. Se determina que las STH extraídas del café aplicadas con una cantidad extra de peróxido de hidrógeno (doble de la estequiométrica) proporcionan mejores resultados de degradación de contaminantes que las STH obtenidas de la oliva y del lodo de depuradora. De los ensayos toxicológicos realizados y del de disrupción endocrina, se concluye que el tratamiento durante un t_{30w} de 30 minutos, pese a que consigue la degradación de los parabenos, no resulta suficiente para detoxificar las muestras, ya que las disoluciones finales presentan mayor toxicidad que las intermedias, por lo que se considera prolongar los tratamientos.

Las STH extraídas del lodo se han utilizado para el lavado de contaminantes cuando se quiere aumentar su concentración y tratar menos volúmenes con mayor concentración. Se han acoplado procesos de membrana y procesos oxidativos. Se comprueba que las STH son capaces de atrapar el contaminante por la formación de micelas, impidiendo su paso por la membrana y siendo más fácil el posterior tratamiento por proceso foto-Fenton del retentado obtenido. El análisis realizado por PARAFAC determina que existe una interacción entre las STH y el contaminante.

Por otro lado, se ha comprobado la capacidad de generar especies reactivas por parte de las STH en presencia de Fe(II) y Fe(III) obteniéndose una velocidad de reacción más lenta, aunque más estable a lo largo del tiempo con el uso del Fe(III).

Las STH extraídas de diferentes residuos han resultado eficientes para la degradación de contaminantes emergentes cuando se lleva el proceso foto-Fenton a pH 5 debido a su capacidad por un lado de complejar el hierro manteniéndolo en disolución y por otro a la capacidad de generar especies reactivas durante el proceso.

En el presente estudio se plantea la siguiente **hipótesis**:

Es posible eliminar contaminantes emergentes presentes en aguas de salida mediante la aplicación del proceso foto-Fenton solar a pH más cercanos a la neutralidad que el óptimo

del proceso (demasiado ácido para poder aplicarlo a gran escala). Este proceso puede realizarse dando valor añadido a residuos orgánicos colaborando a la consecución de una economía circular mediante la revalorización de residuos.

Resum

La necessitat de reutilitzar l'aigua per a pal·liar escenaris d'escassetat d'aquest recurs és una preocupació mundial cada vegada més estesa. Això implica disposar de processos de depuració eficients i capaces de proporcionar aigua de qualitat sanitària per al seu reús. En els últims anys han adquirit especial importància la presència de microcontaminants en aigües ja que les plantes de tractaments convencionals no poden eliminar-los i apareixen en aigües d'eixida suposant un greu problema mediambiental i per a la salut humana. Els processos d'oxidació avançada han demostrat la seua eficàcia per a l'eliminació d'aquests contaminants, i entre ells, el procés foto-Fenton és un dels quals millors resultats ha proporcionat. No obstant això, els requeriments de pH àcid per a mantindre el ferro en dissolució és un dels majors inconvenients per a l'aplicació d'aquest procés a escala real.

En la present tesi doctoral s'ha estudiat la degradació de diferents mescles de contaminants mitjançant el procés d'oxidació avançada foto-Fenton solar, buscant alternatives que ho facen més eficient a un pH pròxim a la neutralitat. Aquest procés oxidatiu s'ha dut a terme a pH 5 mitjançant l'addició de substàncies tipus húmiques (STH) extragudes de diferents tipus de residus orgànics.

Les STH s'han extret del residu de la producció de l'oli d'oliva, del residu del café i de lodes de depuradora deshidratats del reactor anaerobi d'EDAR. S'han caracteritzat per diferents tècniques analítiques i s'han addicionat al procés foto-Fenton per a comprovar la seua eficàcia i eficiència en el mateix.

En el cas de les STH provinents del residu de l'oliva s'han obtingut diferents temps de fermentació i diferents tamanys de fraccions. En l'ús de diferents temps de fermentació millors resultats de degradació s'observen en el cas de la mostra fermentada un mes, però, en qualsevol cas no són significatives les diferències, per el que no és necessari sotmetre al residu a cap temps de fermentació abans de l'extracció.

Respecte al assatjos en els diferents tamanys de fraccions es determina que no es necessari la separació per membranes, ja que, les degradacions obtenides són molt similars independentment de l'ús d'una fracció o altra. S'ha comprovat l'efectivitat en diferents matrius d'aigua i la capacitat de les mateixes per a complexar el ferro mantenint-lo en dissolució, en bons resultats en tots els casos estudiats. Complementàriament s'han realitzat assajos de toxicitat sobre diferents organismes per tal de comprovar la

detoxificació de les mostres tractades. Els assatjos de toxicitat determinen que el compost clorfenvinfos és el més tòxic i que les mostres en presència de les STH són més tòxiques, a causa de la capacitat surfactant d'aquestes.

El tractament d'una mescla de parabens en STH de diferent procedència milloren els resultats de degradació de contaminants quan es porta el procés a pH pròxim a la neutralitat. Es determina que les STH extragudes del residu del café quan s'adiciona al procés una quantitat extra de peròxid de hidrògen (doble de la quantitat estequiomètrica) milloren els resultats de degradació de contaminats comparant en les STH obtingudes de l'oliva i del lodes de depuradora. Dels assatjos toxicològics realitzats i del de disrupció endocrina, es conclou que el tractament en una duració de t_{30w} 30 minuts no és suficient per a detoxificar les mostres encara que, la degradació dels parabens es consegueix. Per lo que es considera prolongar el temps de tractament.

Les STH procedents del lodes de depuradora s'han utilitzat per al llavat de contaminants quan es troben a concentracions elevades. S'han acoplat processos de membrana i processos oxidatius. Es comproba que les STH poden atrapar contaminats per la formació de micel·les, bloquejant el pas del contaminant a través de la membrana i sent més fàcil el posterior tractament per foto-Fenton del retentat obtingut. L'anàlisi realitzat per PARAFAC determina que existeix una interacció entre les STH i el contaminant.

D'altra banda, s'ha estudiat el mecanisme de reacció de les STH i la seua capacitat per a generar espècies reactives en presència de Fe(II) i Fe(III), obtinguen una reacció més lenta encara que més estable al llarg del temps en el Fe(III).

Les STH extragudes de diferents residus han resultat eficients per a la degradació de contaminants emergents quan es porta el procés foto-Fenton a pH 5 a causa de la seua capacitat per un costat de complexar el ferro mantenint-lo en dissolució i d'altra banda per la seua capacitat de genera espècies reactives durant el procés.

En el present estudi es planteja la següent **hipòtesi**:

És possible l'eliminació de contaminants emergents presents en aigües d'eixida mitjançant l'aplicació del procés foto-Fenton solar a pHs més pròxims a la neutralitat que l'òptim del procés (molt àcid per poder aplicar-lo a gran escala). Aquest procés pot realitzar-se donant valor als residus orgànics i per tant col·laborant en la consecució d'una economia circular.

Abstract

The need to reuse water to alleviate scenarios of scarcity is an increasingly widespread global concern, this implies having efficient purification processes able to provide sanitary and quality water for reuse. In recent years, micropollutants presence in water has acquired special importance since conventional wastewater treatment plants are not able to eliminate them, causing environmental and health problems. Advanced oxidation processes have proven effective in removing these pollutants, and among them, photo-Fenton process is one of most effective. However, the application requirements of acidic pH to remain the iron in solution is one of the major drawbacks for the full-scale process.

In the present doctoral thesis, degradation of different pollutant mixtures using the advanced oxidation process called photo-Fenton has been studied, gaining further insight in how this process would take place at circumneutral pHs. Photo-Fenton was carried out at pH 5 by adding humic like substances (HLS) isolated from different organic residues.

HLS have been isolated from olive mill wastes, coffee wastes and from wastewater treatment plant sludges. These HLS have been characterized by different analytical techniques and were added to photo-Fenton process to determine their efficacy and efficiency.

In the use of HLS isolated from olive mill wastes, different fermentation times and different sizes were obtained. For the HLS from different fermentation times slightly better degradation results were obtained with one month fermentation time, however differences were insignificant to take it into account, and the conclusion of no need of residue fermentation was achieved.

In the use of different sizes the pollutant degradation kinetics were practically the same, concluding that the best option is to use a mixture of them all. Iron complexing ability were studied using different water matrixes with good results in all cases. Toxicity bioassays were carried out using different organisms in order to know which level of detoxification has achieved. Concluding that these HLS were able to act as iron complexing agents, that chlorfenvinphos is the most toxic compound, and that water samples containing HLS seems to be more toxic at the end of the treatment time due to their surfactant capacity.

A mixture of parabens were treated using different origin HLS at mild photo-Fenton process. HLS isolated from coffee were the most efficient when and extra amount of hydrogen peroxide were added (stoichiometric double amount). The conclusion reached from toxicology bioassays and endocrine disruption is that the treatment time t_{30w} 30 minutes is not enough to eliminated toxicity, even when the parabens removal was obtained.

HLS from sludges were used for contaminat washing when pollutant concentration is high, fitting together membrane system and oxidative process. HLS formed micelles and can catch the pollutant inside, blocking the pass through the membrane. Thus, less volume is treated then by photo-Fenton making easier the process. PARAFAC analysis shows that exist an interaction between HLS and the pollutant.

Finally, mechanism reaction between HLS with Fe(II) and Fe(III) and their capacity of generate reactive species were studies. Obtaining that in presence of Fe(III) the reaction is slower but the complex is mos stable.

HLS isolated from different residues types are useful when photo-Fenton process takes place at circumneutral conditions due to their ability to complex iron, remaining it in solution, and their ability to generate reactive species during the process.

Is possible to eliminate emerging pollutants present in wastewaters by photo-Fenton process at mild pH conditions by adding these substances, adding value to the process and promoting circular economy.