

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

ESCOLA POLITECNICA SUPERIOR DE GANDIA

Grado en Ciencias Ambientales

---



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCOLA POLITÈCNICA  
SUPERIOR DE GANDIA

# “VALORIZACIÓN DE FANGOS DE DEPURADORA MEDIANTE LA OXIDACIÓN HÚMEDA”

*TRABAJO FINAL DE GRADO*

Autor/a:  
**ALBERTO GARCIA BALDOVI**

Tutor/a:  
**CARMEN GÓMEZ BENITO**

*GANDIA, 2018*

## RESUMEN

En el contexto de valorización de residuos, el Proyecto ha ido encaminado a estudiar los productos resultantes en la oxidación por vía húmeda de fangos procedentes de una estación depuradora de aguas residuales urbanas y establecer la influencia que la presencia de tricloruro de rutenio ejerce en la distribución de productos. Las especies de rutenio actúan como catalizador en la reacción de oxidación y da lugar a una mezcla de reacción donde se ha aumentado la presencia de heterociclos nitrogenados respecto a los ácidos carboxílicos. El proyecto abre así la puerta a estudios posteriores donde se puedan conseguir de forma económicamente viable compuestos químicos a partir de fangos por tratamiento de estos en agua a temperaturas no superiores a los 200°C bajo presión de oxígeno y en presencia de catalizadores.

## PALABRAS CLAVE

*Valorización de fangos, oxidación por vía húmeda, residuales urbanas, tricloruro de rutenio, heterociclos nitrogenados, ácidos carboxílicos.*

## ABSTRACT

In the context of waste valorization, the present project aims at determining the products formed in the wet oxidation of secondary sludges from urban waste water treatment plant and establish the influence that the presence of ruthenium trichloride on the product distribution. The ruthenium species act as catalyst in oxidation reactions and its presence gives rise to a reaction mixture in where the percentage of nitrogenated heterocycles has increased respect to that of carboxylic acids. The Project opens in this way the door for subsequent studies where Bulk chemical compounds could be obtained in an economically viable way from sludge by their treatment in water at temperatures not above 200°C under oxygen pressure.

## KEYWORDS

*Sludge valorization, wet oxidation, , urban waste water, ruthenium trichloride, nitrogenated heterocycles, carboxylic acids*

# Índice

<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1 AGUAS RESIDUALES URBANAS .....	1
1.2 <i>DEPURACIÓN</i> .....	2
1.2.1 PRETRATAMIENTO .....	3
1.2.2 TRATAMIENTO PRIMARIO .....	4
1.2.3 TRATAMIENTO SECUNDARIO. ....	5
1.2.4 TRATAMIENTO TERCIARIO, MÉTODOS QUÍMICOS DE DEPURACIÓN Y DESINFECCIÓN. ....	9
1.2.5 FORMACIÓN DE FANGOS .....	9
1.2.6 TRATAMIENTO Y USO DE FANGOS .....	10
1.3 <i>CARACTERÍSTICAS DE LA PLANTA DE TRATAMIENTO</i> .....	13
1.4 <i>OXIDACIÓN EN FASE HÚMEDA.</i> .....	15
1.5 <i>PRODUCTOS DE LA OXIDACIÓN HÚMEDA Y SU INTERÉS EN LA INDUSTRIA QUÍMICA.</i> .....	20
1.6 <i>ANÁLISIS QUÍMICO DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN.</i> .....	26
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>27</b>
<b>3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LA OXIDACIÓN EN VIA HÚMEDA. ....</b>	<b>28</b>
<b>4 RESULTADOS .....</b>	<b>37</b>
<b>5 CONCLUSIONES .....</b>	<b>42</b>
<b>6 REFERENCIAS .....</b>	<b>44</b>

## INDICE DE ESQUEMAS:

### CAPÍTULO 1:

Esquema 1.1. Diagrama de bloques ilustrando el proceso de operación de la EDAR X.....	14
Esquema 1.2. Productos intermedios y derivados en la mineralización del fenol, así como la reacción de mineralización total de fenol promovida por oxidación de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	15
Esquema 1.3. Principales procesos de eliminación de la materia orgánica en aguas residuales por oxidación, en función del contenido de contaminantes orgánicos.....	16
Esquema 1.4. Posibles especies reactivas de oxígeno que se generan mediante procesos RedOx acoplados con protonación.....	18
Esquema 1.5. Reactividad del radical hidroxilo (-OH) como electrófilo, agente oxidante e iniciador de radicales.....	18
Esquema 1.6. Mecanismo general de “autooxidación” de compuestos orgánicos en cadena, donde la etapa de iniciación es promovida por el radical hidroxilo.....	19
Esquema 1.7. Estructura química de algunos ácidos carboxílicos detectados en la oxidación por vía húmeda de la glucosa y celulosa.....	21
Esquema 1.8. Distribución de productos en la degradación oxidativa de compuestos aromáticos.....	22
Esquema 1.9 Procesos generales de descomposición química de proteínas y grasas por vía húmeda.....	23
Esquema 1.10 Principal proceso de preparación del ácido acético a partir del metanol y algunos de sus derivados de mayor consumo.....	24
Esquema 1.11 Polímeros derivados del ácido láctico. El poli(ácido láctico) es un poliéster biodegradable y los poliuretanos se usan ampliamente en la industria del automóvil.....	25
Esquema 1.12. Principal producto derivado del ácido glioxálico.....	25

### CAPITULO 4:

Esquema 4.1. Compuestos heterociclos nitrogenados derivados de ácidos nucleicos.....	41
--	----

## INDICE DE IMÁGENES

### CAPÍTULO 1:

Imagen 1.1. Fotografía aérea de las instalaciones existentes en una depuradora .....	2
Imagen 1.2. Reja de residuos sólidos gruesos por donde circula el agua residual urbana en la entrada de la EDAR.....	3
Imagen 1.3. Tamizado del agua residual urbana para retener los residuos sólidos finos.....	3
Imagen 1.4. Arenador desengrasador encargado de separar grasas y arenas del agua residual urbana.....	4
Imagen 1.5. Fotografía de los decantadores, donde se lleva a cabo el tratamiento físico químico del agua residual urbana a tratar.....	4
Imagen 1.6 Fotografía del espesador de fangos.....	5
Imagen 1.7. Reactor biológico donde tiene lugar la degradación de la mayor parte de la materia orgánica y de agentes inorgánicos presentes.....	6
Imagen 1.8. Imagen de microscopia electrónica de un protozoo que participa en los procesos de depuración.....	7
Imagen 1.9. Fotografía de un digestor aerobio, donde se puede el licor mezcla aireado y en movimiento.....	11
Imagen 1.10. Fotografía en la que se muestran digestores anaerobios, con tanques herméticos y entradas y salidas de fangos y de gases.....	12
Imagen. 1.11. Fotografía de cogeneradores de biogás utilizados para transformar el biogás en energía eléctrica.....	12
Imagen.1.12. Fotografía de instalaciones utilizadas para el lagunaje.....	13

### CAPÍTULO 3:

Imagen 3.1. Fangos utilizados en el estudio procedentes del tratamiento secundario de una EDAR x.....	29
Imagen 3.2. Fotografía del autoclave abierto.....	30
Imagen 3.3 Fotografía del autoclave cerrado.....	30
Imagen 3.4. (Izquierda) Fotografía en la que se muestra cómo se llevó a cabo la reacción de oxidación por vía húmeda. (Derecha) Fotografía de la bombona empleada para cargar el autoclave con 20 Bar de oxígeno.....	31
Imagen 3.5 (Derecha) Fotografía del sistema de filtración al vacío utilizado. (Izquierda) Fotografía del rotavapor utilizado para quitar el mayor parte de agua posible.....	32
Imagen 3.6. (Izquierda) Montaje donde se lleva a cabo la sililación de los productos finales. (Derecha) Muestras finales para analizar en el CG y CG-EM.....	33
Imagen 3.7 Ejemplo de un cromatograma de masas.....	36

**CAPÍTULO 4:**

Imagen 4.1 Cromatograma de Gases correspondiente a la mezcla de reacción de CWO en presencia del catalizador (RuCl<sub>3</sub>, 0.1% peso) tras ser sometida la muestra por sililación.....38

Imagen 4.2. Cromatograma de Gases correspondiente a la mezcla de reacción WO en ausencia de catalizador tras ser sometida la mezcla a derivatización por sililación.....38

*INDICE DE TABLAS*

**CAPÍTULO 1:**

Tabla.2.1.Datos de la EDAR.....21

**CAPÍTULO 4:**

Tabla 4.1. Compuestos detectados, tiempos de retención, masa molecular y porcentaje en el espectro de masas y proporción de los compuestos identificados en la reacción de CWO empleando RuCl<sub>3</sub> como catalizador. Los mismos entre paréntesis indican la intensidad relativa de los iones, los valores en asterisco indican su proporción.....40

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 AGUAS RESIDUALES URBANAS

Los sistemas urbanos generan numerosos residuos, siendo uno de ellos las aguas residuales, cuyo tratamiento adecuado constituye un problema importante en la mayoría de las zonas con alta concentración de población [1]. Estas aguas residuales deben ser bien gestionadas para no suponer un elemento peligroso para el medio ambiente, ya que contienen una gran variedad de productos altamente dañinos para la salud humana y de los ecosistemas. En la actualidad existe una regulación legal referente a los sistemas de recogida y de tratamiento de las mismas en los países pertenecientes a la Unión Europea [2]. A continuación, veremos cuáles son los principales componentes que contienen estas aguas negras residuales y los métodos más habituales para su gestión.

Las aguas residuales urbanas surgen de la mezcla de aguas residuales domésticas junto con las aguas provenientes de los sistemas de recogida pluviales, además suelen estar mezcladas con aguas residuales de ciertos procesos industriales y agropecuarios. Esta mezcla compleja de compuestos disueltos y sólidos en suspensión llega a los sistemas de depuración de aguas para su tratamiento y purificación. Entre los residuos de estas aguas se encuentran partículas en suspensión, objetos gruesos, arenas además de gran variedad de sustancias orgánicas suspendidas o disueltas que provienen de descomposición de animales y plantas, de aguas residuales, escorrentía de aguas de riego, gestiones indebidas de residuos peligrosos entre otros orígenes. Entre los tipos de compuestos que puedan contener estas aguas las que predominan son sustancias húmicas, compuestos orgánicos de origen sintético, pesticidas, herbicidas, disolventes, detergentes, grasas y aceites además de contenido en fósforo y nitrógeno provenientes de la agricultura. También se encuentran otros iones de metales como calcio, magnesio, sodio y potasio junto con trazas de plomo, cobre, arsénico y manganeso y aniones tales como carbonatos, cloruros y sulfatos. En estas aguas de entrada de depuradora es frecuente encontrar también otros contaminantes no identificados como productos farmacéuticos excretados por los humanos, productos de limpieza, productos cosméticos... Finalmente, como en todo tipo de aguas, encontramos microorganismos vivos como mohos, bacterias, virus, algas, nematodos y otros tipos de microorganismos como protozoos, rotíferos, etc.

## 1.2 DEPURACIÓN

Las aguas sin depurar o aquéllas que no hayan sido correctamente tratadas pueden suponer un problema de contaminación para los suelos y para las demás aguas limpias. Como consecuencia del vertido incontrolado de aguas residuales sin tratar, surgirían problemas sanitarios que abarcarían desde malos olores a problemas de proliferación de microorganismos tóxicos, posiblemente generando un amplio catálogo de enfermedades para todo tipo de ser vivo que dependa del agua, formación de lodos, elementos flotantes, superávit de nutrientes (que conlleva a la disminución del oxígeno disponible en las aguas por crecimiento masivo de algas), afluentes sucios y el impacto visual que ello conlleve

El tratamiento de aguas urbanas abarca la recogida de aguas residuales, su transporte por los sistemas de alcantarillados hasta la entrada de la estación depuradora de aguas residuales urbanas. Una vez allí, las aguas sucias siguen una serie de tratamientos físicos, químicos y biológicos, con el objetivo de eliminar o reducir a la menor concentración posible la mayor parte de los contaminantes de manera que el agua que salga de la planta de tratamiento cumpla los niveles de calidad exigibles que están regulados por normativas nacionales y europeas para toda agua tras su tratamiento [2].

Dependiendo de la procedencia del agua residual urbana a tratar, la EDAR (Estación depuradora de aguas residuales) (*Imagen 1.1*) deberá estar diseñada para obtener una calidad de agua aceptable. De esta manera cada EDAR podrá disponer de un diseño diferente en función de los contaminantes predominantes en las aguas residuales que van a ser tratadas. En las siguientes secciones se explicará de una manera general las etapas habituales del proceso de depuración [3], que incluyen pretratamiento, tratamiento primario, secundario y desinfección final de la línea de agua. [4-6] También se explicará la formación de fangos primarios, secundarios y su función en el tratamiento biológico, así como su posterior digestión.



*Imagen 1.1. Fotografía aérea de las instalaciones existentes en una depuradora.*

### 1.2.1 PRETRATAMIENTO

La recogida de aguas residuales se realiza mediante un **sistema de alcantarillado y colectores** a los cuales se encuentran conectadas todas las viviendas, así como los sistemas de alcantarillados que recogen el agua pluvial. Estos dos sistemas pueden estar conectados o pueden encontrarse separados para disminuir riesgos de desbordamiento ante episodios de lluvias torrenciales, aunque ambos acabarán llegando a la entrada de la EDAR. La entrada de una EDAR estará equipada con aliviaderos, los cuales permitirán liberar caudal cuando el máximo caudal previsto para la EDAR en cuestión sea rebasado.

Una vez dentro del canal de entrada de la EDAR, empezará el pretratamiento, mediante un **sistema de rejas** para evitar la entrada en las etapas siguientes de material sólido voluminoso (*Imágenes 1.2 y 1.3*). Se separará tanto el material flotante como el material que se encuentre arrastrado por el fondo de la canaleta. Este método de separación es simplemente físico. Estos desechos serán recogidos y vertidos a contenedores para su correcta gestión como residuos sólidos.



*Imagen 1.2. Reja de residuos sólidos gruesos.*



*Imagen 1.3. Tamizado del agua residual.*

A continuación, el agua a depurar entra a los **desarenadores**. Estos sistemas pueden presentar configuraciones diversas tales como desarenadores de flujo horizontal de planta o sección longitudinal, desarenadores cuadrados, desarenadores aireados. El objetivo de este proceso es separar arenas y gravas de cierto tamaño y las grasas que por su menor densidad se encuentren flotando en el agua. (*Imagen 1.4*)



Imagen 1.4. Arenador desengrasador encargado de separar grasas y arenas del agua residual urbana.

### 1.2.2 TRATAMIENTO PRIMARIO

Tras los procesos que se han llevado a cabo anteriormente, el agua residual urbana llega a los **tanques de homogeneización** que evitan problemas de operatividad, disminuyendo posibles variaciones que puede presentar el agua a tratar y mejorando rendimientos de los siguientes procesos. Estos tanques suelen contener sistemas de aireación, generalmente mediante difusores, y mezclado mediante turbinas, hélices de mezclado, mezcladores neumáticos o mezcladores hidráulicos, o con sistemas que combinen distintas de estas técnicas

A *posteriori* la línea de agua atraviesa la **zona de decantación** donde se realizan procesos para favorecer la sedimentación mediante técnicas fisicoquímicas (coagulación y floculación). Las partículas coloidales floculadas descienden al final del tanque de sedimentación por gravedad siendo decantadas a velocidades lentas. Este sedimentado puede disponer de un **clarificador** que se sitúe en el apartado antes de la entrada al sedimentador de manera que mejore la calidad en la línea de agua y permita que la eficiencia del sedimentador sea mayor, esto suele ocurrir en depuradores con grandes caudales donde las velocidades de flujo elevadas pueden poner en riesgo la sedimentación completa de los flóculos. (Imagen 1.5)



Imagen 1.5. Decantadores donde se lleva a cabo el tratamiento físico químico del agua residual urbana a tratar.

El **tanque de decantación** primario recoge el agua sobrante y separa los fangos que seguidamente serán utilizadas en el tratamiento biológico, vertiéndose la arena a vertederos controlados. El lodo o fango secundario se recoge mediante la utilización de mecanismos de succión o mediante rasquetas de fondo, recirculando el mismo en procesos de digestión biológica. Al final de esta etapa se suelen utilizar elementos filtradores para eliminar los sólidos suspendidos residuales no eliminados en el proceso de sedimentación.

i) *Fango de tratamiento primario*

El lodo de la EDAR que nos a facilitado el fango es recogido y llevado a los **espesadores** (*Imagen 1.6*) donde se tratarán con fangos secundarios y/o utilizando otros elementos como la cal. Los tiempos de retención no deberán superar las 24 horas para evitar problemas de septicidad.

Una vez espesados los fangos, estos dispondrán de una menor proporción en agua. En este espesado se realizarán procesos de flotación a fin de aumentar la densidad de los fangos activados, separando estos de grasas, aceites, fibras y sólidos suspendidos de baja densidad. Estos componentes separados de los fangos pueden ser recirculados posteriormente a la cabeza del circuito con el objetivo de aumentar la eficiencia del tratamiento además de evitar posibles obstrucciones en componentes de la línea de fangos.

Para favorecer este espesado de los fangos se suelen utilizar polímeros que mejoren la textura y plasticidad de los fangos activos.



*Imagen 1.6 Espesador de fangos.*

### *1.2.3 TRATAMIENTO SECUNDARIO.*

Seguidamente la línea de agua tras superar el tratamiento primario llegará al **reactor biológico** (*Imagen 2.7.*) donde comienza el tratamiento secundario [6].



*Imagen 1.7. Reactor biológico donde tiene lugar la degradación de la mayor parte de la materia orgánica y de agentes inorgánicos presentes.*

En esta etapa intervienen microorganismos que deben llevar a cabo la degradación de la parte orgánica que contenga el agua a tratar, así como, la mineralización del fósforo, la oxidación del nitrógeno amoniacal (nitrificación) y la transformación del nitrógeno que pueda contener el agua en sus formas oxidadas (Nitratos y Nitritos) en  $N_2$  (desnitrificación) [7].

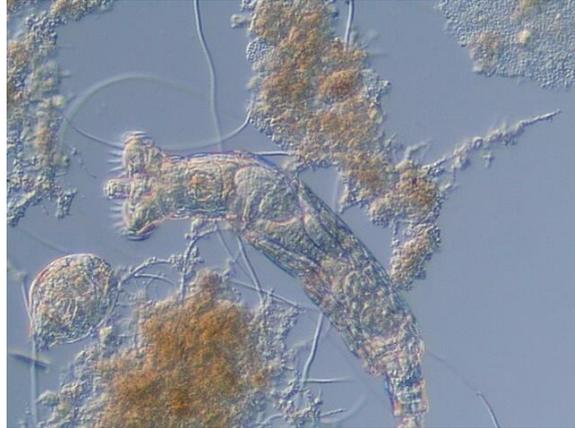
Los microorganismos crecen y metabolizan los compuestos del carbono y nutrientes inorgánicos que se pueden encontrar presentes en el agua a tratar, obteniendo la energía necesaria para su desarrollo en la materia del agua residual y utilizando el poder reductor proveniente de la oxidación del sustrato. La medida de biodegradabilidad del agua residual consiste en determinar la demanda biológica (DBO) y demanda química (DQO) de oxígeno. A mayor DQO de un agua residual, mayor energía y poder reductor poseen estos elementos.

Los organismos (*Imagen. 1.8.*) que se emplean en procesos de tratamiento de depuración biológica más frecuentes son:

- **Bacterias**, que suelen alimentarse de materia orgánica por vía aerobia, pero en condiciones anaerobias actúan en procesos de nitrificación, desnitrificación y acumulación de fósforo.
- **Protozoos**, los cuales degradan la materia orgánica que se dejan las bacterias, son responsables también de la eliminación de coliformes fecales y microorganismos patógenos produciendo biomasa a cambio y además en algunos casos actúan como agentes floculantes.
- Los **hongos** que suelen formar parte de la biomasa en sistemas de cultivos fijos.
- **Algas**, que son utilizadas por diversos aspectos como su capacidad de producción en grandes cantidades de oxígeno y que son en la mayoría de los casos organismos autótrofos por lo que aumentan el nivel de materia orgánica.
- **Rotíferos y Nematodos**, que son organismos aeróbicos, pluricelulares situados más arriba de la cadena trófica, depredando a los posibles organismos perjudiciales que se encuentren en el agua a tratar.

Estos organismos se alimentan de la materia orgánica presente en el agua a tratar, obteniendo el carbono que necesitan para sus procesos vitales, desprendiendo  $CO_2$  y componentes inocuos a la atmósfera. Al obtener el sustrato de la materia orgánica los

microorganismos se reproducen produciendo un crecimiento de biomasa a esta mezcla es lo que se le denomina fango activo. El procedimiento más estandarizado en los procesos biológicos es el de cultivo en suspensión de fangos activados, **mediante lagunas aireadas**, también existen otros procesos biológicos como los de soporte sólido mediante biodiscos, lechos de turba...



*Imagen 1.8. Imagen de microscopia electrónica de un protozoo que participa en los procesos de depuración.*

*i) Estructura de fangos activos.*

Los parámetros y características de estos fangos activados que se emplean en la depuración de las aguas dependen de las características del agua a tratar junto con la carga de materia orgánica [6,8].

Dentro de las características del agua a tratar, los parámetros más significativos son la DQO y la DBOlim (demanda biológica de oxígeno o valor límite de biodegradabilidad de un líquido), ya que nos indican el mayor o menor carácter biodegradable permitirán determinar la capacidad de biodegradabilidad de la materia orgánica situada en del agua a tratar.

También es necesario conocer de los sólidos en suspensión (SS) volátiles qué fracción es biodegradable y cuál no lo es, además de las concentraciones de Nitrógeno y Fósforo que pueda haber en el agua a depurar. Se deberá conocer las fracciones solubles tanto de los nutrientes como de la materia orgánica.

Aquella materia orgánica que quede sin disolver y permanezca suspendida deberá ser hidrolizada para facilitar su posterior degradación por los microorganismos. Para la determinación de estos parámetros es necesario hacer análisis del agua después del tratamiento primario ya que en este proceso parte de los contaminantes serán eliminados y por otra parte tener en cuenta la cantidad de SS que el decantador es capaz de eliminar y adaptarlo a los parámetros iniciales.

Si nos centramos en el fango, un parámetro importante es **la carga másica**. La carga másica nos indicará la relación entre los microorganismos presentes y la carga orgánica que posee el agua a tratar. Este parámetro es utilizado para establecer la cantidad de los microorganismos que se debe añadir al reactor. Dependiendo de la carga orgánica se deberá ajustar el proceso de tratamiento con fangos activados aumentando o disminuyendo la cantidad de fangos necesaria para tratar las aguas residuales.

Atendiendo a la mayor a menor producción de microorganismos, podemos diferenciar entre proceso de **alta carga, convencional o de oxidación total**. A mayor carga, menor calidad final del agua a tratar y cuanto menor carga másica mayor estabilización posterior de los fangos y mayor calidad del agua efluente, factor que condicionará el posterior tratamiento de los mismos fangos. Por otro lado, con un mayor grado de oxidación se producirá un consumo de oxígeno mayor lo cual incrementará los costes energéticos debido a la necesidad de airear los tanques de tratamiento. Estos parámetros se deberán ajustar dependiendo del tamaño de la población que cubre la EDAR, a mayor tamaño de población mayor carga y menor consumo energético, ya que los fangos se irán eliminando de la línea de fangos, pudiendo realizar su posterior valorización. En poblaciones más reducidas se requiere un mayor consumo de oxígeno debido a la menor carga másica. En la mayoría de los casos para hacer una correcta selección de los parámetros adecuados es necesario la realización de estudios económicos, consideraciones técnicas y de operatividad de la planta de tratamiento. Por último, cabe destacar que en tratamiento de aguas con alta carga, los niveles de calidad del agua tratada no suelen ser óptimos para el consumo. Este tipo de proceso es más empleado para el pretratamiento de aguas procedentes de industria, mientras que en los procesos de oxidación total, debido a que la calidad del efluente es mayor, no es necesaria una decantación posterior.

ii) *Procesos que tienen lugar en el reactor biológico*

Los microorganismos presentes en el reactor biológico son los principales implicados en la actividad que se produce en el reactor biológico. Los procesos que ocurren en el mismo son los siguientes:

**Hidrólisis.** Degradación de moléculas de cadena larga en moléculas con cadena más corta. Estos suelen ser procesos que requieren mayor tiempo.

**Decaimiento de biomasa.** Donde primero se requerirá energía para que los organismos asimilen la materia orgánica y los nutrientes, posteriormente se producirá la predación por parte de los organismos más altos en la cadena trófica y finalmente se producirá la hidrólisis de los elementos degradados mediante la rotura de las paredes celulares y citoplasma.

La rotura de las paredes celulares convierte de nuevo la materia liberada en sustrato para los microorganismos o parte de la materia orgánica menos asimilable que no haya podido ser oxidada pasará a los residuos (materia orgánica inerte)

Estos residuos acaban adhiriéndose a la materia activa de la biomasa, lo cual le hace perder actividad.

Dependiendo de que tengamos organismos heterótrofos o autótrofos pueden ocurrir unos procesos u otros.

Los organismos heterótrofos en condiciones aerobias descomponen la materia orgánica y recogen nutrientes generando  $\text{CO}_2$ , su propia pared celular y produciendo energía para su consumo. Además, se producirá la desaparición de biomasa en los productos finales junto con formación de residuos. En condiciones anaerobias se producirá una descomposición de materia orgánica en distintas etapas, alguna de ellas originadas por las bacterias acidogénicas que producirán ácidos, los cuales serán transformados por otras bacterias metanogénicas en metano.

Los organismos autótrofos obtienen energía de la luz o de reacciones inorgánicas de Reducción Oxidación (RedOx). Son de vital importancia las bacterias nitrificantes que oxidan

amonio en nitrato, proceso llamado nitrificación, estos organismos autótrofos son posteriormente degradados por los heterótrofos produciendo productos finales y residuos.

Todos estos procesos hay que tener en cuenta el factor de la temperatura ya que afecta considerablemente a los metabolismos de las bacterias, influye en la velocidad de producción de los gases, características de sedimentación y demás procesos de depuración, teniendo que ser integrados en los parámetros de actuación.

#### 1.2.4 TRATAMIENTO TERCARIO, MÉTODOS QUÍMICOS DE DEPURACIÓN Y DESINFECCIÓN.

Los métodos empleados para la desinfección se dividen en tratamientos con agentes químicos (cloro, bromo, yodo, fenoles, ozono, alcoholes, reactivos clorantes, jabones y surfactantes...), físicos (calor para degradar las partículas presentes, luz ultravioleta) medios mecánicos (tamices, desarenadores, filtros percoladores) y radiación (magnéticas, acústicas, mediante rayos gamma) [5].

El agua que sale de los reactores biológicos habrá eliminado prácticamente un 90 % de las bacterias (causantes de enfermedades como el *tifus* y *cólera*), virus (causantes de enfermedades como la *hepatitis infecciosa* y *herpes*) y demás organismos capaces de suponer un riesgo considerable para la salud humana. Quedarán huevos de nemátodos y quistes que hayan podido resistir el tratamiento biológico.

El agua procedente del reactor biológico entrará al **sedimentador secundario** encargado de decantar el agua de los fangos secundarios, recirculando parte de dichos fangos de vuelta al reactor biológico o directamente son purgados. El agua limpia volverá a pasar por un filtro para eliminar los posibles elementos gruesos que contenga, y seguirá la línea de aguas hasta los tratamientos de desinfección química, decantación y filtración finales previos a la salida del agua de la depuradora.

Estos procesos deberán haber logrado una eliminación del 99,5 % de las bacterias y virus presentes.

Comúnmente el tratamiento de desinfección más utilizado en las depuradoras ha sido siempre la adición de cloro. Sin embargo, se ha demostrado que una cantidad de cloro excesiva puede llevar a formar sustancias organocloradas, algunas de las cuales son sustancias cancerígenas. Por lo tanto, según la calidad del agua de salida se deberá calcular la cantidad óptima de cloro a adicionar.

#### 1.2.5 FORMACIÓN DE FANGOS

Las características, composición y cantidad de fangos que se obtienen en el proceso de depuración vienen definidos por el tipo de agua a tratar las cuales dictarán los tipos de microorganismos que se pueden encontrar en ellos [6]. Todo tipo de microorganismo se empezará a reproducir exponencialmente conllevando a la formación de flóculos cuya estructura vendrá determinada por las distintas especies de bacterias que encontramos en nuestro fango. Estas bacterias se alimentarán de materia orgánica presentes en estos lodos, mientras que los rotíferos, nematodos y protozoos se alimentarán de las distintas bacterias

presentes en el fango, formando un flóculo cada vez más maduro y en equilibrio que estará sujeto a las condiciones medioambientales.

Los fangos se obtienen y forman en los decantadores, tanto en el tratamiento primario como en el tratamiento secundario, donde se realizarán mezclas para homogenizar el licor y, además, se procede a la modificación de propiedades químicas como pH, temperatura y oxígeno disuelto para obtener el fango óptimo.

La **edad del flóculo** es un importante factor a tener en cuenta. Esta se determina a partir del estudio de las fases de crecimiento, madurez y decadencia.

A menor edad, menor actividad de nuestro fango a la hora de degradar la materia orgánica presente en nuestra agua a tratar. Al aumentar de edad del fango y de tamaño de los flóculos, el requerimiento de nutrientes y oxígeno se elevará y la supervivencia de nuestro fango será cada vez más difícil hasta llegar a la decadencia del mismo.

De las especies de microorganismos que viven en los fangos, las que prevalecerán serán las bacterias sobre las algas, hongos, protozoos y demás. Serán las bacterias las responsables de la formación de los flóculos, estando su naturaleza definida por distintos factores como el pH temperatura, disponibilidad de oxígeno y agentes inhibidores y presencia de compuestos tóxicos. Estos factores vienen determinados por el tipo de residuo a tratar. Asimismo, las bacterias nitrificantes autótrofas compiten entre sí por el oxígeno disponible, mientras que las bacterias heterótrofas se multiplicarán rápidamente si su población se mantiene constante mediante purgas de fango.

Existe una gran variedad de protozoos. Los menos afortunados degradan la materia orgánica sobrante de las bacterias, en cambio los protozoos que se encuentren más por encima de la cadena trófica se dedicarán a depredar bacterias, además de a otros protozoos. Por otra parte, los protozoos suelen participar en tareas de floculación de la materia orgánica suspendida. Por lo tanto, su presencia en fangos conllevará un agua con más clarificación.

Conforme los fangos van madurando empiezan aparecer otras especies de niveles tróficos superior como nematodos y rotíferos, señal de que el fango es ideal para tratamiento biológico. Siendo las bacterias los principales elementos en los fangos de depuradora, la presencia de los demás depredadores es también de significativa relevancia para la producción de aguas más clarificadas.

### 1.2.6 TRATAMIENTO Y USO DE FANGOS

En las estaciones depuradas existen numerosos tratamientos de digestión de fangos, que tienen por objetivo minimizar el residuo generado por los fangos y el impacto que estos pueden provocar sobre el medio ambiente y sobre las poblaciones que puedan verse afectados por los mismos. Por ello, a fin de valorizar estos residuos, en la actualidad se han desarrollado determinados usos a esta mezcla de materia orgánica, microorganismos y demás compuestos inorgánicos, los cuales abarcan un amplio espectro de aplicaciones.

Los principales métodos de tratamiento de los fangos serían su **digestión aerobia** (*Imagen 1.9*), **digestión anaerobia** y su **lagunaje** [6].

La digestión aerobia de la depuración de fangos biológicos tiene como objetivos básicos la producción de un material estabilizado y la reducción de la masa y volumen del fango, además de la oxidación del Nitrógeno Amoniacal en Nitratos y Nitritos. Esto se consigue mediante la utilización de microorganismos aerobios facultativos, mediante la introducción en el sistema de oxígeno y la utilización de energía para mantener determinadas condiciones en los digestores. La finalidad de este procedimiento es la degradación de la pared celular de los microorganismos. Los productos finales que se obtendrán mediante este tratamiento será agua, CO<sub>2</sub>, y elementos no degradables. Este tipo de procedimientos, se realizan en plantas de pequeño tamaño donde las cargas de materia orgánica suelen ser bajas y donde existen largos tiempos de retención con el objetivo de descomponer la mayor cantidad de material orgánico posible.



*Imagen 1.9. Digestor aerobio, donde el licor mezcla es aireado y está en movimiento.*

La **digestión aeróbica** es un procedimiento más ampliamente usado que la digestión anaeróbica, y en el que los tiempos de retención siguen siendo altos, aunque los volúmenes de fangos a tratar pueden llegar a ser mucho mayores.

Una de las principales características de este tipo de procedimiento es la estratificación, quedando por debajo el fango en el cual se le ha producido ya la digestión y por encima algas, espumas, aceites, grasas... donde tiene lugar aún el proceso de digestión. Debido a este fenómeno y con fin de evitarlo en la actualidad es frecuente el uso de agitadores por burbujeo los cuales producen una mezcla más homogénea que permite reducir los tiempos de retención suelen disminuir bastante respecto a la digestión estratificada. Después de esta etapa de digestión se suele separar el fango digerido del sobrenadante en otra cámara aparte.

En el proceso de **digestión anaerobia** (*Imagen 1.10*) se diferencian dos etapas [10]. La primera mesofílica en la que la temperatura no supera los 40 °C y la siguiente termofílica en la que no se superan los 60 °C. En las plantas con este tipo de digestores se utiliza el propio gas metano formado por la digestión como la fuente de energía para calentar el sistema. En los digestores, es conveniente que se produzca el espesamiento para evitar ciertos problemas en la digestión posterior y obtener algunas ventajas como son el menor consumo de energía, reactores de un menor volumen, mejor estabilizado del pH necesario para la digestión, etc.



*Imagen 1.10. Digestores anaerobios, con tanques herméticos y entradas y salidas de fangos y de gases.*

Los gases producidos durante estas etapas son el Metano y Dióxido de Carbono y Nitrógeno gas y en pequeñas cantidades, Hidrógeno, Oxígeno y Ácido Sulhídrico. De estos gases el que más interés suscita para su valorización es el gas metano ya que con este gas es posible la generación de energía (*Imagen 1.11*).

El metano suele estar presente en los gases de digestión en una proporción del 60-70 % en volumen. Los demás gases se obtienen en menores cantidades. Estos gases se recogen mediante tuberías las cuales deben estar acondicionadas para soportar altas presiones de oxígeno, así como deben estar diseñadas con sistemas de trampas de fuego para minimizar el riesgo de explosión.



*Imagen. 1.11. Cogeneradores de biogás utilizados para transformar el biogás en energía eléctrica.*

En este proceso anaeróbico se produce la formación de sustancias tóxicas tales como, amoniaco y sulfuros a los que puede acompañar la presencia de metales pesados. Estos elementos, si están presentes en altas concentraciones son capaces de producir efectos perjudiciales para las personas y, además, actúan como agentes inhibidores de las reacciones

biológicas de formación de metano ya que su acumulación produce una bajada de pH que afecta al proceso. El sulfuro soluble presenta un efecto tóxico a concentraciones de 200 mg/L, mientras que amonio es perjudicial en concentraciones de 1200 mg/L.

Otro posible tratamiento de lodos es el **lagunaje** (*Imagen 1.12*), donde los fangos a estabilizar son esparcidos una superficie anegada que se encuentra impermeabilizada, en lechos extensos y poco profundos donde tiene lugar la fermentación de manera natural. El oxígeno para la digestión de los lodos se obtiene mediante la aireación espontánea de los mismos por parte del oxígeno generado por las algas al realizar la fotosíntesis. Por lo tanto, son las bacterias aerobias las encargadas de la degradación de la materia orgánica. Los productos formados alimentan a las algas que se encuentran en el lagunaje y este proceso se repite constantemente. Existen distintos tipos de lagunaje el anaerobio y el facultativo.

Las ventajas más relevantes son la gran variabilidad que puede existir en la entrada de caudal en la laguna, el bajo coste que supone un sistema de tratamiento de fango de estas características, la alta capacidad que tiene este método en la eliminación de patógenos y por último el nulo coste energético que supone el lagunaje. Las desventajas más importantes son el terreno limitado que se dispone para la realización de estos procesos, la incapacidad de actuación sobre el proceso que se lleva a cabo en el digestor y, por último, la formación de elementos superficiales, además del impacto visual y los malos olores que se generan y que, a la larga, provocará que sea necesario el vaciado de la laguna y su posterior limpieza.



*Imagen. 1.12. Instalaciones utilizadas para el lagunaje.*

### **1.3 CARACTERÍSTICAS DE LA PLANTA DE TRATAMIENTO**

En la actualidad existen multitud de variantes en los sistemas de depuración de aguas residuales urbanas, pero no todos operan de igual manera [3]. Dependiendo del agua residual a tratar, la estación depuradora deberá estar diseñada en función del origen y composición de las fuentes de aporte de esta agua a tratar, ya que según la composición de la misma, el agua deberá someterse a distintos procedimientos físicos, químicos y biológicos, con el objetivo de que los parámetros de calidad de agua tras el tratamiento cumpla la normativa legal aplicable, según la cual determinados contaminantes no deben sobrepasar ciertas

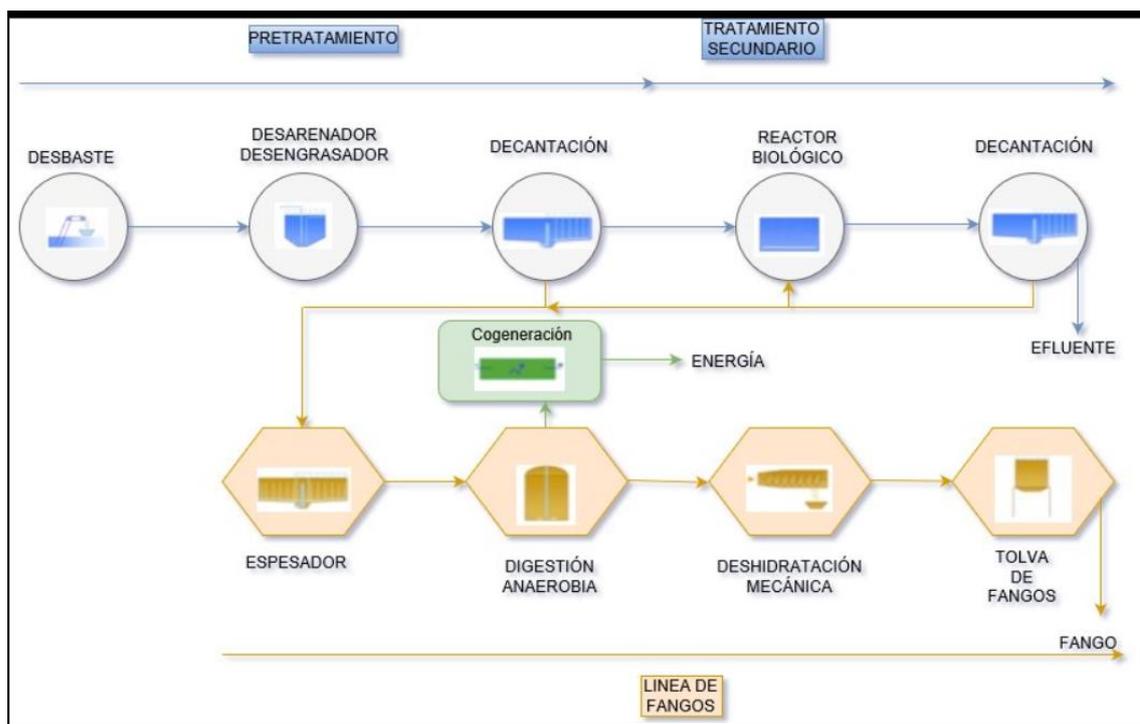
concentraciones, siendo el destino final de la misma, que en muchos casos consiste en la reutilización industrial o usos agrícolas.

En el caso del presente trabajo fin de grado, la estación de aguas urbanas (EDAR) de la cual provienen nuestras muestras objeto de estudio presenta las características que se resumen en la Tabla 1.1

Tabla.1.1. Datos de la EDAR.

Población Servida (Habitantes)	232.656
Caudal del Proyecto (m <sup>3</sup> /día)	26.640
Potencia Total Instalada (kW)	3.250
Caudal (m <sup>3</sup> /día)	32.291
Población Servida (he)	126.791
Rendimiento (%)	SS: 98 DBO <sub>5</sub> : 98 DQO: 95

El proceso de tratamiento que se aplica en esta estación de depuración se muestra en el Esquema 1.1.

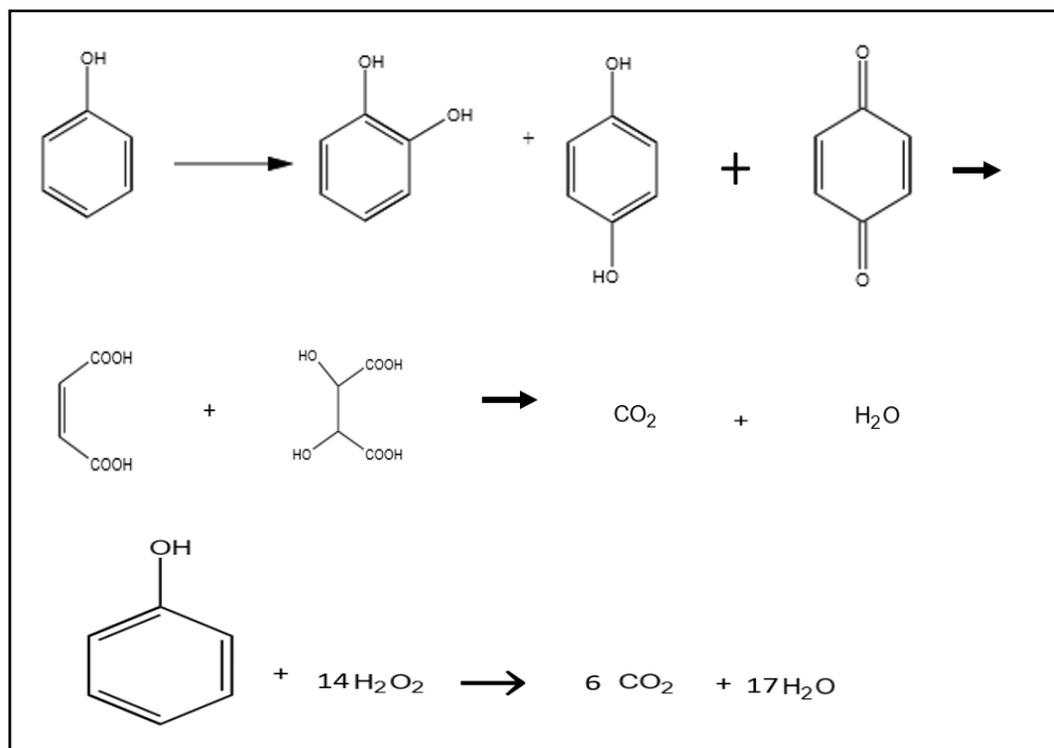


Esquema 1.1. Diagrama de bloques ilustrando el proceso de operación de la EDAR X.

#### 1.4 OXIDACIÓN EN FASE HÚMEDA.

Una de las estrategias generales para eliminar materia orgánica soluble presente en el fango consiste básicamente en su oxidación profunda (mineralización), intentando alcanzar en medio acuoso la conversión total de la materia orgánica en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y los óxidos de cualquier heteroátomo que se pudiera encontrar presente [11, 12]. De una forma simplificada se trata de llevar a cabo una reacción de combustión, pero en fase acuosa. Generalmente no se consigue la mineralización total de la materia orgánica, sino que se alcanza una mineralización parcial con evolución de  $\text{CO}_2$  y la aparición de intermedios de reacción orgánicos con mayor grado de oxidación (contenido en  $\text{O}_2$ ) que los sustratos de partida. Al final de este proceso se obtiene una mezcla líquida, que es lo que queremos valorizar y un residuo sólido que será desechado o volverá al principio del proceso para ser sometido a un tratamiento ulterior, en función de su contenido en material orgánica residual.

Un ejemplo de sustrato adecuado para ser degradado por procesos de oxidación química en vía húmeda, que ha sido elegido por la IUPAC como compuesto modelo para evaluar la eficiencia de procesos de oxidación en fase acuosa relacionados con la transformación de contaminantes aromáticos, es **el fenol** [13, 14]. La oxidación del fenol pasa por la formación de hidroquinona, catecol y benzoquinona, que son compuestos con mayor contenido en oxígeno y que evolucionan dando ácidos policarboxílicos con número de carbono menor o igual que 4 y finalmente  $\text{CO}_2$  [15]. Las ecuaciones que conducen a la mineralización de fenol se resumen en el esquema (Esquema 1.2).

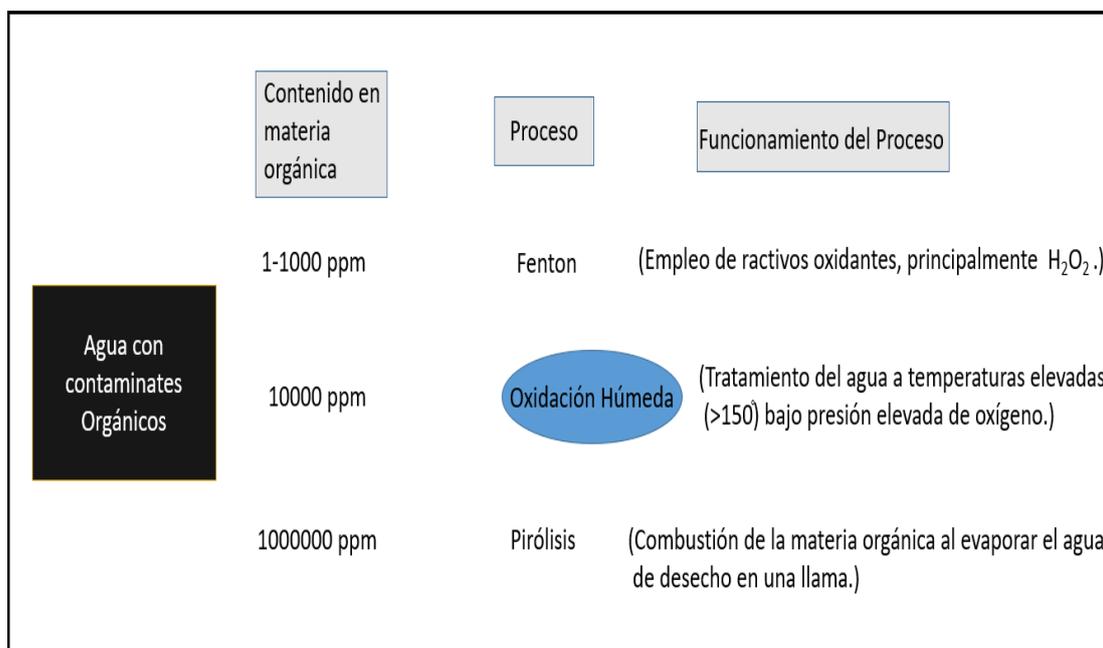


Esquema 1.2. Productos intermedios y derivados en la mineralización del fenol, así como la reacción de mineralización total de fenol promovida por oxidación de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Existen tres estrategias complementarias, que se han aplicado en el tratamiento de purificación de agua, para eliminar compuestos orgánicos [16, 17]. La elección de unas de ellas se basa principalmente en el contenido de materia orgánica presente en el agua a tratar. El

esquema 1.3 resume el criterio de elección para el empleo de uno de los tres procesos químicos posibles indicados. Estos tres procesos son: i) la reacción de **Fenton** (empleo de reactivos oxidantes como el  $H_2O_2$ ) y su variante fotoasistida (foto Fenton) [18]; ii) la **oxidación en fase húmeda**, incluyendo su versión catalítica que es el objeto de la presente memoria [19]; iii) la **pirólisis** [20, 21].

Cuando el contenido de materia orgánica es bajo, valores inferiores a 1000 ppm, es necesario recurrir a agentes oxidantes, que promuevan la mineralización tales como peróxido de hidrógeno y ozono. El esquema 1.2 muestra la estequiometría ideal para el proceso de mineralización completa de fenol a  $CO_2$  promovida por el  $H_2O_2$  [22, 23]. Como puede verse en ese esquema uno de los principales inconvenientes en la reacción de Fenton es el elevado consumo de peróxido de hidrógeno que es necesario para conseguir la mineralización completa de la materia orgánica. En muchos procedimientos industriales se usan grandes excesos de peróxido de hidrógeno respecto a la materia orgánica que puede llegar a ser de 1000 o hasta 10000 superior en masa de  $H_2O_2$  respecto al carbono. El peróxido de hidrógeno es un reactivo industrial de precio relativamente elevado y, por consiguiente, este proceso de Fenton puede tener un coste excesivo cuando la cantidad de materia orgánica supera ciertos valores (Ver esquema 1.3).



Esquema 1.3. Principales procesos de eliminación de la materia orgánica en aguas residuales por oxidación, en función del contenido de contaminantes orgánicos.

Otro proceso indicado en el esquema 1.3 es la pirólisis [34]. Este proceso se produce en un mechero, llevando a cabo la combustión de la materia orgánica directamente en el agua que la acompaña. El calor de combustión de la materia orgánica en este proceso de pirólisis mantiene la llama y de esta manera se consigue la mineralización completa de la materia orgánica, por su transformación en  $CO_2$ . Sin embargo, obviamente, para que el calor de la reacción de combustión mantenga la llama, a pesar de la presencia de agua es necesario que el contenido de materia orgánica sea lo suficientemente elevado y, por tanto, el rango de aplicación de la pirólisis es para el tratamiento de aguas residuales conteniendo concentraciones extremadamente elevadas de materia orgánica, principalmente aguas de origen industrial. También el proceso de pirólisis requiere de infraestructuras costosas y se caracteriza por

mantenimiento y coste de operación sumamente elevados, debido a la obturación frecuente de las toberas del mechero y al apagado de la llama que puede ocurrir ocasionalmente durante el proceso.

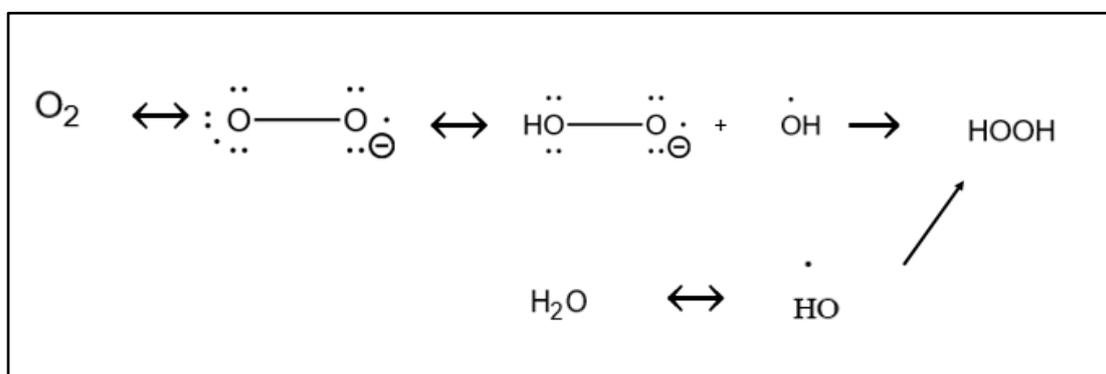
Una alternativa a la reacción de Fenton y Pirólisis consiste en la oxidación en fase húmeda (WO de sus siglas en inglés "Wet Oxidation") [11]. En este proceso el agua a tratar se somete a temperaturas elevadas (superiores a 150°C) y típicamente entorno a los 200 °C en una atmósfera de oxígeno presión (generalmente superior a 10 atm y típicamente en torno a 20 atm). Estas condiciones de operación en la oxidación húmeda tan extremas requieren de reactores a presión (autoclaves) y hacen difícil los procesos en continuo, por lo que aunque el coste en reactivos en la WO es muy pequeño, el coste en infraestructura, construcción del reactor, sistema de bombas y presurización, empleo de aceros resistentes a la corrosión, etc. es muy elevado, así como el coste de operación que requiere un consumo de energía alto para alcanzar las temperaturas necesarias.

El mecanismo de oxidación que ocurre en el proceso de WO es muy complicado e implica varios tipos de especies reactivas de oxígeno, siendo el **radical hidroxilo** ( $\cdot\text{OH}$ ) la especie de mayor reactividad [24]. La generación de este radical hidroxilo requiere la oxidación del agua en las condiciones de reacción o la reducción al estado -1 del oxígeno molecular (Esquema 1.4). Aunque los detalles de cómo se forma esta especie no son todavía bien conocidos, debido a la gran diversidad de compuestos orgánicos que puede contener el agua, está claro que requiere procesos de transferencia electrónica (RedOx) que tal como indica el esquema 1.4 puede implicar tanto el agua como al oxígeno. Otras especies reactivas del oxígeno que seguramente participan en menor o mayor grado son el superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) el radical hidroperoxilo ( $\text{HOO}\cdot$ ) y otro tipo de peróxidos [25]. El Esquema 1.4 resume las especies reactivas de oxígeno que pueden generarse en diferentes proporciones en el proceso WO, así como posibles procesos RedOx que conducen a ellos.

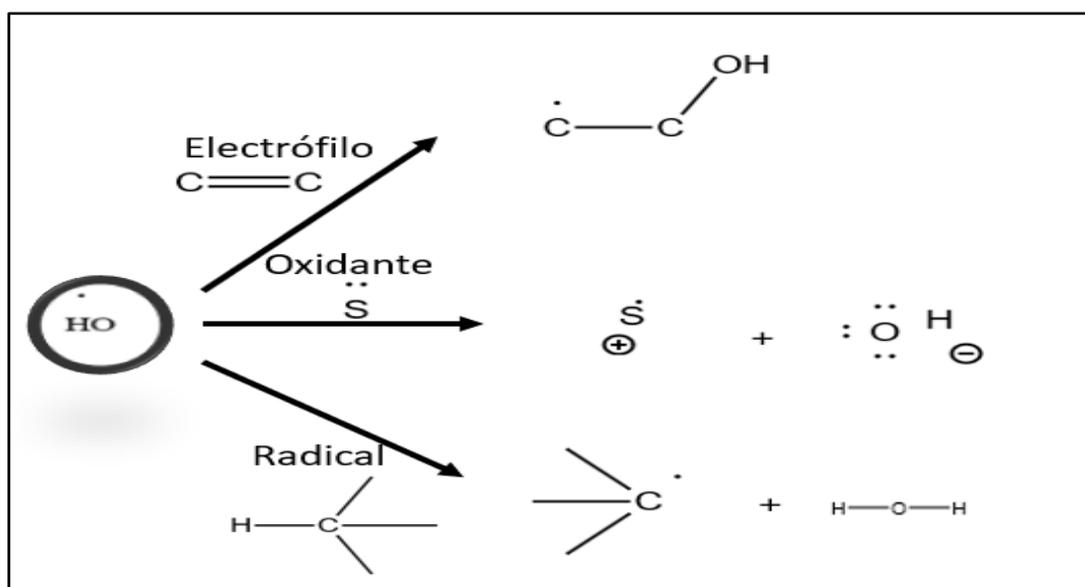
Estas especies reactivas de oxígeno y particularmente la especie más agresiva ( $\cdot\text{OH}$ ) puede reaccionar con la materia orgánica al menos de tres formas diferentes, iniciando generalmente mecanismos en cadena, donde un solo evento de iniciación da lugar a la formación de multitud de moléculas de producto mediante la repetición de **ciclos de propagación** [26]. En estos ciclos de propagación la especie que inicia el ataque se consume en una etapa, pero se vuelve a formar los siguientes. Los Esquemas 1.5 y 1.6 resumen las formas de ataque de radical hidroxilo (y otras especies reactivas de oxígeno) y los mecanismos de cadena que origina, indicándose la etapa de iniciación, propagación y terminación. Como se ha mencionado anteriormente, de todas las especies reactivas de oxígeno que pueden formarse la especie más agresiva es el radical hidroxilo puesto que es la especie más electrofílica, más oxidante y que forma el enlace O-H de mayor fortaleza [27, 28]. De hecho, después del átomo de flúor, el radical hidroxilo es la especie más reactiva que puede existir en agua y es capaz de atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos. Otras especies reactivas del oxígeno como el anión superóxido, poseen potenciales RedOx inferior o forman enlaces O-H más débiles lo que explica su menor reactividad y su mayor selectividad [29].

La WO ha sido usada en el tratamiento de aguas y más específicamente en el tratamiento de fangos para la reducción de la materia orgánica y su descontaminación [30]. Estos procesos de WO conducen, además de la formación de  $\text{CO}_2$  a la generación de ácidos carboxílicos de pocos átomos de carbono, los cuales pueden estar hidroxilados o polihidroxilados (ver Esquema 1.3 para el caso del fenol con la reacción de Fenton).

La presencia de catalizadores puede alterar la proporción de los diferentes intermedios de reacción y de las velocidades de las diferentes etapas. Así mientras la WO es proceso altamente no selectivo que conduce a mezclas complejas de estos ácidos que son difíciles o imposibles de separar, la presencia de catalizadores podría favorecer la presencia de alguno de estos productos y, por consiguiente, podría hacer que los procesos catalíticos WO (CWO de las siglas en inglés “Catalytic Wet Oxidation”) fueran más selectivos [19, 31]. La CWO puede, en principio, servir para la transformación de fangos en una mezcla de ácidos carboxílicos no excesivamente compleja, o al menos más simple de purificar y, de esta manera, se podría imaginar que los fangos y lodos generados en el proceso de tratamiento de aguas urbanas podrían ser la materia prima para un proceso industrial de generación de estos ácidos policarboxílicos. El punto clave es, por tanto, el desarrollo de un catalizador que convierta la WO de un proceso no selectivo, que simplemente sirve para mineralizar la materia orgánica, en un **proceso CWO selectivo** y donde se consigue idealmente la formación de un producto o la formación de mezclas no excesivamente complejas.

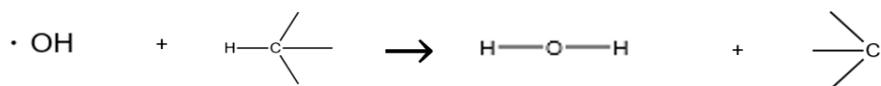


Esquema 1.4. Posibles especies reactivas de oxígeno que se generan mediante procesos RedOx acoplados con protonación.

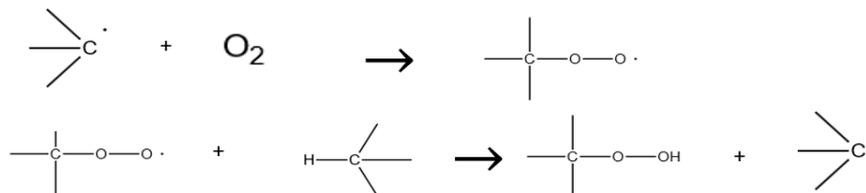


Esquema 1.5. Reactividad del radical hidroxilo (-OH) como electrófilo, agente oxidante e iniciador de radicales.

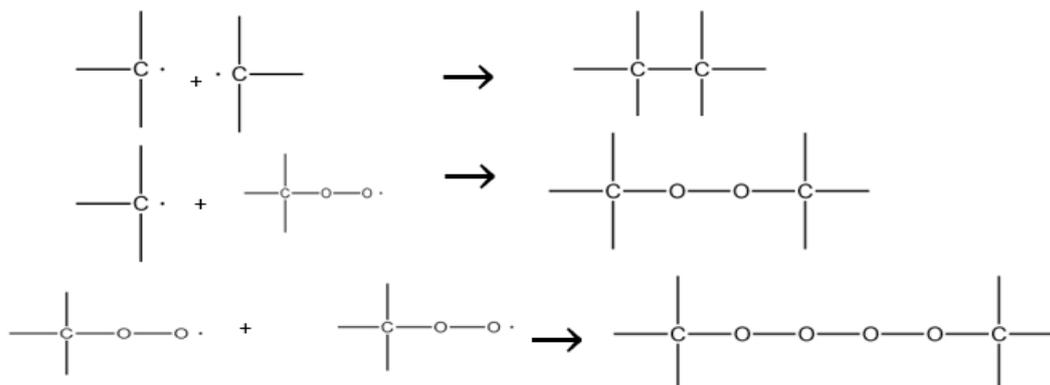
- A) Iniciación: Generación del primer radical ( a partir de  $\cdot\text{OH}$ ):



- Propagación



- Terminación



Esquema 1.6. Mecanismo general de "auto-oxidación" de compuestos orgánicos en cadena, donde la etapa de iniciación es promovida por el radical hidroxilo.

En este contexto el grupo de investigación en el que se ha desarrollado el proyecto ha estudiado recientemente unos catalizadores para la CWO que permiten la conversión del ácido levulínico en otros ácidos carboxílicos y la glucosa en mezcla de ácidos carboxílicos de forma selectiva [32]. En estas transformaciones se ha visto que el catalizador promueve una etapa clave donde, además de oxidaciones, pueden tener lugar igualmente la desoxigenación de un sustrato. Al abrir esta posibilidad de reacción consistente en la desoxigenación, el catalizador permite el acceso a productos en la CWO que no se observan en la versión no catalítica WO para estos mismos sustratos.

A la vista de los resultados anteriores el presente proyecto pretende abrir una nueva línea donde lodos y fangos provenientes de depuración de aguas urbanas sean tratados en condiciones WO y CWO, a fin de determinar la distribución de productos que resultan en fase líquida y en particular, si es posible dirigir la selectividad hacia algunos de ellos de manera que el proceso pudiera tener **interés comercial** como forma de valorización de los residuos de depuración.

Teniendo en cuenta el estado del arte se espera que la WO de fangos de lugar a la formación de ácidos carboxílicos y policarboxílicos con un número de carbonos inferior o igual a cuatro y con diferentes contenidos en grupos hidroxilo y funciones oxigenadas, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico, ácido glioxálico, ácido propanoico, ácidos hidroxipropanoico, ácidos glicéricos, ácido tartárico, etc. [32]. El empleo de catalizadores podría hacer que en esta mezcla de ácidos prevaleciera algunos de ellos y que, por tanto, el proceso pudiera tener interés para la preparación y obtención industrial de algunos de estos ácidos orgánicos a partir de fangos de depuración.

En precedentes relacionados describiendo al WO de lodos de depuración en la ciudad francesa de **Toulouse** se llegó a conseguir la formación de ácido acético como producto principal, aunque el rendimiento no fue reportado y el objetivo a conseguir era principalmente la eliminación de materia orgánica, sin considerar el interés en la formación de ácidos carboxílicos [11, 33].

Como se ha indicado anteriormente los siguientes apartados de la presente memoria se van a centrar exclusivamente en los procesos WO y CWO para el tratamiento de fangos provenientes de depuradoras, con el objeto de **iniciar una nueva línea de investigación** que pudiera servir para rentabilizar las enormes cantidades de fangos que se producen en procesos de depuración de aguas urbanas al considerar éstos no como desechos, sino como materias primas de partida de un proceso químico. Actualmente estos fangos primarios son tratados industrialmente en biodigestores para la obtención de biogás que puede ser utilizado como combustible [35]. Sin embargo, el valor añadido de los compuestos químicos que se pueden obtener por oxidación húmeda sería muy superior al del valor actual del biogás que es de valor bajo. Además, el proceso químico tendría ventaja sobre el biológico de no requerir microorganismos, con las consiguientes ventajas de diseño de reactor y de operación, además de una mayor productividad para un determinado volumen de reactor ya que dependiendo de las condiciones de reacción, la velocidad del proceso químico podría ser muy superior al del biológico.

### *1.5 PRODUCTOS DE LA OXIDACIÓN HÚMEDA Y SU INTERÉS EN LA INDUSTRIA QUÍMICA.*

La oxidación por vía húmeda de la materia orgánica da lugar principalmente a ácidos carboxílicos y policarboxílicos de cadena corta de cuatro átomos de carbono o inferior. Esto es debido a que estos ácidos carboxílicos son relativamente estables en las condiciones de oxidación por vía húmeda, sobre todo, comparados con otros compuestos orgánicos y, por ello, van acumulándose a medida que la oxidación avanza, requiriéndose tiempos largos para alcanzar una mineralización más completa de estos ácidos.

En general, la materia orgánica natural se puede dividir en tres grandes tipos: polisacáridos, grasas y proteínas. De entre estos compuestos, los más abundantes son los polisacáridos, cuya estructura corresponde a la de un polímero formado por condensación de enlaces glicosídicos entre unidades de monosacáridos. Los monómeros más abundantes de este polímero son los monosacáridos de 6 y 5 átomos de carbono, siendo la **glucosa** el monosacárido más abundante en la Naturaleza.

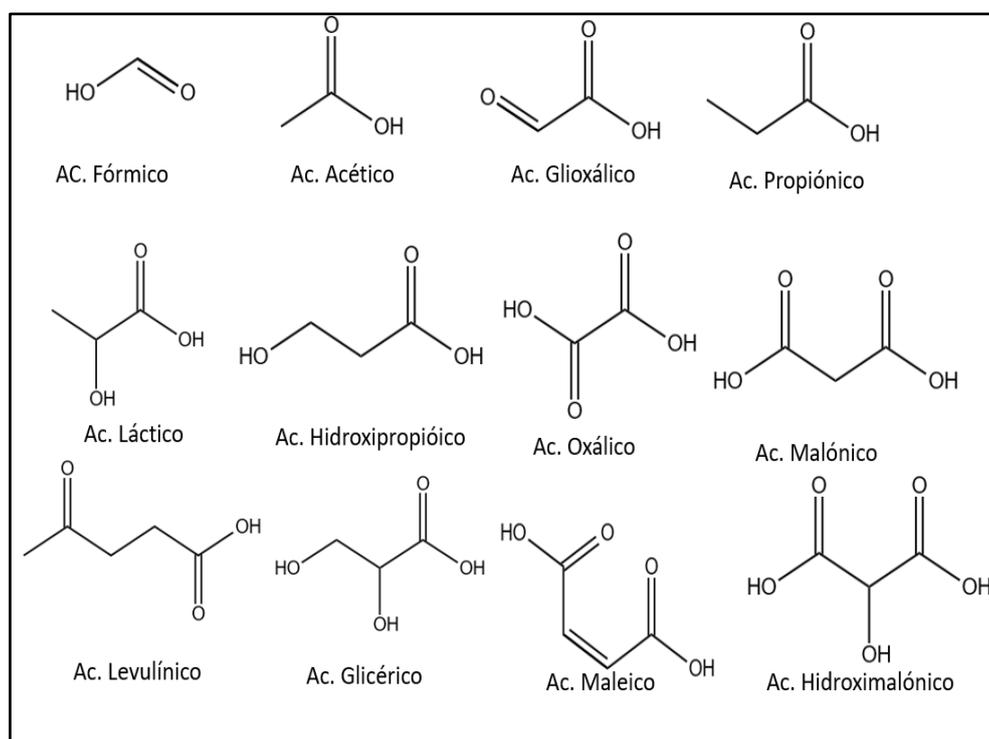
La polimerización de la glucosa da lugar entre otros tipos de compuestos a celulosa, hemicelulosa y almidón. Además, la glucosa forma enlaces glicosídicos con gran número de otros

compuestos naturales con diferentes funciones bioquímicas facilitando su solubilidad en agua y permitiendo el funcionamiento de estos compuestos como antioxidantes u otras funciones biológicas.

La glucosa y sus polisacáridos derivados constituyen un porcentaje muy importante, en torno al **50 %, de la materia orgánica** presente en lodos y fangos de depuradoras y, por tanto, es de interés el establecer el comportamiento de estas hexosas en las condiciones de oxidación húmeda.

Se ha descrito que la oxidación húmeda de la glucosa da lugar a una mezcla compleja de ácidos carboxílicos entre los que se encuentra el ácido acético como componente principal acompañado de ácido glioxálico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido glicérico, ácido malónico, ácido levulínico, etc. [32].

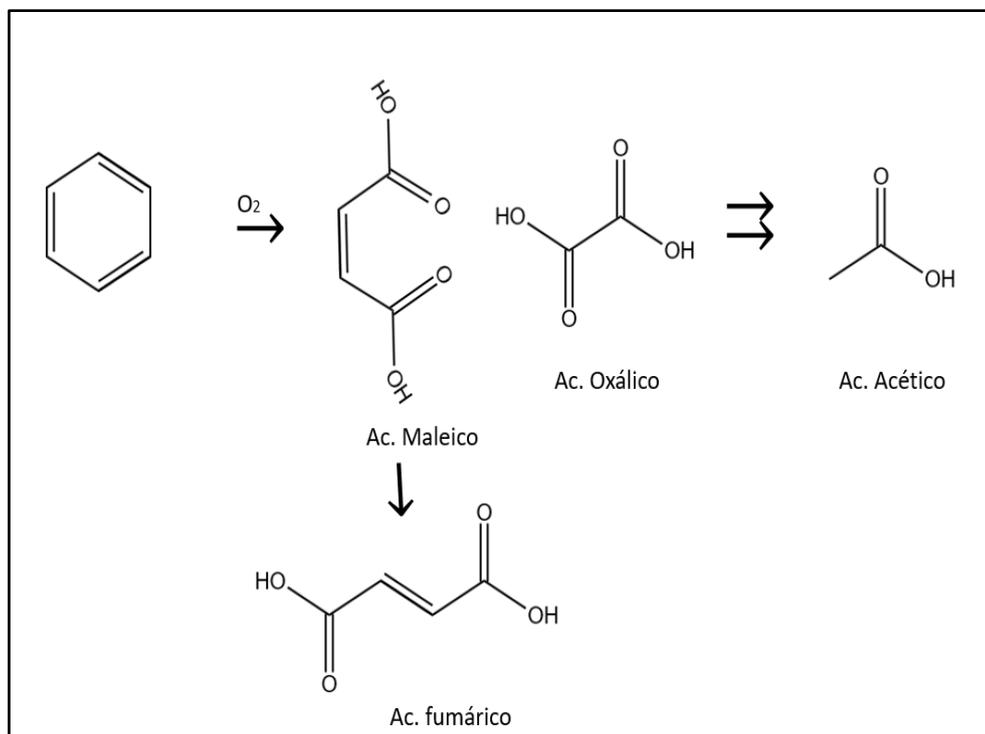
El esquema 1.7 muestra la estructura de estos ácidos carboxílicos de cadena corta.



*Esquema 1.7. Estructura química de algunos ácidos carboxílicos detectados en la oxidación por vía húmeda de la glucosa y celulosa.*

Los compuestos aromáticos polihidroxílicos, que también forman parte de la materia orgánica presente en lodos, sufren igualmente una descomposición profunda originando una mezcla compleja de ácidos de cadena corta cuando se somete a reacciones de oxidación húmeda [36]. Se ha propuesto que la reacción empieza por una oxidación degradativa del anillo bencénico para dar lugar a ácidos dicarboxílicos de cuatro, tres y dos carbonos particularmente el ácido oxálico y el ácido maleico. Estos diácidos son extremadamente resistentes a las condiciones de reacción de la oxidación húmeda y suelen encontrarse en mayor o menor proporción en las mezclas a tiempos finales de reacción. Además, mediante procesos no bien conocidos de transposición y reordenamiento, se forman igualmente cantidades de ácido acético.

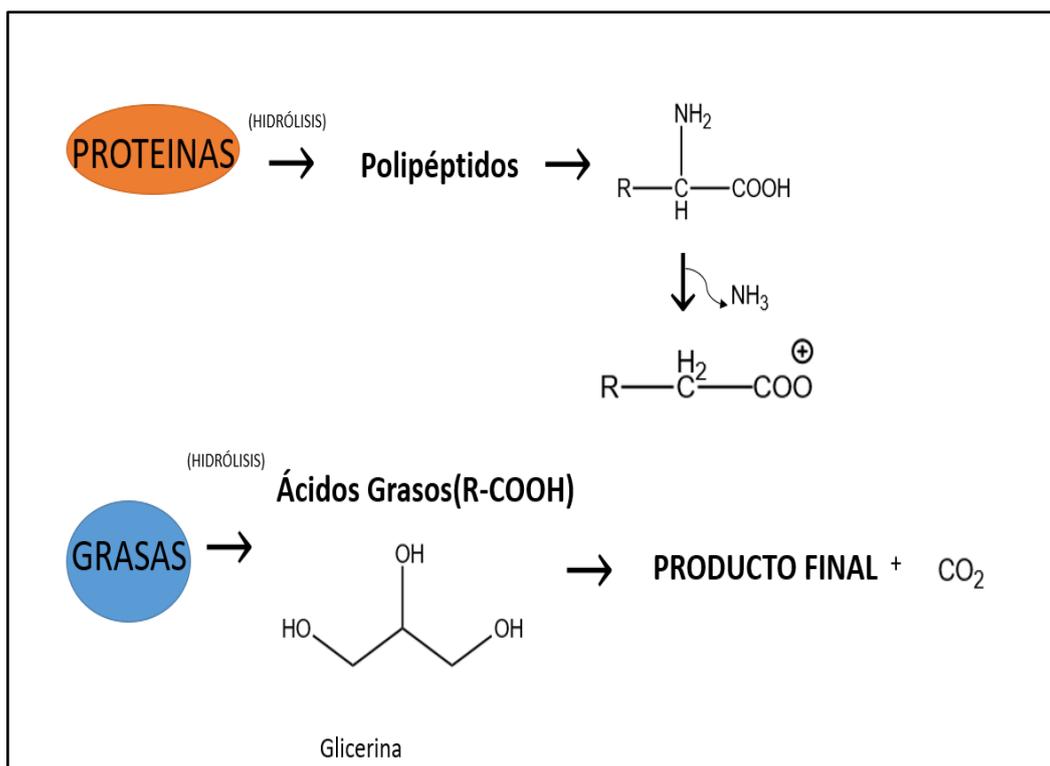
El esquema 1.8. muestra el mecanismo de ruptura del anillo bencénico y la formación de los diácidos mencionados. La presencia de sustituyentes en el anillo aromático conduciría a la modificación correspondiente de los ácidos formados siguiendo el mismo modelo de ruptura del anillo en dos fragmentos de cuatro y dos carbonos, respectivamente.



Esquema 1.8. Distribución de productos en la degradación oxidativa de compuestos aromáticos.

Las proteínas sufren también degradación en las condiciones de oxidación húmeda [37]. Los enlaces peptídicos sufren hidrólisis dando lugar a la despolimerización de las proteínas y la formación de restos peptídicos de menor tamaño, viniendo a resultar, de nuevo, mezclas complejas donde los aminoácidos constituyentes pueden estar presentes en bajas proporciones. Estos aminoácidos reaccionan fácilmente sufriendo procesos de condensación y desaminación que conducen a la evolución de amoníaco en el medio de reacción con el consiguiente cambio de pH del medio que puede favorecer las reacciones de hidrólisis.

Las grasas, principalmente debido a su cadena hidrocarbonada sin grupos funcionales, son más difíciles de descomponer en las condiciones de oxidación húmeda y, tras sufrir hidrólisis, dan lugar a glicerina y ácidos grasos. La presencia de estos últimos puede ser detectable en las mezclas finales de la oxidación húmeda. El Esquema 1.9 ilustra rutas de hidrólisis y descomposición que pueden sufrir las proteínas y las grasas.



Esquema 1.9. Procesos generales de descomposición química de proteínas y grasas por vía húmeda.

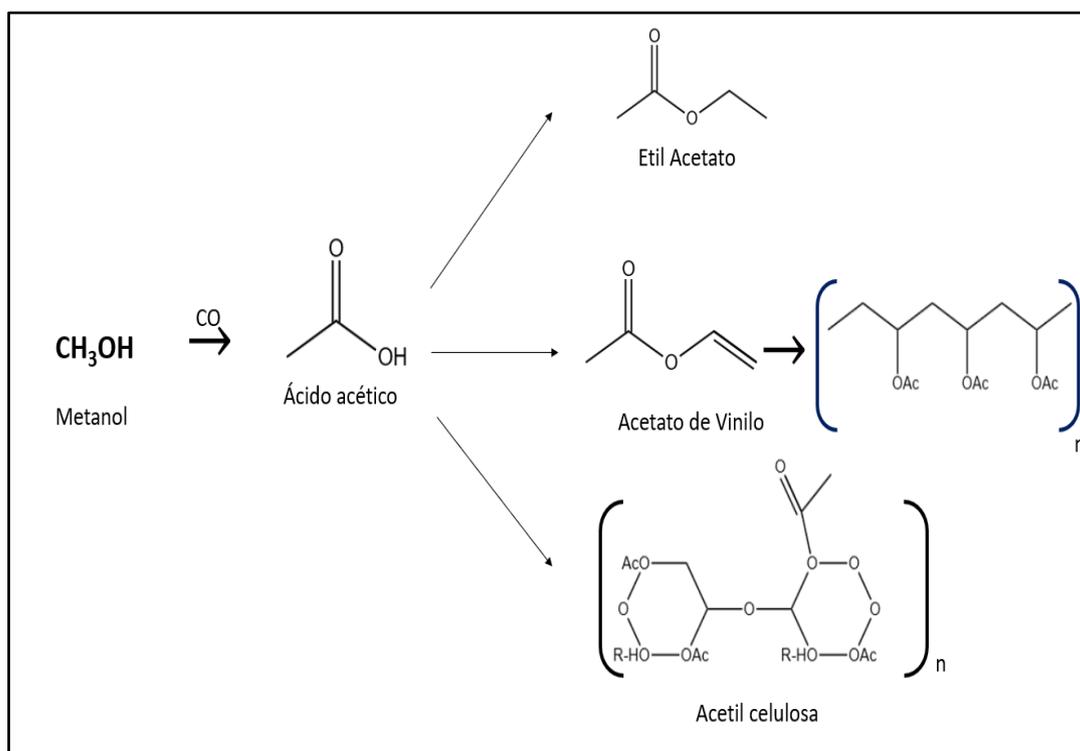
De lo anteriormente expuesto se puede concluir que la oxidación por vía húmeda de la materia orgánica indefinida presente en lodos cabe esperar que dé lugar a **mezclas complejas de ácidos carboxílicos**. Alguno de estos ácidos se puede encontrar en proporciones más elevadas, pero, en general, las mezclas son difíciles de separar.

Por ello, el presente proyecto persigue explorar la posibilidad de modificar las rutas de degradación que operan en la oxidación por vía húmeda mediante la presencia de catalizadores que favorezcan ciertos procesos de degradación y de, esta manera, tal vez, se aumente la selectividad en la oxidación por la vía húmeda hacia alguno de los ácidos carboxílicos formados en el proceso. De entre estos ácidos, el que se produce actualmente en mayor escala es el ácido acético. Consiguiendo selectividad en el proceso, sería posible mediante la WO desarrollar un proceso industrial donde utilizando lodo de material de partida se conseguirían productos químicos de alto valor añadido.

El ácido acético se obtiene actualmente por la reacción de carbonilación del metanol (Esquema 1.10) [38]. El ácido acético se utiliza a nivel industrial como disolvente de algunos procesos petroquímicos, como la oxidación del tolueno y xileno, siendo otros usos la formación de acetato de etilo que se emplea como disolvente en la industria de pegamentos para materiales plásticos, cauchos y pinturas [39]. Además del acetato de etilo un porcentaje importante de ácido acético se consume en el acetato de vinilo. El acetato de vinilo es el precursor de su correspondiente homopolímero, poli(vinil acetato) que es un material plástico, impermeable que se consume en elevadas cantidades [39]. Además, la hidrólisis controlada del poli(vinil acetato), da lugar a alcoholes polivinílicos con diferente grado de acetilación residual y que se utilizan ampliamente en la industria farmacéutica para aumentar la viscosidad de medios acuosos y vehiculizar principios activos. El alcohol polivinílico es el principal polímero sintético soluble en agua. Por ello también tiene la aplicación en la industria de pinturas a base de agua, así como la formación de emulsiones acuosas.

El ácido acético también es consumido en la formación de otros tipos acetatos, siendo la acetilcelulosa uno de los principales compuestos derivados.

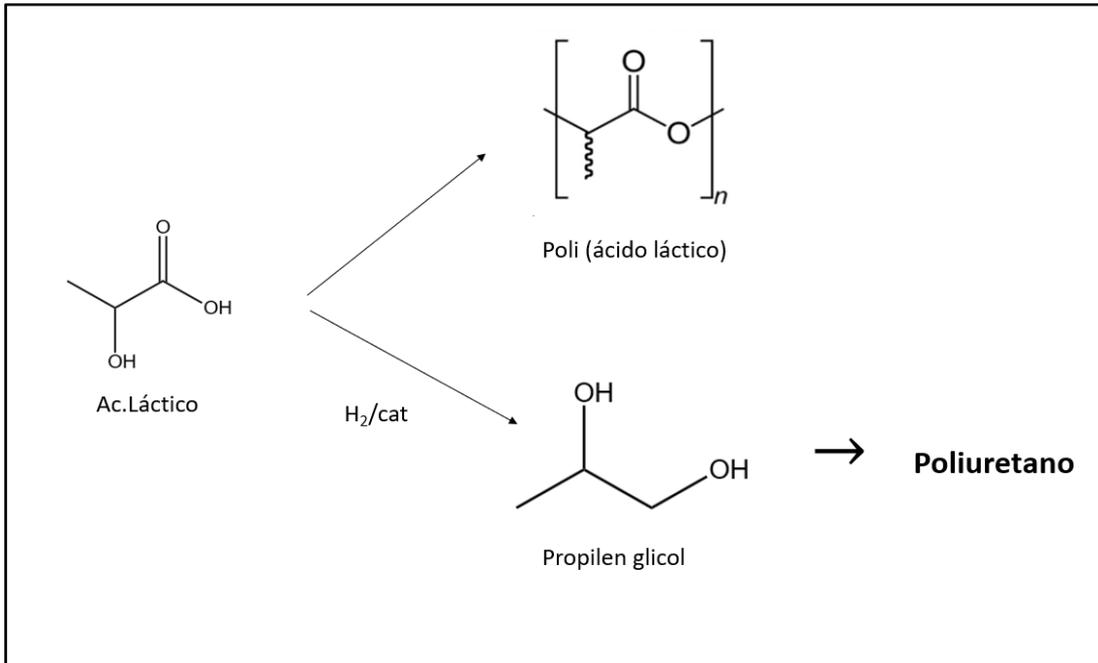
Debido a estos usos y a su elevado consumo es de interés establecer si el proceso de oxidación por vía húmeda de fangos y lodos provenientes de depuradoras de aguas residuales urbanas puede contribuir a proveer a la industria química de este ácido.



Esquema 1.10. Principal proceso de preparación del ácido acético a partir del metanol y algunos de sus derivados de mayor consumo.

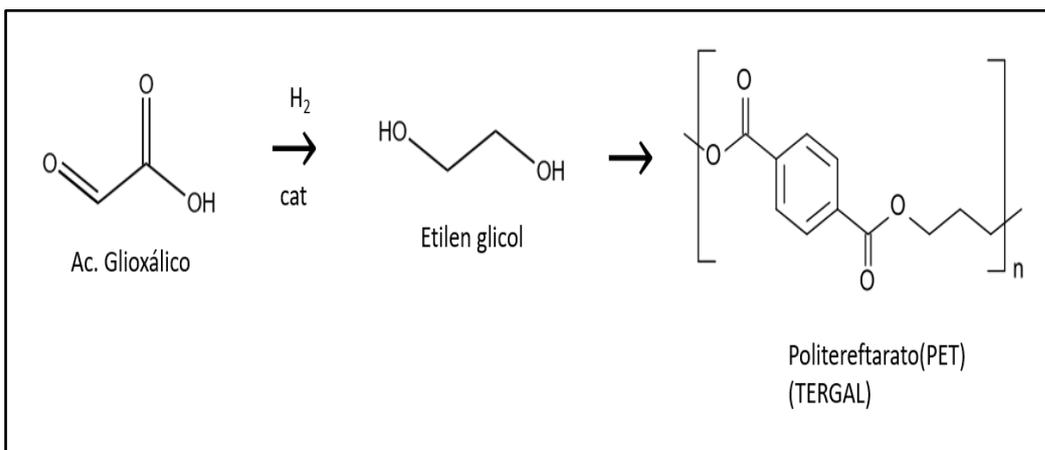
Otros ácidos carboxílicos tienen también interés industrial y algunos de ellos están ganando importancia como productos primarios de la industria química debido a que se forman en procesos de transformación de la biomasa, principalmente en la hidrólisis de la glucosa y la reacción de retroaldol. Entre estos ácidos destaca el ácido glioxálico, cuya hidrogenación da lugar al **etilenglicol**, que es uno de los monómeros de polímeros de gran importancia como politereftalatos y fibras como el tergal entre otras.

Otro ácido orgánico de importancia creciente es el ácido láctico. Este ácido ha sido descrito por Dupont como el monómero para **polilactatos** que son fibras biodegradables no dañinas para el medio ambiente y que se puede obtener de la biomasa. Además, la hidrogenación del ácido láctico daría lugar al propilenglicol que es uno de los constituyentes de los poliuretanos, que es otro tipo de polímero tecnológico de amplio consumo en la industria del automóvil y que sirve, dependiendo del grado de rigidez, para la preparación de gran diversidad de componentes que van desde asientos, hasta salpicaderos y otros elementos en la carrocería de los vehículos. El Esquema (1.11) ilustra posibles usos de estos  $\alpha$ -hidroxiácidos.



Esquema 1.11 Polímeros derivados del ácido láctico. El poli(ácido láctico) es un poliéster biodegradable y los poliuretanos se usan ampliamente en la industria del automóvil.

De los comentarios anteriores cabe concluir que la oxidación por vía húmeda podría ser un proceso adecuado, no sólo para el tratamiento y descontaminación de fangos y lodos generados en los procesos de purificación de aguas residuales urbanas, sino que, además, de descontaminar el fango, los procesos de oxidación por vía húmeda podrían servir para la obtención de ácidos carboxílicos de un número pequeño de átomos de carbono que son de interés en la industria química. En la parte siguiente de la memoria se describirán los resultados obtenidos para la reacción por vía húmeda de un tipo de fango secundario de la depuración de aguas urbanas. Antes de la presentación de los resultados se describirá el procedimiento de análisis de las mezclas de reacción y el método de reacción.



Esquema 1.12. Principal producto derivado del ácido gioxálico.

## 1.6 ANALISIS QUÍMICO DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN.

Las técnicas cromatográficas son las más adecuadas para la determinación de la composición y las proporciones de los componentes en mezclas complejas [40]. De entre ellas la cromatografía de gases es la más adecuada para el análisis de mezclas volátiles, mientras que la cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC de sus siglas en inglés “*high performance liquid chromatography*”) es más adecuada para muestra no volátiles.

Se ha descrito en la literatura cuales son las formas de análisis más convenientes para ácidos policarboxílicos hidroxilados y ninguna de las dos técnicas, CG o HPLC, es en principio muy adecuada para el análisis de estos tipos de muestras [41]. Ello se debe a que el análisis de medios acuosos requiere en de CG columnas especiales que sean polares de tipo Carbowax, a base de aceites de polietilenglicoles, y que no son las más habituales, ni las que presentan mejor resolución en CG. Por otra parte, los ácidos di- y policarboxílicos no pueden ser frecuentemente analizados por CG debido a su **baja volatilidad** y a su **alta interacción** con la fase estacionaria.

Por otra parte, esta mezcla de ácidos policarboxílicos tampoco es susceptible de ser analizada por equipos de HPLC de rutina debido a su alta interacción con la fase estacionaria y a la falta de absorción de luz ultravioleta, lo que determina que no se puedan usar detectores de serie de diodos (“*diode array*”) que son las habituales en HPLC. Una alternativa consiste en el empleo de HPLC de fase reversa, donde la fase estacionaria es apolar y que permiten el uso de agua, ácido acético y alcoholes como eluyente. Por otra parte, los detectores a emplear deben ser de índice de refracción puesto que no pueden aplicarse otros detectores de uso más común.

Una forma descrita en la bibliografía de análisis de este tipo de mezclas de ácidos orgánicos consiste en la derivatización de la mezcla, para la obtención de **derivados sililados** y su posterior análisis por CG con detecto de ionización por llama (FID) [42, 43]. Este es el procedimiento que ha sido empleado en el presente proyecto.

La principal causa estructural por la cual los ácidos policarboxílicos no son volátiles es por la presencia en la molécula de varios grupos hidroxilo. Estos grupos hidroxilo pueden ser ácidos ó establecen fuertes interacciones por puentes de hidrógeno con el disolvente (agua) y entre ellos. Es la presencia de este tipo de grupo funcional lo que determina que el punto de ebullición de estos compuestos sea elevado y su presión de vapor sea baja e inadecuada para CG.

Dado que los grupos hidroxilo presentan una elevada reactividad química, una forma de evitar este problema consiste en transformar los grupos hidroxilo en otro grupo funcional (reacción de derivatización) [44]. Las características que debe cumplir esta reacción de derivatización para que sea de amplio uso son que sea la reacción general para cualquier grupo hidroxilo, que sea una reacción completa capaz de transformar en condiciones suaves todo el compuesto, lo que implica que todo el sustrato se transformará en derivado con lo cual se respetarían otros grupos funcionales. Además, los productos que se obtengan de la derivatización deben ser fáciles de analizar.

Como se viene indicando en la memoria se espera que la mezcla resultante en la oxidación por vía húmeda contenga grupos carboxílicos y grupos hidroxilos del alcohol. Ambos tipos de grupos carboxílicos reaccionan con compuestos de silicio del tipo alcoxilano para dar lugar a **trimetil silil éteres** que son compuestos sumamente **volátiles** y **fáciles de analizar** [45].

La identificación de los ácidos carboxílicos se llevó a cabo en algunos de los casos comparando los tiempos de retención en CG de los derivados sililados con muestras auténticas disponibles comercialmente. Para aquellos otros compuestos que no se pudieron conseguir comercialmente, la estructura propuesta se basó en la caracterización por espectrometría de masas (EM) acoplada al CG de los picos cromatográficos. El equipo CG-EM posee una base de datos con más de 20,000 compuestos que incluye gran número de derivados sililados y el programa proporciona el grado de coincidencia del espectro de masas experimental con el disponible en la librería del programa.

A continuación, las Figuras S1-S8 en el material suplementario proporcionado en el Anexo 1 presentan los EM para los ácidos más abundantes identificados en la WO de los fangos.

## 2 OBJETIVOS

El objetivo general del presente TFG es explorar una nueva línea de valorización de fangos secundarios procedentes de depuradoras de aguas residuales urbanas, mediante su empleo como materia de partida en la producción de productos químicos, ácidos carboxílicos de cadena corta. Esta transformación requiere de condiciones experimentales simples para ser viable y por esto se ha elegido aplicar las condiciones de la oxidación en vía húmeda, **en ausencia y presencia de tricloruro de rutenio** como catalizador.

Específicamente el trabajo experimental requerirá del desarrollo de los siguientes pasos u objetivos parciales:

1. **Poner a punto las técnicas experimentales para el análisis cromatográfico de mezclas complejas de ácidos carboxílicos mediante reacción de derivatización por sililación.**
2. **Establecimiento de los factores de respuesta de algunos de los ácidos carboxílicos comercialmente disponibles que puedan ser productos en la oxidación por vía húmeda.**
3. **Puesta a punto del reactor a presión para llevar a cabo la oxidación por vía húmeda.**
4. **Determinación de la composición de la mezcla de reacción en ausencia de cualquier aditivo.**
5. **Determinación de la composición de la mezcla de reacción en presencia de cantidades catalíticas de tricloruro de rutenio.**
6. **Evaluación de la posible influencia que la presencia de tricloruro de rutenio pueda ejercer en el proceso de oxidación por vía húmeda.**

El cumplimiento de los objetivos propuestos serviría para abrir una línea de investigación y desarrollo encaminada a la búsqueda de las condiciones óptimas de operación y de la naturaleza del catalizador que pudiera, eventualmente, llegar a producir mezclas de valor a partir de los lodos de depuradoras de aguas residuales urbanas.

### 3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LA OXIDACIÓN EN VIA HÚMEDA.

El proceso experimental se realizó íntegro en las instalaciones del Instituto de Tecnología Química CSIC-UPV (ITQ) , centro de alto prestigio en el campo de la investigación química en nuestro país que es un centro Severo Ochoa. Este centro está considerado como uno de los institutos mundialmente más relevantes en lo que a catálisis se refiere.

La secuencia de etapas que se siguieron en el laboratorio viene marcadas por los objetivos descritos y serían las siguientes:

- 1- Secado del fango.
- 2- Oxidación húmeda en el autoclave.
- 3- Separación de los productos de la oxidación húmeda
- 4- Sililación de los ácidos carboxílicos formados.
- 5-Análisis por Cromatografía de Gases (CG –FID)
- 6-Análisis por Cromatografía de Gases- Espectrometría de Masas (CG-EM)

La descripción pormenorizada de las distintas etapas, junto con los materiales y equipos usados en cada una de ellas se describen a continuación.

#### **1-Secado del fango.**

La reacción de oxidación por vía húmeda (WO) se llevó a cabo con fangos que corresponden al proceso de tratamiento secundario y que procedían del EDAR cuyas características se han descrito en la Introducción. El contenido de materia orgánica de estos fangos secos está en torno al 25 %. La primera etapa es secarlo para tener una referencia en peso seco.

#### Aparatos y reactivos.

--Estufa de secado

Muestra de fango de tratamiento secundario proporcionado por el EDAR.

-Tricloruro de rutenio  $\text{RuCl}_3$  (Sigma-Aldrich)

#### Procedimiento

Se tomó la muestra (Imagen 3.1) (aprox 500 g) y se secó en la estufa a  $60^\circ\text{C}$  durante la noche, obteniéndose un residuo seco. A continuación se tomaban muestras de 2.00 g de este residuo seco se suspendían en 2 mL de agua MQ. Se hicieron ensayos sin añadir catalizado y con adiciones de 60 mg y 100mg.

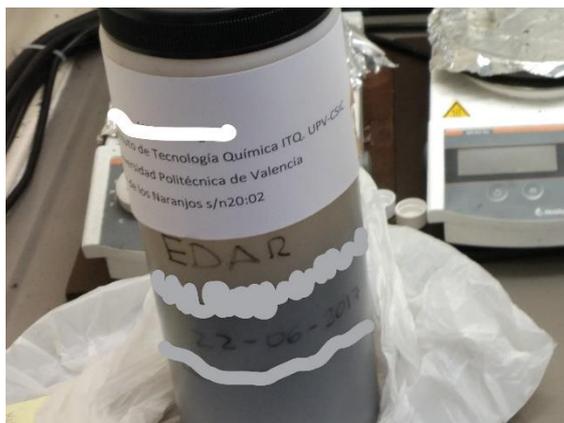


Imagen 3.1. Fangos utilizados en el estudio procedentes del tratamiento secundario de una EDAR x.

## 2. Oxidación Húmeda en el autoclave.

Etapa clave del proyecto. Consistió en la degradación oxidativa de materia orgánica producida por el oxígeno a alta presión y temperatura.

### Aparatos y reactivos

- Autoclave ( autoclave cuyo cuerpo es de acero con cierre hermético tornillos, recipiente de teflón (10 mL), termopar para medir temperatura y manómetro para medir la presión, sistema automático de calefacción).
- Placa calefactora
- Imán.
- Botella de oxígeno comprimido
- Fango seco.
- Agua mQ

### Procedimiento

La suspensión de fango se introdujo en una **autoclave de acero** dentro de un recipiente de 10 mL de capacidad, cuyo interior es de teflón donde se lleva a cabo la oxidación

Tras la carga del autoclave (*Imágenes 3.2 y 3.3*), éste se cerró herméticamente mediante una serie de ocho tornillos Allen en disposición circular que mantienen la tapa del autoclave unida herméticamente al cuerpo del mismo, evitando fugas. Esta tapa está mecanizada con dos entradas, a una de las cuales se le acopla un manómetro que permite medir continuamente la presión en el interior del reactor. La otra entrada se cierra con una válvula para soportar la

presión a la que se va a someter el sistema y que hace posible en caso necesario la toma de muestras, durante el curso de la reacción con alteración mínima de la presión.

En el presente estudio esta válvula toma muestras no fue utilizada ya que la fase vapor

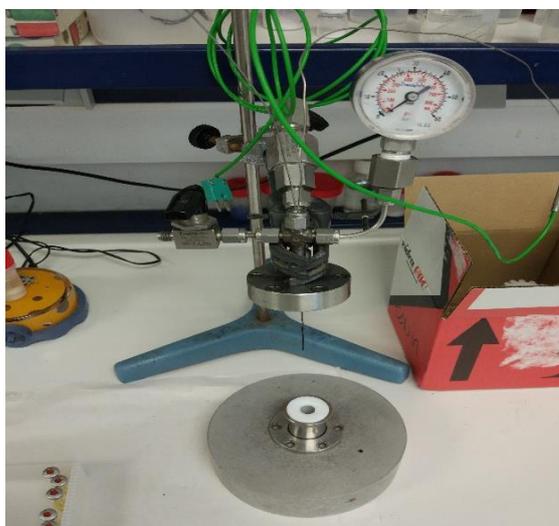


Imagen 3.2. Fotografía del autoclave abierto.



Imagen 3.3 Fotografía del autoclave cerrado.

estaba constituido principalmente por oxígeno, vapor de agua y  $\text{CO}_2$  y su análisis no fue necesario.

Este conjunto se introduce en una masa perforada de acero de dimensiones y espesores adecuadas para ajustar perfectamente con el cuerpo del autoclave. El objeto de este bloque es permitir la transferencia de calor eficiente entre la placa calefactora colocada en la parte inferior del sistema y la autoclave propiamente dicha. Este bloque de acero posee una perforación por la que se puede introducir una sonda termopar que permite medir la temperatura en el punto en contacto con el autoclave, la sonda termopar va conectada al sistema eléctrico calefactor, siendo posible controlar y mantener la temperatura del sistema a la temperatura deseada.

Los experimentos llevados a cabo se realizaron a la temperatura de  $180\text{ }^\circ\text{C}$  que se encuentra dentro del rango habitual para llevar a cabo reacciones WO [11] y por debajo del límite máximo accesible con nuestro equipo,  $250\text{ }^\circ\text{C}$ .

La placa calefactora permite también la agitación mediante un imán que se pone en el interior del tubo de teflón. La velocidad de agitación se mantuvo en los experimentos a 1.000 rpm a fin de evitar problemas de difusión durante la reacción de WO.

Tras la colocación de la autoclave, previamente cargada y sellada, en el bloque calefactor sobre el sistema de calentamiento, el sistema se presurizó con  $\text{O}_2$  puro, hasta alcanzar una presión inicial a temperatura ambiente de 18 bar. Tras alcanzar la presión requerida el sistema se calentó. La reacción se mantuvo distintos tiempos que iban de 6 a 24h (Imagen 3.4).

Durante el transcurso de la reacción se observó un aumento considerable de la presión que llegó hasta 55 bar. Este aumento de presión se corresponde no sólo con el aumento de temperatura de la fase gaseosa, sino que también es ocasionado por la descomposición de la materia orgánica y la generación de  $\text{CO}_2$  junto con la presión de vapor del agua a la temperatura de reacción. Indicar que el margen de seguridad del autoclave es de 100 atm.

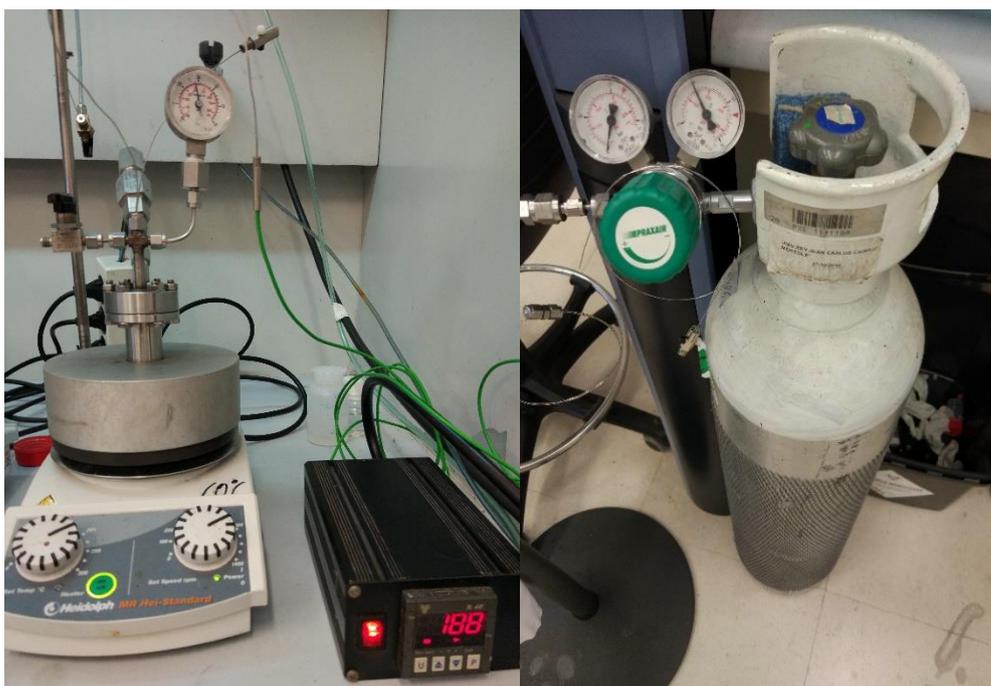


Imagen 3.4. (Izquierda) Fotografía en la que se muestra cómo se llevó a cabo la reacción de oxidación por vía húmeda. (Derecha) Fotografía de la bombona empleada para cargar el autoclave con 18 Bar de oxígeno.

Transcurrido el tiempo de reacción, el sistema se dejó enfriar a temperatura ambiente, observándose que el proceso de enfriamiento va acompañado con una disminución de la presión que acaba siendo de 12 bar, esto demuestra el consumo de oxígeno que se ha producido dentro del autoclave. Una vez enfriado el sistema, se procedió cuidadosamente a la despresurización lenta del autoclave por apertura de la válvula de muestreo. Este proceso de despresurización debe llevarse a cabo con las precauciones necesarias para evitar accidentes relacionados con la posible salida de líquidos durante la evacuación.

### 3.-Separación de los productos de la oxidación húmeda

La separación de los productos comienza por una filtración al vacío para retirar el residuo sólido y posteriormente a la disolución resultante se le elimina el agua mediante un rotavapor. Este proceso se llevó a cabo controlando adecuadamente la temperatura a la cual opera el rotavapor (60°C), ya que si es demasiado elevada parte de los productos formados (fracción valorizable) se podrían evaporar junto con el agua.

#### Aparatos y reactivos

- Montaje para filtración a vacío.
- Rotavapor,
- Agua mQ,

### Procedimiento

Tras la despresurización del autoclave, se procedió a su apertura por desentornillamiento de los tornillos Allen y extracción del reactor de teflón conteniendo el fango y la disolución acuosa resultante. La suspensión se separó por filtración al vacío (*Imagen 3.5*), recuperándose la fase acuosa libre de partículas suspendidas. El sólido se lavó con agua desionizada y líquido de lavado se unió a la fase acuosa ya obtenida. Esta disolución es la que contiene los compuestos de interés, y por tanto es la que será estudiada.

Esta fase acuosa se concentró en un rotavapor (*Imagen 3.5*) a presión reducida a fin de eliminar la mayor parte del agua. Esta etapa de eliminación del agua es clave para poder llevar a cabo la reacción de sililación de los ácidos carboxílicos, puesto que el reactivo sililante es incompatible con el agua, pues reacciona con los grupos hidroxilo de la misma. En este sentido conviene hacer notar que es posible que, durante el proceso de eliminación del agua, se pudiera arrastrar también parte del ácido acético (punto de ebullición 120 °C) debido a la proximidad de los puntos de ebullición del ácido acético y el del agua y a la tendencia del ácido acético a formar azeotropos con el agua [46].



*Imagen 3.5 (Derecha) Fotografía del sistema de filtración al vacío utilizado. (Izquierda) Fotografía del rotavapor utilizado para quitar el mayor parte de agua posible.*

El residuo obtenido tras la eliminación del agua puede, por tanto, contener una cantidad de ácido acético inferior a la real. Dado que la formación de ácido acético está bien documentada en la literatura, la importancia relativa desde el punto de vista de la contribución de este ácido en el valor final de los ácidos carboxílicos generados es relativamente poco relevante en comparación con otros ácidos carboxílicos posibles y, por tanto, las conclusiones que se derivan en el presente proyecto se verán poco afectadas por la pérdida parcial de cierta cantidad de ácido acético.

#### **4-Sililación de los ácidos carboxílicos formados.**

Esta etapa de derivatización es necesaria, como se ha explicado, para poder realizar un análisis de la mezcla de reacción mediante CG y CG-EM. La reacción consiste en sustituir los

hidrógenos de los ácidos carboxílicos y los grupos hidroxilo presentes en los compuestos presentes en la mezcla por grupos trimetilsililos, con el objetivo de que los equipos de cromatografía de gases puedan analizar e identificar los productos valorizables puesto que se habrá aumentando su volatilidad.

#### Aparatos y reactivos

- Montaje para sililación.
- Bis-N,N-trimetilsililacetamida (agente sililante). (Sigma-Aldrich)
- Diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), (Sigma-Aldrich)

#### Procedimiento

El residuo obtenido tras la eliminación del agua (alrededor de 0,5 mg) se sometió al proceso de derivatización por sililación añadiendo 0,5mL del reactivo comercial a base de bis-N,N-trimetilsililacetamida y 10 mL de diclorometano ,en un balón de destilación.

Calentamos nuestro producto mediante un baño con aceite a 60°C, y lo conectamos a un condensador de reflujo que no permita la evaporación de la mezcla. La temperatura de este montaje está controlada por un termopar, el cual es capaz de mantener la temperatura deseada (Imagen 3.6).



Imagen 3.6. (Izquierda) Montaje donde se lleva a cabo la sililación de los productos finales. (Derecha) Muestras finales para analizar en el CG y CG-EM.

### **5-Análisis por Cromatografía de Gases (CG –FID)**

La última etapa del procedimiento experimental fue el análisis cromatográfico, inicialmente con el cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de llama (CG-FID). En este equipo se analizó la mezcla de reacción derivatizada, pasando una pequeña parte de

esta, por una corriente de gas inerte a una elevada temperatura, por una columna cromatográfica capilar donde se separan los componentes presentes en la mezcla. El resultado final es una gráfica donde se encuentran los picos correspondientes a los productos de la muestra separados a distintos tiempos de retención y cuya área depende de la concentración del compuesto

#### Aparatos y reactivos

##### **-Cromatógrafo de Gases (CG-FID).**

Los análisis por CG se llevaron a cabo en un equipo AGILENT 7890A equipado con una columna capilar de 30 m de fenil metil silicona entrecruzada al 5 % y un detector de ionización por llama (FID). El equipo de GC está conectado a un ordenador que controla las variables del experimento y permite la adquisición y almacenamiento de datos.

-Patrón externo

-Distintos ácidos carboxílicos (Sigma-Aldrich)

#### Procedimiento

El método que se describe a continuación, se tomó de estudios anteriores que se habían usado ya en el laboratorio con muestras similares y se comprobó que era adecuado para las muestras del trabajo.

Junto con las muestras se inyectaba dodecano como patrón interno, 34  $\mu$ L ( sometidos al mismo tratamiento).

Se empleó He como gas portador a una presión de 20 psi y usando un inyector con una relación de split de 1 a 100. La temperatura del inyector fue de 250 oC. Los análisis se llevaron a cabo iniciando el ensayo a 50 oC durante 2 min y aumentando la temperatura con una rampa de 5 oC por min hasta llegar a 250 oC, manteniendo la temperatura durante 5 min.

#### Cuantificación de los productos

La cuantificación de los distintos productos separados a partir del cromatograma, se consigue por la adición de una cantidad conocida de un patrón externo que se añade a la mezcla de reacción antes de inyectar. El procedimiento se basa en relacionar las áreas de cada pico respecto al patrón con las masas respectivas. Con los datos de área de cada pico se aplica una fórmula que correlaciona linealmente las áreas relativas de cada pico respecto al patrón a las masas relativas respecto al patrón mediante un factor de respuesta. La fórmula utilizada fue:

$$\text{Area (producto)/Area (patrón)} \times \text{factor de respuesta} = \text{Masa(producto)/Masa(patrn)}$$

En esta ecuación, los valores de área son proporcionadas por el cromatógrafo, la masa del patrón empleada debe ser determinada por pesada y el factor de respuesta se determina mediante una curva de calibrado. De esta manera la única incógnita de la ecuación es la masa del producto.

La curva de calibrado se obtiene inyectando en el mismo equipo con las mismas condiciones de operación tres mezclas binarias de patrón y producto de masas conocidas, procediéndose a

determinar las áreas de cada pico mediante los valores proporcionados por el cromatógrafo. El gráfico de Área (producto)/Área (patrón) frente a Masa (producto)/Masa(patrón) se ajusta a una línea recta y la pendiente de esta recta es el factor de respuesta que se emplea para determinar la masa de cada producto.

Este procedimiento de calibración requiere el disponer de compuesto puro para proceder a la preparación de las mezclas. Para aquellos compuestos de los que no se disponía del compuesto puro para proceder a la determinación del factor de respuesta, se supuso como primera aproximación que su factor de respuesta es 1.

## **6-Análisis por Cromatografía de Gases- Espectrometría de Masas (CG-EM)**

Una vez determinados los picos más importantes de la mezcla de reacción en el CG, el equipo de cromatografía de gases acoplado con un equipo de espectrometría de masas nos permitirá obtener los espectros de masas para establecer la masa molecular y el modelo de fragmentación de cada compuesto, el cual es comparado con la literatura, permitiendo su identificación.

### Aparatos y reactivos

Los espectros de masas se obtuvieron con un cromatógrafo de gases que posee acoplado un espectrómetro de masas cuadrupolar (CG-EM) de la casa AGILENT modelo GCMS QP 6890 N que posee una columna capilar y que opera en las mismas condiciones a las indicadas para el equipo de GC-FID, excepto que la presión de gas portador fue de 5 psi. El equipo de EM actúa como detector del instrumento de GC. El rango de masas que permite medir el EM va desde 5 hasta 700 uam con una resolución de 0.1 uam. Los ensayos se controlan con un ordenador que adquiere y almacena datos, controla las diferentes unidades y posee un programa que permite comparar los espectros obtenidos con una base de datos que posee 20,000 espectros.

### Procedimiento

Los técnicos encargados en el Laboratorio de manejar este equipo fueron los que procesaron las muestras y obtuvieron los resultados correspondientes. La interpretación de los mismos nos va a permitir la identificación de los compuestos.

El detector de este cromatógrafo funciona mediante un bombardeo de iones al componente la muestra (según el tiempo de retención) separando, de forma reproducible, las partículas por su diferente masa atómica, es decir; las moléculas se rompen en una serie de fragmentos.

En condiciones controladas la fragmentación de estas moléculas será la misma, con el mismo tipo de fragmentos y el mismo número, esto es llamado **fragmentación patrón**. Mediante el CG-EM se podrá comparar la fragmentación de las moléculas de nuestra muestra con las fragmentaciones patrones que tiene el CG-CM en su biblioteca, haciendo posible con una probabilidad determinada, la identificación del compuesto.

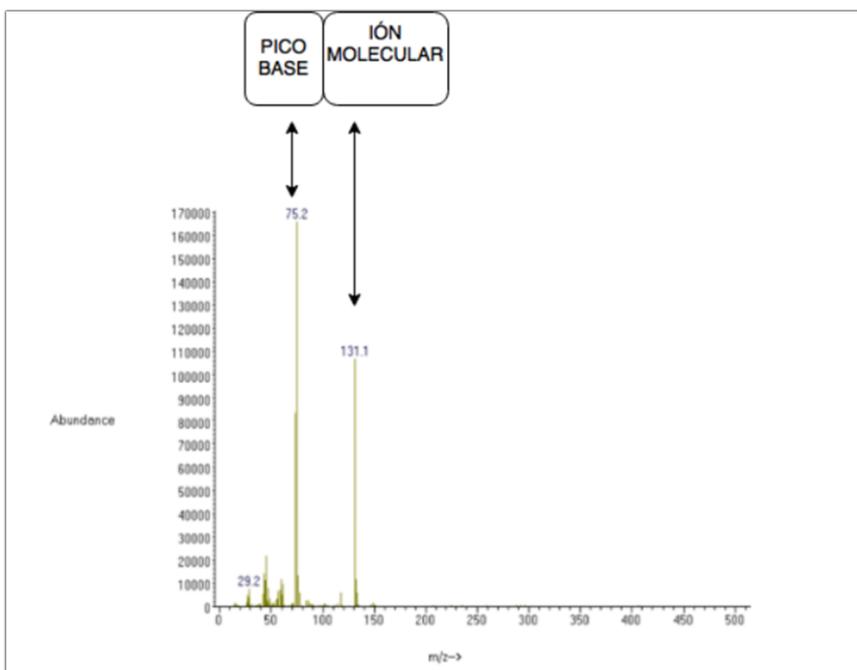


Imagen 3.7. Ejemplo de un espectro de masas.

Para poder entender cómo interpretar estos espectros (*Imagen 3.7*) es necesario desarrollar los siguientes conceptos:

En el espectro el eje Y muestra la abundancia que existe de cada fragmento mientras que el eje X indicara la masa de nuestro fragmento.

El **pico base** es el fragmento de nuestra molécula con mayor abundancia y los demás fragmentos irán relativizados a este pico base.

El último pico, llamado **Ion molecular** representa a la molécula analizada sin fragmentar y por tanto se indicara el peso de la molécula problema.

Los demás picos que se encuentren en poca abundancia alrededor de los picos más relevantes serán considerados fragmentos de moléculas que contienen algunos átomos en distinta forma isotópica.

1) *ESTAS CONSIDERACIONES PASARIAN A RESULTADOS.*

Este proceso se repitió varias veces ya que considerando la complejidad en la composición de los fangos y la complejidad de la mezcla de reacción se presupuso una variabilidad en los resultados en función del tiempo de reacción y la presencia de catalizador. Se realizaron pruebas variando los tiempos de reacción entre 2 y 6 h, tanto con cómo sin catalizador. Se observó que tiempos cortos de reacción dan como resultado una insuficiente degradación de la materia orgánica presente en el fango, provocando emulsiones persistentes cuando se procedió a la concentración de los productos en el rotavapor. Por otra parte, se realizaron ensayos adicionales aumento al doble la cantidad de catalizador, aunque los resultados observados no se desviaron significativamente de los obtenidos usando cantidades inferiores de RuCl<sub>3</sub>. Es por esto, entonces, que en la discusión de los resultados en el próximo apartado se describen los resultados más representativos que fueron llevados a cabo en condiciones consideradas óptimas. Es evidente, a la vista de los resultados que se describirán que es necesario aún

continuar realizando cambios y mejoras en el procedimiento experimental y con la naturaleza del catalizador empleado, a fin de cumplir con el objetivo de ser selectivo a la hora de obtener determinados productos de interés comercial, pero para esto sería necesario un periodo de tiempo más amplio del cual no se dispone.

## 4 RESULTADOS

Considerando la complejidad en la composición de los fangos y de la mezcla de reacción, este procedimiento se repitió modificando el tiempo de reacción y la presencia de catalizador.

Inicialmente se realizaron pruebas variando los tiempos de reacción entre 2 y 24 h, tanto con 100mg de catalizador como sin él. Se observó que tiempos cortos de reacción (2h) dan como resultado una insuficiente degradación de la materia orgánica presente en el fango, provocando emulsiones persistentes cuando se procedía a la concentración de los productos en el rotavapor. Mientras que los tiempos largos dan resultados más acordes con los propósitos del estudio (incremento de la fracción de ácidos carboxílicos de cadena corta). Se decide continuar las experiencias con tratamientos oxidativos de 24 horas.

En la bibliografía se ha descrito que sales y complejos de este metal de transición pueden modificar la distribución de productos de la oxidación húmeda favoreciendo la formación de ácidos carboxílicos [32, 47]. Se realizaron ensayos adicionales, aumentando la cantidad de catalizador (200 mg), aunque los resultados observados no se desviaron significativamente de los obtenidos usando cantidades inferiores de  $\text{RuCl}_3$ , indicando que la cantidad de rutenio parecía ser suficiente.

Es por esto, que la discusión se centrara en los resultados obtenidos llevando a cabo la oxidación en las condiciones óptimas (100mg de catalizador y 24 horas de oxidación).

Los cromatogramas obtenidos con el CG-FID correspondientes a los crudos de reacción en ausencia y presencia de  $\text{RuCl}_3$  se muestran en las figuras 4.1 y 4.2.

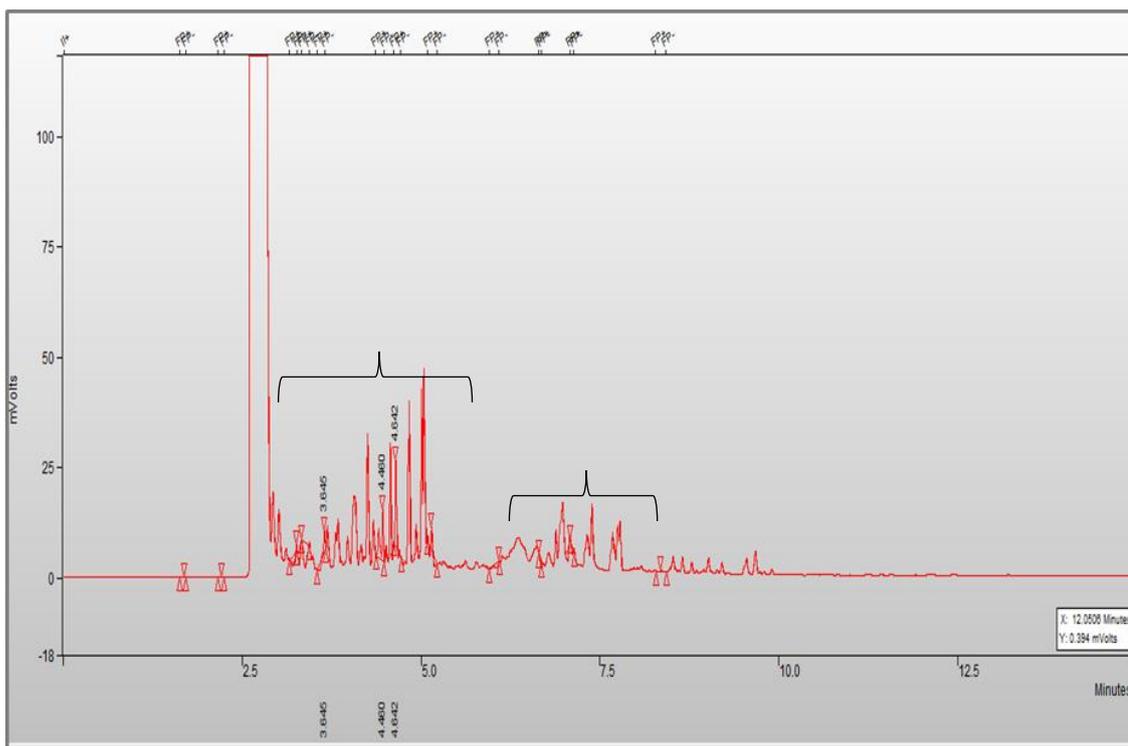


Imagen 4.1. Cromatograma de Gases –FID correspondiente a la mezcla de reacción WO en ausencia de catalizador tras ser sometida la mezcla a derivatización por sililación.

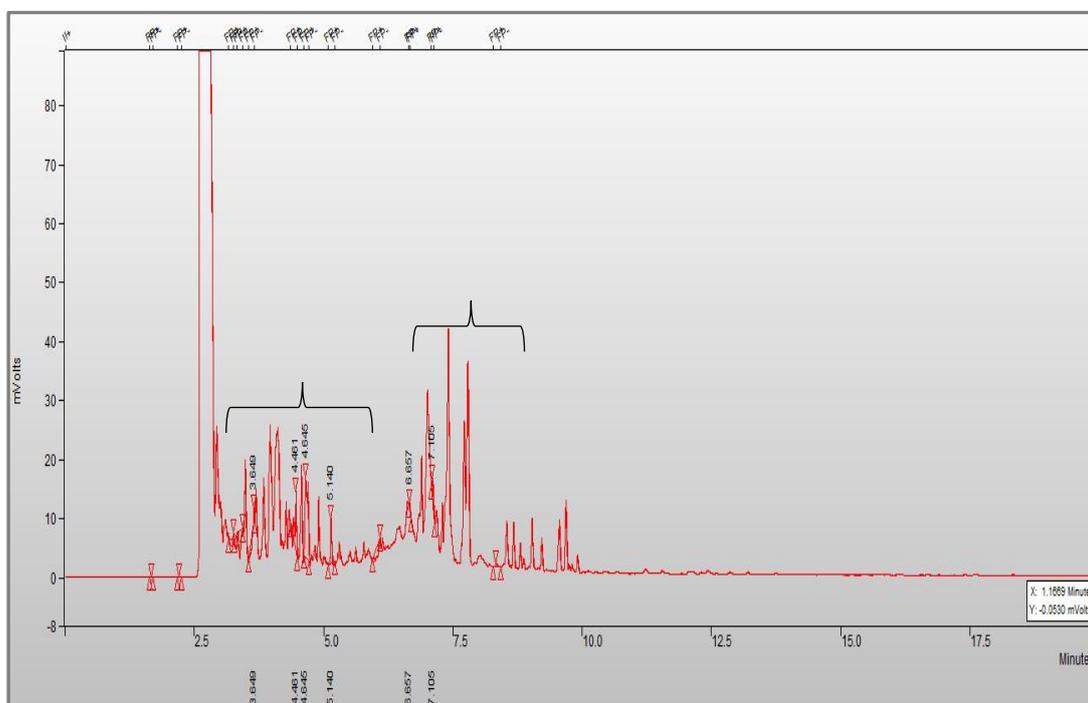


Imagen 4.2 Cromatograma de Gases –FID correspondiente a la mezcla de reacción de CWO en presencia del catalizador ( $\text{RuCl}_3$ , 0.1% peso) tras ser sometida la muestra por sililación.

En ambos casos se observan dos zonas especialmente importantes, la primera que se corresponde con tiempos de retención entre 3 y 4,5 min y la segunda, más estrecha, comprendería a tiempos de retención entre 6,5 y 7,0 min.

El estudio de los espectros obtenidos con CG-EM permite asignar que la primera zona (3 a 4,5min) los ácidos carboxílicos de cadena sililados de cadena corta mientras que en la segunda zona se identifican compuestos heterociclos nitrogenados.

La comparación de los cromatogramas, indica que la mezcla sin catalizador se forman más ácidos carboxílicos tanto de cadena corta como de cadena más larga (sus tiempos de retención entorno a los 5 y 6 min). Estos productos, los de cadena larga (imagen 4.1) no aparecen sin embargo en la CWO.

Por último, si avanzamos en los tiempos y nos fijamos en el intervalo de los nitrogenados podemos ver como la mezcla sin catalizador no es capaz de formar con tanta intensidad los productos nitrogenados como en la oxidación con rutenio.

Así pues se podría concluir que la presencia de la sal de rutenio no da lugar a cambios sustanciales en la naturaleza de los productos que se forman, aunque sí en los porcentajes en los mismos que se encuentren presentes en los productos finales de reacción.

El análisis por cromatografía de gases-espectrometría de masas permite proponer la estructura de algunos de los componentes de la mezcla de reacción. Obviamente, como era de esperar, las mezclas de reacción resultantes son sumamente complejas y se detectaron picos cromatográficos cuya asignación no ha sido posible durante el tiempo limitado de realización del presente trabajo de fin de grado en base a los datos disponibles por espectrometría de masas.

Entre los compuestos que sí han sido identificados, una serie de picos corresponden a ácidos carboxílicos de cadena corta incluyendo acético, propiónico y butíricos. Otra serie de picos corresponden a ácidos carboxílicos hidroxilados, siendo particularmente importante el pico del ácido láctico y el 3-hidroxipropiónico.

Otros picos importantes corresponden a compuestos nitrogenados como por ejemplo la  $\gamma$ -butirolactama (pirrolidina). Las Figuras S1-S8 en el material suplementario del anexo 1 muestran una selección de los espectros de masas registrados para ambos ensayos en ausencia y presencia de  $\text{RuCl}_3$ .

Una estimación de las cantidades y porcentajes de los compuestos identificados se llevó a cabo usando **dodecano** como patrón interno, utilizando para algunos compuestos el **factor de respuesta** obtenido previamente la información obtenida en los ensayos de calibración empleando patrones comerciales de estos ácidos. Los compuestos en los que se emplea el factor de respuesta se indica en la Tabla 9.1. En los demás casos se considera que el factor de respuesta n-dodecano frente al compuesto es la unidad, lo que supone una primera aproximación hacia una cuantificación más correcta de los porcentajes de la distribución de productos en la mezcla de reacción.

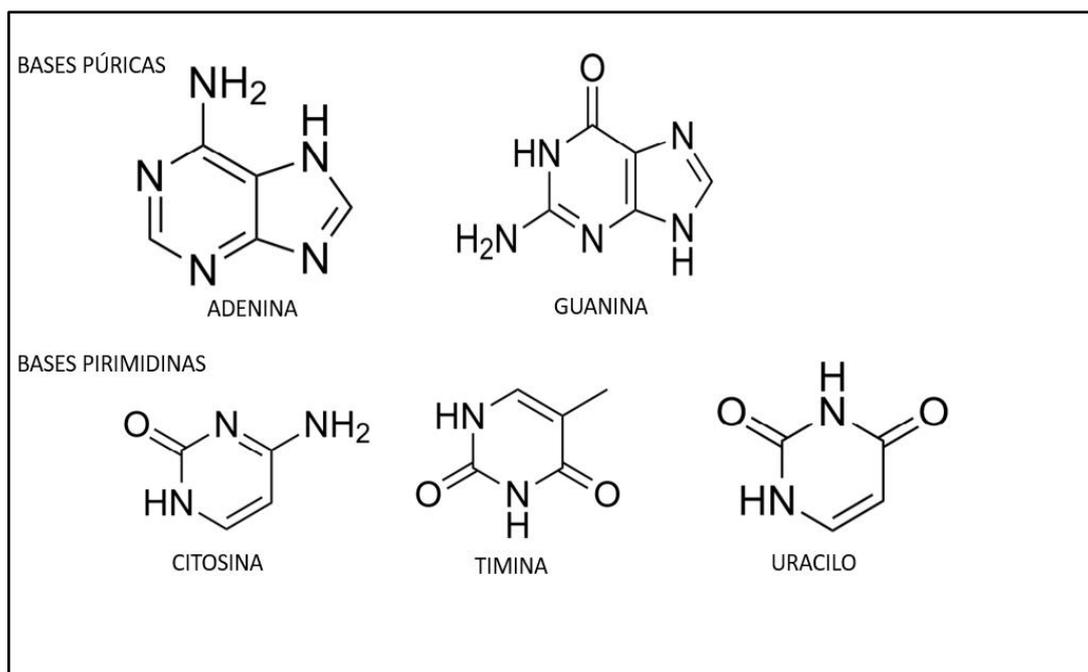
Es importante remarcar que los espectros de masas de nuestros iones moleculares y fragmentos más importantes son **derivados presililados** y por tanto para saber la masa real de nuestro compuesto deberemos restar la cantidad de silicatos que tenga la molécula acoplada.

Aunque no existen bastantes datos se podría decir que para los ácidos carboxílicos que aparecen en la tabla el catalizador aumenta la proporción de estos ácidos.

Tabla 4.1. Compuestos detectados, tiempos de retención, masa molecular y iones más representativos junto con sus porcentajes en el espectro de masas, los mismos entre paréntesis indican la intensidad relativa de los iones. Proporción de los compuestos identificados en la reacción de WO sin catalizador y empleando  $RuCl_3$  como catalizador.

Compuesto	Estructura	Tiempo de retención (min)	Ion molecular y fragmentos más importantes	Proporción aproximada (%)	
				No Catalizador	$RuCl_3$
Ácido Acético	$CH_3COOH$	2.545	60 (100) 43(60)	0.4	0.7
Ácido Propiónico	$C_3H_6O_2$	3.248	74 (60), 57 (100), 43 (60)	0.5	0.8
Ácido Bórico	$BO_3H_3$	3.917	62 (100), 45 (40)	0.4	0.5
Ácido Butanoico	$C_4H_8O_2$	3.968	88 (20), 71 (60), 57 (100)	0.7	0.9
Ácido Pentanoico	$C_5H_{10}O_2$	4.279	102 (15), 85 (40), 60(30)	0.7	0.6
Ácido 2-metil-propanoico	$C_4H_8O_2$	4.352	88 (30), 71(100), 57 (60)	0.6	0.3
Ácido 3-Hidroxi-propionico	$C_3H_6O_3$	5.421	90 (15), 31 (100)	0.7	0.3
Pirrolidona	$C_4H_7NO$	5.421	85 (100), 58 (45)	0.8	0.2
Ácido pirúvico	$C_3H_4O_3$	5.816	84 (5) 43 (100)	0.6	0.3

En cuanto al segundo tipo de productos que se visualizan en el cromatograma, parece corresponder según la base de datos del equipo de CG-EM a compuestos heterocíclicos nitrogenados derivados de ácidos nucleicos y que han quedado transformados en bases púricas o pirimidínicas con diferente estructura (Esquema 4.1).



Esquema 4.1. Compuestos heterociclos nitrogenados derivados de ácidos nucleicos.

En definitiva la misma secuencia en el patrón del cromatógrafo de gases se observa, con o sin la presencia del tricloruro de rutenio, apareciendo igualmente los dos tipos de productos, los primeros a tiempos de retención a tiempos más cortos para ácidos carboxílicos sililados y la segunda para heterociclos nitrogenados cinco y seis miembros. Sin embargo, la diferencia notable entre el experimento en ausencia y presencia de  $\text{RuCl}_3$  es la proporción entre ambos tipos de productos. Así en ausencia de catalizador predominan los ácidos carboxílicos, mientras que la proporción de estos ácidos en presencia de  $\text{RuCl}_3$  es cuantitativamente menor frente a la de los compuestos nitrogenados heterocíclicos.

El principal hecho experimental es que es posible variar la distribución de productos en la oxidación por vía húmeda mediante el empleo de catalizadores, que era la hipótesis de partida y que resulta confirmada al comparar los cromatogramas de las Imágenes 4.1 y 4.2. Estos resultados están de acuerdo con trabajos recientes del grupo de investigación que han demostrado que la oxidación húmeda de la glucosa puede dar selectivamente ácidos dicarboxílicos cuando se encuentra presente en el medio rutenio o grafeno como catalizador [32, 47]. En comparación, la oxidación húmeda de la glucosa en ausencia de catalizador da lugar a ácidos carboxílicos con un número de carbonos igual o inferior a cuatro.

De esta manera los resultados del presente proyecto se pueden interpretar igualmente considerando que de la multitud de procesos de oxidación que tienen lugar simultáneamente en las condiciones de oxidación húmeda, la presencia de catalizadores, el caso concreto del presente proyecto el  $\text{RuCl}_3$ , puede favorecer algunos de ellos sobre otros, incluso abrir nuevos mecanismos de reacción. Por tanto, los resultados actuales sirven como prueba de inicio, hacia la búsqueda de catalizadores y condiciones de reacción que pudieran llevar a la valorización de los fangos procedentes de depuradoras por mera reacción con oxígeno en condiciones favorables.

Otra consideración es que la mezcla de reacción que se obtiene en la oxidación húmeda, aunque sumamente compleja, está constituida mayoritariamente por un número no tan elevado de tipos de compuestos, lo que podría permitir ciertas aplicaciones, particularmente aquellas que puedan no requerir la separación de los ácidos individuales. La formación de ácidos carboxílicos está documentada en la literatura, tal y como se ha indicado en la introducción, y los experimentos llevados a cabo en Toulouse a escala piloto también permitieron establecer la formación de este tipo de compuestos [11]. Por el contrario, la presencia de compuestos heterocíclicos nitrogenados no está documentada hasta el momento presente y podría dar lugar a la obtención de algún compuesto de alto valor añadido en vista del interés de este tipo de compuestos nitrogenados por su alta actividad biológica y terapéutica en algunos casos. Estos compuestos heterocíclicos nitrogenados podrían ser intermedios en la síntesis de barbitúricos, entre otros posibles derivados con actividad farmacológica. Es posible que la formación de compuestos nitrogenados derive de la composición específica de los fangos empleados que contengan una alta carga en compuestos de nitrógeno precursores.

A la vista de todo lo que se ha presentado, es evidente, que es necesario aún continuar realizando cambios y mejoras en el procedimiento experimental y con la naturaleza del catalizador empleado, a fin de cumplir con el objetivo de ser selectivo a la hora de obtener determinados productos de interés comercial, y esto será el objetivo de próximas investigaciones en el grupo de trabajo.

## 5 CONCLUSIONES

El impacto potencial del presente proyecto radica en las enormes cantidades que se producen diariamente de fangos como consecuencia del proceso de depuración de aguas urbanas, pero también en la posibilidad de tratar fangos más específicos provenientes de otros procesos de la industria agropecuaria. Los enormes volúmenes de estos fangos actualmente considerados como desechos que hay que tratar adecuadamente debido a su posible impacto negativo y carga biológica de organismos patógenos, parásitos y otros tipos de componentes hacen necesario explorar un cambio de concepto basado en la aplicación de economía circular en la que fango no sea considerado un desecho sino el material de partida para nuevos procesos que conduzcan a compuestos de alto valor añadido.

El presente trabajo fin de grado plantea como posibilidad la oxidación de vía húmeda catalítica para el tratamiento de estos fangos. Este tratamiento por un lado serviría como desinfección al producir la eliminación de bacterias, microorganismos patógenos, quistes, oocitos y otra carga biológica que pudiera contener, al mismo tiempo que transforma la materia orgánica en compuestos químicos con estructura definida y que pueden poseer alto valor añadido. La principal limitación por superar es la complejidad de la muestra de fango, con una gran diversidad de tipos de compuestos orgánicos de origen natural y otros antropogénicos, lo cual da lugar a mezclas de reacción complejas. El proyecto plantea que esta limitación podría ser superada en la oxidación por vía húmeda mediante el uso de catalizador.

Precedentes anteriores en este tipo de reacción con otras mezclas han permitido concluir que la oxidación por vía húmeda resulta principalmente en ácidos carboxílicos de cadena corta con posibles grupos hidroxilo. Estos tipos de compuesto se han observado también en el presente proyecto fin de grado y ha sido posible caracterizar y cuantificar algunos de ellos. Pero

además se han detectado en el proyecto la presencia de compuestos nitrogenados heterocíclicos con un alto valor añadido y cuyo origen queda por determinar si es debido a la naturaleza específica del fango estudiado o la formación de estos compuestos es más general y ocurre en gran número de procesos de oxidación por vía húmeda.

Específicamente, las conclusiones del proyecto son las siguientes:

- 1. Se ha puesto a punto una metodología para llevar a cabo en el laboratorio, la oxidación húmeda de fango y estudiar los productos obtenidos.**
- 2. La oxidación por vía húmeda de fangos secundarios de origen urbano da lugar a una mezcla compleja donde se predominan dos tipos de productos: ácidos carboxílicos y compuestos heterocíclicos nitrogenados.**
- 3. La presencia de tricloruro de rutenio no altera la naturaleza de los productos que se forman en la oxidación húmeda de los fangos, pero altera los porcentajes.**
- 4. La presencia de tricloruro de rutenio favorece la formación de la serie de compuestos tentativamente atribuidos a heterociclos nitrogenados respecto a los ácidos carboxílicos.**

La conclusión principal del presente proyecto es la de que la presencia de catalizadores puede alterar la distribución de estos productos y, aunque los resultados obtenidos aquí son todavía insatisfactorios, abren la puerta para estudios posteriores que traten de encontrar otros catalizadores más adecuados y que en condiciones de reacción óptimas puedan llevar a la formación de algunos compuestos de alto valor añadido que puedan ser aislables de la mezcla de reacción tras el tratamiento oxidativo. Si este fuera el caso se habría conseguido desarrollar un proceso de fácil escalado e industrialización en el que el fango sería el material de partida y donde se podrían obtener compuestos orgánicos que pudieran ser de interés en la industria química.

## 6 REFERENCIAS

- [1] R.L. Droste, Theory and practice of water and wastewater treatment, John Wiley & Sons Incorporated 1997.
- [2] G. Kallis, D. Butler, The EU water framework directive: measures and implications, *Water policy*, 3 (2001) 125-142.
- [3] J.M. Montgomery, Water treatment: principles and design, John Wiley & Sons 1985.
- [4] J.F. Polo, A.S. Torrecillas, Tratamientos de aguas: tomo 1: introducción a los tratamientos de aguas, Editorial UPV 2003.
- [5] J.F. Polo, A.S. Torrecillas, Tratamientos físicos y químicos de aguas residuales, Universidad Politécnica de Valencia 2003.
- [6] J. Ferrer Polo, A. Seco Torrecillas, Tratamientos biológicos de aguas residuales, México, MX: Alfaomega 2008.
- [7] Y.-H. Ahn, Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: a review, *Process Biochemistry*, 41 (2006) 1709-1721.
- [8] K.V. Gernaey, M.C. van Loosdrecht, M. Henze, M. Lind, S.B. Jørgensen, Activated sludge wastewater treatment plant modelling and simulation: state of the art, *Environmental Modelling & Software*, 19 (2004) 763-783.
- [9] E. Neyens, J. Baeyens, A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability, *Journal of hazardous materials*, 98 (2003) 51-67.
- [10] L. Seghezzi, G. Zeeman, J.B. van Lier, H. Hamelers, G. Lettinga, A review: the anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors, *Bioresource technology*, 65 (1998) 175-190.
- [11] F. Luck, Wet air oxidation: past, present and future, *Catalysis today*, 53 (1999) 81-91.
- [12] L. Li, P. Chen, E.F. Gloyna, Generalized kinetic model for wet oxidation of organic compounds, *AIChE Journal*, 37 (1991) 1687-1697.
- [13] K. Fajerweg, H. Debellefontaine, Wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide using heterogeneous catalysis Fe-ZSM-5: a promising catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 10 (1996) L229-L235.
- [14] J. Guo, M. Al-Dahhan, Catalytic wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide over pillared clay catalyst, *Industrial & engineering chemistry research*, 42 (2003) 2450-2460.
- [15] C.B. Maugans, A. Akgerman, Catalytic wet oxidation of phenol over a Pt/TiO catalyst, *Water Research*, 31 (1997) 3116-3124.
- [16] S. Parsons, Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, IWA publishing 2004.
- [17] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis today*, 53 (1999) 51-59.
- [18] J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry, *Critical reviews in environmental science and technology*, 36 (2006) 1-84.
- [19] S.K. Bhargava, J. Tardio, J. Prasad, K. Föger, D.B. Akolekar, S.C. Grocott, Wet oxidation and catalytic wet oxidation, *Industrial & engineering chemistry research*, 45 (2006) 1221-1258.
- [20] K. Smith, G. Fowler, S. Pullket, N.J.D. Graham, Sewage sludge-based adsorbents: a review of their production, properties and use in water treatment applications, *Water research*, 43 (2009) 2569-2594.
- [21] M.K. Hossain, V. Strezov, K.Y. Chan, A. Ziolkowski, P.F. Nelson, Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar, *Journal of Environmental Management*, 92 (2011) 223-228.

- [22] J. Zazo, J. Casas, A. Mohedano, M. Gilarranz, J. Rodriguez, Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent, *Environmental Science & Technology*, 39 (2005) 9295-9302.
- [23] J. Zazo, J. Casas, A. Mohedano, J. Rodríguez, Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 65 (2006) 261-268.
- [24] F. Rivas, S. Kolaczowski, F. Beltran, D. McLurgh, Development of a model for the wet air oxidation of phenol based on a free radical mechanism, *Chemical Engineering Science*, 53 (1998) 2575-2586.
- [25] D. Livingstone, Contaminant-stimulated reactive oxygen species production and oxidative damage in aquatic organisms, *Marine pollution bulletin*, 42 (2001) 656-666.
- [26] R. Atkinson, Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions, *Chemical Reviews*, 86 (1986) 69-201.
- [27] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$  in aqueous solution, *Journal of physical and chemical reference data*, 17 (1988) 513-886.
- [28] L.M. Dorfman, G.E. Adams, Reactivity of the hydroxyl radical in aqueous solutions, *National Standard Reference Data System*, 1973.
- [29] J. Fee, J. Valentine, Chemical and physical properties of superoxide, *Superoxide and superoxide dismutases*, (1977) 19-60.
- [30] J.P. Scott, D.F. Ollis, Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 14 (1995) 88-103.
- [31] G. Centi, S. Perathoner, T. Torre, M.G. Verduna, Catalytic wet oxidation with  $\text{H}_2\text{O}_2$  of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts, *Catalysis Today*, 55 (2000) 61-69.
- [32] I. Podolean, C. Rizescu, C. Bala, L. Rotariu, V.I. Parvulescu, S.M. Coman, H. Garcia, Unprecedented Catalytic Wet Oxidation of Glucose to Succinic Acid Induced by the Addition of n-Butylamine to a Ru(III) Catalyst, *ChemSusChem*, 9 (2016) 2307-2311.
- [33] J.-N. Foussard, H. Debellefontaine, J. Besombes-Vailhe, Efficient elimination of organic liquid wastes: wet air oxidation, *Journal of Environmental Engineering*, 115 (1989) 367-385.
- [34] R.A. Conway, R.D. Ross, *Handbook of industrial waste disposal*, Van Nostrand Reinhold New York 1980.
- [35] L. Appels, J. Baeyens, J. Degréve, R. Dewil, Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge, *Progress in energy and combustion science*, 34 (2008) 755-781.
- [36] R. Martin, S. Navalon, J.J. Delgado, J.J. Calvino, M. Alvaro, H. Garcia, Influence of the preparation procedure on the catalytic activity of gold supported on diamond nanoparticles for phenol peroxidation, *Chemistry-A European Journal*, 17 (2011) 9494-9502.
- [37] G. Lissens, A.B. Thomsen, L. De Baere, W. Verstraete, B.K. Ahring, Thermal wet oxidation improves anaerobic biodegradability of raw and digested biowaste, *Environmental science & technology*, 38 (2004) 3418-3424.
- [38] N. Yoneda, S. Kusano, M. Yasui, P. Pujado, S. Wilcher, Recent advances in processes and catalysts for the production of acetic acid, *Applied Catalysis A: General*, 221 (2001) 253-265.
- [39] E.P. Yúfera, *Química orgánica básica y aplicada: de la molécula a la industria*, Reverté 1995.
- [40] K. Blau, G.S. King, *Handbook of derivatives for chromatography*, ACS Publications 1978.
- [41] T.K. Miwa, K.L. Mikolajczak, F.R. Earle, I.A. Wolff, Gas chromatographic characterization of fatty acids. Identification constants for mono- and dicarboxylic methyl esters, *Analytical Chemistry*, 32 (1960) 1739-1742.
- [42] A. Ruiz-Matute, O. Hernandez-Hernandez, S. Rodriguez-Sanchez, M. Sanz, I. Martinez-Castro, Derivatization of carbohydrates for GC and GC-MS analyses, *Journal of Chromatography B*, 879 (2011) 1226-1240.

- [43] R. Evershed, *Advances in silylation, Handbook of derivatives for chromatography*, 2 (1993) 51-108.
- [44] D.R. Knapp, *Handbook of analytical derivatization reactions*, John Wiley & Sons 1979.
- [45] N. Azizi, M.R. Saidi, Novel and efficient method for the silylation of hydroxyl groups with hexamethyldisilazane (HMDS) under solvent-free and neutral conditions, *Organometallics*, 23 (2004) 1457-1458.
- [46] J. Wisniak, A. Tamir, Vapor-liquid equilibriums in the ternary systems water-formic acid-acetic acid and water-acetic acid-propionic acid, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 22 (1977) 253-260.
- [47] C. Rizescu, I. Podolean, B. Cojocaru, V.I. Parvulescu, S.M. Coman, J. Albero, H. Garcia, RuCl<sub>3</sub> Supported on N-Doped Graphene as a Reusable Catalyst for the One-Step Glucose Oxidation to Succinic Acid, *Chemcatchem*, 9 (2017) 3314-3321.