

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y DE
TELECOMUNICACIONES

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA



**MEJORAS EN EL TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS DE
VERTEDERO DE RSU MEDIANTE PROCESOS DE
OXIDACIÓN AVANZADA**

**TESIS DOCTORAL PRESENTADA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
DOCTOR POR LA UNIVERSIDAD DE CANTABRIA POR:**

OSCAR PRIMO MARTÍNEZ

Directoras de tesis:

Dra. Inmaculada Ortiz Uribe

Dra. María José Rivero Martínez

Septiembre 2008

Confiar y esperar

Agradecimientos

Después de más de cuatro años de travesía, el viaje emprendido toca a su fin. Es ahora cuando al echar la vista atrás y ver el largo recorrido, he de dar las gracias a todos los que navegaron a mi lado o por un tiempo compartieron el mismo camino, porque ellos son parte fundamental de haber alcanzado esta meta con éxito.

En primer lugar, a los míos, a mi familia, por su constante e incondicional apoyo y su cariño. No hace falta decir más...

A mis directoras de tesis, por su confianza, que espero conservar para futuras empresas, y por saber guiar este barco hasta su destino desde el puente de mando. A María J. por gobernar con destreza el timón de la nave y mantener el rumbo firme, surcando aguas tranquilas y con el viento siempre a favor. Por toda su dedicación, empeño y consejos.

A la Fundación Leonardo Torres Quevedo de la UC, por hacer posible prolongar el viaje durante tanto tiempo, haciendo llegar la ayuda necesaria.

Al profesor Mascolo y toda su tripulación del IRSA en Bari, por acogerme tan amablemente y dejarme trabajar junto a ellos al hacer escala en su puerto italiano.

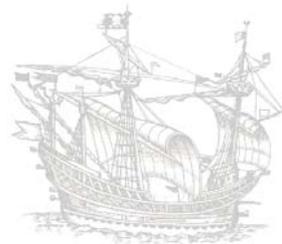
Al personal técnico y de servicios del departamento por su indispensable colaboración para que todo funcionara.

A los polizones escondidos en la bodega, por los buenos momentos vividos y porque cuando bajaba allí y me unía a sus fiestas hacían volverse pequeños los contratiempos del viaje. Gracias amigos.

A mis segundas de a bordo, con quienes estaré siempre en deuda pues su compañía y amistad fue el mejor premio. A Pilar, por remar durante todo el viaje a mi lado sin dejarme desfallecer. A Ana, digna sucesora, por su contagiosa vitalidad y su energía. A Laila, por estar a mi lado afrontando nuevos retos, que no habría superado sin su ayuda. A Patri, por todos sus ánimos. Siempre seréis “mis becarias favoritas”.

Y finalmente, el navío no habría logrado su objetivo de llegar a buen puerto, a salvo y entero, sin contar con los leales camaradas que trabajaron conmigo, día tras día y hombro con hombro, con mención especial para los ocupantes del camarote 452. A Sonia, Alfredo, Alicia, Ángela, Fran, Eugenio, Nazely, José Luis y todos los demás grumetes del barco, porque con vuestra compañía en cubierta, se vivieron los mejores momentos y juntos superamos las tormentas. Vosotr@s (ex-)compañer@s, hicisteis que el viaje mereciera la pena. Mil gracias a tod@s.

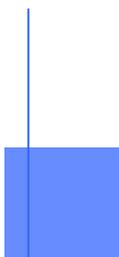
Es hora de cerrar esta etapa, dejando escritas estas líneas en Santander a veintinueve de julio del año dos mil ocho, no sin antes recordar una vez más lo tantas veces repetido:



Firmar la rendición, no entra en mis planes



Índice



Índice de Contenidos

RESUMEN.....XVII

ABSTRACT.....XXI

	CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN
---	---------------------------------

1.1. **INGENIERÍA QUÍMICA SOSTENIBLE**.....5

1.1.1. Desarrollo sostenible

1.1.2. “*Green chemistry*”

1.2. **EL PROBLEMA DE LA CONTAMINACIÓN DE AGUAS**....9

1.3. **PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POAs)**.....12

1.3.1. Revisión de los diferentes tipos de POAs

1.3.2. Consideraciones sobre el rango de aplicación de los POAs

1.3.3. POAs como “*green processes*”

1.3.4. Combinación de POAs y tratamientos biológicos

1.4. **PROCESO UV/H₂O₂**.....24

1.4.1. Fundamentos

1.4.2. Parámetros que influyen en el proceso

1.4.3. Ventajas e inconvenientes

1.4.4. Aplicaciones. Estado del arte

1.5. **PROCESOS FENTON Y FOTO-FENTON**.....28

1.5.1. Fundamentos

1.5.2. Parámetros que influyen en el proceso

1.5.3. Ventajas e inconvenientes

1.5.4. Aplicaciones. Estado del arte

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO 1.....33

 **CAPÍTULO 2: OBJETIVOS**

2.1. OBJETIVOS GENERALES.....45

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....46

 2.2.1. Degradación de fenol

 2.2.2. Tratamiento de lixiviados de vertedero

 **CAPÍTULO 3:
DEGRADACIÓN DE FENOL MEDIANTE EL PROCESO
UV/H₂O₂**

3.1. INTRODUCCIÓN.....53

 3.1.1. Sistema caso de estudio: oxidación de fenol

 3.1.2. Estado del arte de la degradación de fenol mediante POAs

 3.1.3. Objeto y alcance del trabajo

3.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....61

 3.2.1. Reactivos

 3.2.2. Sistema experimental

 3.2.3. Procedimiento experimental

 3.2.4. Métodos de análisis

 3.2.5. Simulación de procesos

 3.2.6. Condiciones de operación

3.3. RESULTADOS.....89

 3.3.1. Fotólisis directa (UV)

 3.3.2. UV/H₂O₂

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO 3.....119



CAPÍTULO 4:

**TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS DE VERTEDERO DE
RSU MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN
AVANZADA: PROCESOS FENTON Y FOTO-FENTON**

4.1. <u>INTRODUCCIÓN</u>	131
4.1.1. Problemática de la generación de residuos y lixiviados de vertedero	
4.1.2. Estado del arte del tratamiento de lixiviados de vertedero de RSU mediante POAs	
4.1.3. Objeto y alcance del trabajo	
4.2. <u>DESARROLLO EXPERIMENTAL</u>	144
4.2.1. Reactivos	
4.2.2. Caracterización de los lixiviados de vertedero	
4.2.3. Sistema y procedimiento experimental	
4.2.4. Métodos de análisis	
4.3. <u>RESULTADOS DEL ESTUDIO A ESCALA DE LABORATORIO</u>	169
4.3.1. Estudio previo de viabilidad	
4.3.2. Proceso Fenton	
4.3.3. Proceso foto-Fenton	
4.3.4. Comparación de POAs	
4.4. <u>RESULTADOS DEL ESTUDIO A ESCALA DE PLANTA PILOTO</u>	219
4.4.1. Viabilidad del tratamiento. Operación en modo discontinuo	
4.4.2. Operación en modo continuo	
4.4.3. Estimación de costes	
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO 4	229

 **CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES**

5.1. CONCLUSIONES GENERALES.....239

5.2. CONCLUSIONES ESPECÍFICAS.....240

 5.2.1. Degradación de fenol

 5.2.2. Tratamiento de lixiviados de vertedero

5.3. RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS.....244

 **CAPÍTULO 6: NOMENCLATURA**

 **CAPÍTULO 7: PUBLICACIONES DERIVADAS**

7.1. ARTÍCULOS PUBLICADOS.....265

7.2. COMUNICACIONES A CONGRESOS.....291

ANEXOS

ANEXO I. Actinometría.....295

ANEXO II. Programa de gPROMS para describir la mineralización de fenol mediante el proceso UV/H₂O₂.....299

ANEXO III. Informe de la estancia.....309

Listado de Tablas

CAPÍTULO 1

Tabla 1.1. Principales tipos de contaminantes y sus impactos en el medio acuoso.

Tabla 1.2. Potenciales de oxidación estándar frente al electrodo de hidrógeno de algunos oxidantes químicos en medio ácido a 25 °C.

Tabla 1.3. Trabajos más destacados sobre la aplicación del proceso UV/H₂O₂ al tratamiento de contaminantes orgánicos y aguas residuales industriales.

Tabla 1.4. Trabajos más destacados sobre la aplicación de los procesos Fenton y foto-Fenton al tratamiento de aguas residuales industriales.

CAPÍTULO 3

Tabla 3.1. Propiedades físicas del fenol.

Tabla 3.2. Trabajos de degradación de fenol y sus derivados mediante POAs.

Tabla 3.3. Trabajos de la degradación de fenol mediante el proceso UV/H₂O₂.

Tabla 3.4. Lista de reactivos químicos.

Tabla 3.5. Especificaciones técnicas de los elementos del reactor ultravioleta.

Tabla 3.6. Condiciones del método analítico para la identificación de compuestos mediante HPLC.

Tabla 3.7. Condiciones de identificación y cuantificación de cada compuesto mediante HPLC.

Tabla 3.8. Condiciones del método analítico para la identificación de compuestos mediante IC.

Tabla 3.9. Condiciones de identificación y cuantificación para cada compuesto por IC.

Tabla 3.10. Condiciones del análisis de COT.

Tabla 3.11. Métodos numéricos disponibles en gPROMS (versión 2.3.0).

Tabla 3.12. Experimentos de degradación de fenol ($\text{pH}_0 = 3,5 - 4,5$, $V = 700 \text{ mL}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, 300 rpm).

Tabla 3.13. Degradación y mineralización de fenol mediante fotólisis tras 600 minutos de exposición a la radiación.

Tabla 3.14. Constantes cinéticas experimentales.

Tabla 3.15. Constantes cinéticas de primer orden para la degradación UV/H₂O₂ de fenol recogidas en la bibliografía.

Tabla 3.16. Valores de toxicidad de los principales compuestos intermedios detectados en la oxidación UV/H₂O₂ de fenol.

Tabla 3.17. Constantes cinéticas estimadas por gPROMS.

CAPÍTULO 4

Tabla 4.1. Caracterización de los diferentes tipos de lixiviado.

Tabla 4.2. Trabajos de tratamiento de lixiviados de vertedero mediante UV/H₂O₂, Fenton y foto-Fenton.

Tabla 4.3. Lista de reactivos químicos.

Tabla 4.4. Caracterización físico-química de los lixiviados.

Tabla 4.5. Reactivos empleados en la determinación de la DQO.

Tabla 4.6. Factores de conversión para la determinación de la DBO₅.

Tabla 4.7. Condiciones de cuantificación de aniones inorgánicos por IC.

Tabla 4.8. Condiciones de análisis en la medida de la concentración de hierro y de cobre mediante espectrofotometría de absorción atómica.

Tabla 4.9. Planteamiento del diseño factorial de experimentos.

Tabla 4.10. Matriz de experimentos resultante del diseño factorial.

Tabla 4.11. Condiciones de operación de los experimentos con el proceso Fenton.

Tabla 4.12. Resultados del tratamiento Fenton para las diferentes relaciones H₂O₂/DQO.

Tabla 4.13. Resultados del tratamiento Fenton para las diferentes relaciones Fe²⁺/DQO.

Tabla 4.14. Resultados del tratamiento Fenton para las diferentes temperaturas.

Tabla 4.15. Caracterización del efluente de salida del proceso Fenton y de la neutralización en las condiciones óptimas de tratamiento.

Tabla 4.16. Condiciones de operación de los experimentos con el proceso foto-Fenton.

Tabla 4.17. Resultados del tratamiento foto-Fenton para las diferentes relaciones H_2O_2/DQO .

Tabla 4.18. Resultados del tratamiento foto-Fenton para las diferentes relaciones Fe^{2+}/DQO .

Tabla 4.19. Caracterización del efluente de salida del proceso foto-Fenton y de la neutralización en las condiciones óptimas de tratamiento.

Tabla 4.20. Constantes cinéticas de segundo orden.

Tabla 4.21. Precio de los reactivos y de la electricidad.

Tabla 4.22. Costes de operación de varios POAs.

Tabla 4.23. Condiciones de operación óptimas para los tratamientos Fenton y foto-Fenton.

Tabla 4.24. Condiciones de operación para el tratamiento Fenton en modo discontinuo a escala de planta piloto (tiempo de reacción = 60 minutos, $pH_0 = 3,0$).

Tabla 4.25. Caracterización del efluente de salida de la planta piloto en las condiciones óptimas de tratamiento.

Tabla 4.26. Costes de operación del tratamiento de lixiviados en planta piloto.

ANEXOS

Tabla AIII.1. Composición inicial media de las aguas subterráneas contaminadas.

Tabla AIII.2. Porcentajes de degradación de 1,2-dicloroetano en continuo.

Tabla AIII.3. Caracterización inicial de las aguas residuales farmacéuticas.

Tabla AIII.4. Condiciones de operación en los POAs.

Listado de Figuras

CAPÍTULO 1

Figura 1.1. Esquema de inter-relaciones del desarrollo sostenible.

Figura 1.2. Número de publicaciones relativas a POAs en el periodo 1975 - 2000.

Figura 1.3. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada.

Figura 1.4. Espectro de la radiación ultravioleta.

Figura 1.5. Rango de aplicación de diferentes tecnologías de oxidación.

Figura 1.6. Estrategia de tratamiento de aguas residuales teniendo en cuenta la combinación de POAs y tratamientos biológicos.

CAPÍTULO 3

Figura 3.1. Esquema del equipo experimental.

Figura 3.2. Fotografía del sistema experimental de laboratorio.

Figura 3.3. Reactor.

Figura 3.4. Espectro de emisión de la lámpara *Heraeus TQ150*.

Figura 3.5. Lámpara de radiación ultravioleta.

Figura 3.6. Cromatógrafo HPLC *Waters 2690*.

Figura 3.7. Cromatograma típico del fenol y de los intermedios de oxidación obtenido por HPLC.

Figura 3.8. Cromatógrafo iónico modelo *Dionex 120 IC*.

Figura 3.9. Cromatograma típico de los intermedios ácidos de la oxidación de fenol obtenidos por IC.

Figura 3.10. Analizador de COT *Euroglas TOC 1200*.

Figura 3.11. Esquema del equipo analizador de COT.

- Figura 3.12.** Analizador *Microtox M500* para ensayo de ecotoxicidad.
- Figura 3.13.** Informe típico del ensayo de ecotoxicidad de *Microtox*.
- Figura 3.14.** Pantalla principal del software gPROMS.
- Figura 3.15.** Técnica de estimación paramétrica.
- Figura 3.16.** Degradación de fenol mediante fotólisis para diferentes concentraciones iniciales.
- Figura 3.17.** Degradación de fenol ($C_{\text{ph}_o} = 1000 \text{ mg/L}$).
- Figura 3.18.** Degradación de fenol. Ajuste cinética de primer orden.
- Figura 3.19.** Mineralización de fenol ($C_{\text{ph}_o} = 1000 \text{ mg/L}$).
- Figura 3.20.** Comparación de la eliminación de fenol y COT ($C_{\text{H}_2\text{O}_2_o} = 1,0 \text{ M}$).
- Figura 3.21.** Concentraciones de los intermedios detectados en la oxidación del fenol.
- Figura 3.22.** Evolución del pH durante la oxidación ($C_{\text{H}_2\text{O}_2_o} = 1,0 \text{ M}$).
- Figura 3.23.** Esquema de la ruta de oxidación.
- Figura 3.24.** Balances COT.
- Figura 3.25.** Concentración de peróxido de hidrógeno residual.
- Figura 3.26.** Reducción COT frente a concentración de peróxido de hidrógeno ($C_{\text{H}_2\text{O}_2_o} = 1,0 \text{ M}$).
- Figura 3.27.** Relación H_2O_2 frente a COT.
- Figura 3.28.** Relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COT}$ (R) frente a concentración inicial de peróxido.
- Figura 3.29.** Evolución de la toxicidad. Medidas experimentales y balance teórico.
- Figura 3.30.** Evolución de la toxicidad. Toxicidad total y toxicidad de compuestos orgánicos.
- Figura 3.31.** Relación toxicidad frente a COT.
- Figura 3.32.** Relación UT/COT (S) frente a concentración inicial de peróxido.
- Figura 3.33.** Comparación de los valores experimentales y los valores simulados con el modelo matemático propuesto.
- Figura 3.34.** Esquema del modelo generalizado para la predicción de resultados.

CAPÍTULO 4

- Figura 4.1.** Evolución de la generación de residuos urbanos.
- Figura 4.2.** Etapas en la gestión de residuos urbanos.
- Figura 4.3.** Tendencia de la gestión de residuos urbanos.

- Figura 4.4.** Gestión de residuos urbanos en 2004.
- Figura 4.5.** Evolución de trabajos publicados a nivel mundial relacionados con el tratamiento de lixiviados de vertedero desde 1973.
- Figura 4.6.** Esquema del procedimiento experimental de laboratorio.
- Figura 4.7.** Esquema de la planta piloto para el tratamiento de lixiviados.
- Figura 4.8.** Planta piloto empleada en el tratamiento de lixiviados.
- Figura 4.9.** Tanques agitados.
- Figura 4.10.** Unidad de ultrafiltración con membranas sumergidas.
- Figura 4.11.** Volumen de bisulfito necesario para eliminar una determinada concentración de peróxido de hidrógeno.
- Figura 4.12.** Valor de DQO de una determinada concentración de peróxido de hidrógeno.
- Figura 4.13.** Calibrado para la determinación colorimétrica de la DQO.
- Figura 4.14.** Equipos para la determinación de la DQO.
- Figura 4.15.** Equipo para la determinación de la DBO₅.
- Figura 4.16.** Cromatograma típico de los aniones inorgánicos obtenidos por IC.
- Figura 4.17.** Espectrofotómetro de absorción atómica modelo *Perkin Elmer 3110B*.
- Figura 4.18.** Destilador semi-automático para la determinación del N-NH₄⁺.
- Figura 4.19.** Reducción de DQO en los experimentos del diseño factorial.
- Figura 4.20.** Gráfico de Pareto obtenido a partir de los resultados del diseño factorial (A = Fe²⁺, B = Cu²⁺, C = H₂O₂, D = UV).
- Figura 4.21.** Efecto de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno en la reducción de DQO para el proceso Fenton.
- Figura 4.22.** Efecto de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno en las constantes cinéticas para la reducción de DQO y el consumo de peróxido de hidrógeno.
- Figura 4.23.** Efecto de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno en la reducción de color en el proceso Fenton.
- Figura 4.24.** Efecto de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno en la reducción de H₂O₂ residual en el proceso Fenton.
- Figura 4.25.** Efecto de la concentración inicial de hierro en la reducción de DQO.
- Figura 4.26.** Efecto de la concentración inicial de hierro en las constantes cinéticas para la reducción de DQO y el consumo de peróxido de hidrógeno.
- Figura 4.27.** Efecto de la concentración inicial de hierro en la reducción de color.
- Figura 4.28.** Efecto de la concentración inicial de hierro en el H₂O₂ residual.

Figura 4.29. Efecto de la temperatura en la reducción de DQO.

Figura 4.30. Efecto de la temperatura en la reducción de color.

Figura 4.31. Ajuste de la constante cinética del peróxido de hidrógeno a una expresión de tipo Arrhenius.

Figura 4.32. Influencia de la etapa inicial de filtración.

Figura 4.33. Influencia de la división en cargas de la dosis de reactivos.

Figura 4.34. Influencia de la etapa post-Fenton.

Figura 4.35. Influencia de la etapa inicial de dilución (misma composición, distinta DQO_0).

Figura 4.36. Influencia de la composición del lixiviado (misma DQO_0 , distinta composición).

Figura 4.37. Efecto de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno en la reducción de DQO para el proceso foto-Fenton.

Figura 4.38. Efecto de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno en las constantes cinéticas para la reducción de DQO y el consumo de peróxido de hidrógeno.

Figura 4.39. Efecto de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno en la reducción de color en el proceso foto-Fenton.

Figura 4.40. Efecto de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno en la reducción de H_2O_2 residual en el proceso foto-Fenton.

Figura 4.41. Influencia de la adición de H_2O_2 en múltiples cargas en la reducción de DQO ($Fe^{2+} = 2000$ mg/L, tiempo de reacción = 60 minutos).

Figura 4.42. Reducción de DQO con adición de H_2O_2 en continuo ($Q = 1$ mL/min, $Fe^{2+} = 2000$ mg/L).

Figura 4.43. Efecto de la concentración inicial de hierro en la reducción de DQO para el proceso foto-Fenton.

Figura 4.44. Efecto de la concentración inicial de hierro en las constantes cinéticas para la reducción de DQO y el consumo de peróxido de hidrógeno.

Figura 4.45. Efecto de la concentración inicial de hierro en la reducción de color en el proceso foto-Fenton.

Figura 4.46. Efecto de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno en la reducción de H_2O_2 residual en el proceso foto-Fenton.

Figura 4.47. Influencia de la etapa inicial de filtración en el proceso foto-Fenton.

Figura 4.48. Influencia de una segunda carga de H_2O_2 en el proceso foto-Fenton.

Figura 4.49. Influencia de la temperatura en el proceso foto-Fenton.

Figura 4.50. Influencia de la combinación del proceso Fenton y del proceso foto-Fenton.

Figura 4.51. Comparación de la reducción de DQO mediante diferentes POAs.

Figura 4.52. Porcentaje final de DQO correspondiente a ácidos orgánicos en diferentes POAs.

Figura 4.53. Reducción de color mediante el proceso foto-Fenton.

Figura 4.54. Comparación de la eliminación de color mediante diferentes POAs.

Figura 4.55. Comparación de la reducción de DQO mediante los procesos Fenton y foto-Fenton.

Figura 4.56. Reducción de DQO en el proceso Fenton para los experimentos en modo discontinuo.

Figura 4.57. Contribución de los ácidos orgánicos de cadena corta al valor final de DQO tras el proceso Fenton para los experimentos en modo discontinuo.

Figura 4.58. Reducción de color en la etapa de ultrafiltración.

Figura 4.59. DQO en el efluente del reactor Fenton durante el funcionamiento en continuo (tiempo de residencia = 120 minutos, pH = 3,0).

ANEXOS

Figura AI.1. Cálculo del flujo de radiación en el reactor.

Figura AI.2. Disminución del flujo de radiación con el tiempo de funcionamiento.

Figura AIII.1. Sistema experimental para el tratamiento UV/H₂O₂ en discontinuo.

Figura AIII.2. Sistema experimental para el tratamiento UV/H₂O₂ en continuo.

Figura AIII.3. Degradación de 1,2-dicloroetano mediante UV/H₂O₂ en discontinuo.

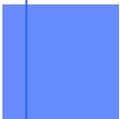
Figura AIII.4. Estructura química del naproxeno.

Figura AIII.5. Degradación de naproxeno para los diferentes POAs utilizados.

Figura AIII.6. Evolución de los principales compuestos identificados durante la ozinización.



Resumen



RESUMEN

Esta tesis doctoral, dirigida a la investigación y desarrollo de Procesos de Oxidación Avanzada (POAs), ha sido realizada dentro el grupo de investigación Procesos Avanzados de Separación (PAS) de la Universidad de Cantabria (UC), en el marco de los proyectos: “*Tratamiento avanzado de lixiviados de vertedero de RSU para reutilizar el agua*” del MMA (2.5-216/2005/3-B y 546/2006/2-2.5) y “*Transferencia de resultados de investigación al tratamiento de lixiviados de vertedero de RSU mediante oxidación avanzada*” del MEC (PETRI 2005_0169), y de la beca predoctoral concedida por la Fundación Leonardo Torres Quevedo de la UC. La formación se completó a través de una estancia de 3 meses en el *Istituto di Ricerca Sulle Acque* (IRSA) de Italia, adquiriendo conocimientos y experiencia en la aplicación de POAs al tratamiento de aguas residuales.

Los POAs analizados basan su capacidad en la generación *in-situ* de radicales hidroxilo (OH·), especie con un elevado potencial de oxidación, mediante la combinación de un agente oxidante (H₂O₂, O₃) con un catalizador y/o radiación UV. Estos radicales OH· son capaces de oxidar muchos compuestos orgánicos de forma no selectiva y con altas velocidades de reacción. Esta propiedad es aprovechada para conseguir la completa mineralización de los contaminantes o su degradación en sustancias más fácilmente biodegradables.

Este trabajo tiene por objeto profundizar en el estado del arte de esta tecnología y desarrollar nuevas aplicaciones de interés. Para favorecer el impulso de procesos más sostenibles, los POAs de carácter fotoquímico han recibido especial atención, iniciando así una nueva línea de investigación en el grupo.

En esta tesis doctoral se plantean dos grandes objetivos:

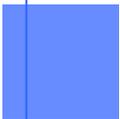
- 1) Contribuir al conocimiento científico a través del análisis y modelado del proceso UV/H₂O₂ aplicado, en este caso, a la degradación y mineralización de fenol, compuesto empleado como modelo de referencia en numerosos estudios. Para ello, se ha realizado una planificación experimental dirigida a estudiar la influencia de las

variables de operación sobre parámetros globales del proceso, tales como el contenido total de materia orgánica o la toxicidad. Se ha propuesto un modelo generalizado capaz de describir con éxito los resultados obtenidos bajo diferentes condiciones de operación. La disminución de parámetros globales como el carbono orgánico total (COT) se ha correlacionado con la toxicidad del efluente tratado.

- 2) Desarrollar una alternativa eficaz para la eliminación de materia orgánica de corrientes residuales de escasa biodegradabilidad mediante la aplicación de POAs. Se ha seleccionado el tratamiento de lixiviados de vertedero de residuos sólidos urbanos (RSU) como caso de estudio y se ha realizado un análisis comparativo de los procesos Fenton y foto-Fenton, determinando las condiciones de operación para conseguir la máxima eficacia, en términos tanto de reducción de materia orgánica como de eliminación de color. Los experimentos se han realizado a escala de laboratorio y a escala de planta piloto, para lo cual se llevó a cabo el diseño, montaje y puesta a punto de la instalación necesaria para el tratamiento combinado: oxidación Fenton, neutralización y ultrafiltración con membranas sumergidas, en el propio vertedero.



Abstract



ABSTRACT

The aim of this thesis is the research and development of Advanced Oxidation Processes (AOPs). It has been carried out in the Advanced Separation Processes (PAS) research group of the University of Cantabria (UC). This work was supported by the Spanish Ministry of Environment thanks to the project 2.5-216/2005/3-B and 546/2006/2-2.5, and the Spanish Ministry of Education and Science by the project PETRI 2005_0169, and the PhD fellowship financed by the Leonardo Torres Quevedo Foundation of the UC. The scientific training has been complemented with a short stay (3 months) at the Italian *Istituto di Ricerca Sulle Acque* (IRSA), improving knowledge and developing experimental skills in water and wastewater treatment by several AOPs.

AOPs are based on the *in-situ* generation of hydroxyl radicals (OH \cdot), with a high oxidation potential, by the combination of an oxidant agent (H $_2$ O $_2$, O $_3$) with a catalyst and/or UV radiation. These OH \cdot radicals are able to oxidize many organic compounds with high oxidation rates but in a non-selective way. This is useful to achieve the complete mineralization of the pollutants or its degradation into more easily biodegradable compounds. This study involves the beginning of a new research area for the group specially focused on the development of photochemical AOPs due to their interest and contribution to sustainable technological development.

Two main objectives have been pursued in this thesis:

- 1) To contribute to the scientific knowledge of the UV/H $_2$ O $_2$ process through its analysis and modelling. Phenol degradation has been selected as a case of study. This organic compound is often used as model compound in many researches. An experimental planning was established to study the influence of process variables on parameters such as total organic matter concentration, intermediate compounds formation and ecotoxicity. A general model was developed to describe satisfactorily well the obtained experimental results. A correlation between a global parameter such as TOC and ecotoxicity was successfully achieved.
- 2) Research on new alternative treatments for suitable organic matter removal from recalcitrant waste effluents by AOPs. As study case, the leachate remediation from a municipal solid wastes landfill was selected. Fenton and photo-Fenton processes

were compared to carry out this treatment and the operational conditions to achieve the maximum organic matter reduction and colour removal have been determined. Both laboratory scale and pilot plant experiments were carried out. The design, assembly and operation of the pilot plant consisted of the combined treatment: Fenton's reaction, neutralization and ultrafiltration with submerged membranes.