

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

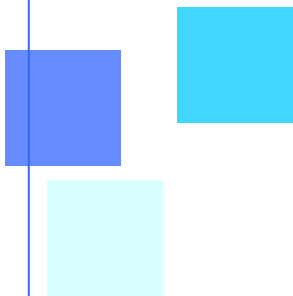
Dra. María José Rivero Martínez

Septiembre 2008



5.

Conclusiones



CAPÍTULO 5.

Conclusiones

“Normalmente uno llega a una conclusión cuando se cansa de pensar”

Albert Einstein

CONTENIDO

| | |
|---|-----|
| 5.1. CONCLUSIONES GENERALES..... | 239 |
| 5.2. CONCLUSIONES ESPECÍFICAS..... | 240 |
| 5.2.1. Degradación de fenol | 240 |
| 5.2.2. Tratamiento de lixiviados de vertedero | 242 |
| 5.3. RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS..... | 244 |

Como resultado del trabajo desarrollado en esta tesis doctoral, se han alcanzado las siguientes conclusiones, generales y específicas, para cada caso de estudio:

5.1. CONCLUSIONES GENERALES

La primera conclusión que se extrae del trabajo experimental llevado a cabo en esta tesis es el elevado potencial de los procesos de oxidación avanzada como tecnologías de tratamiento de aguas residuales, que en la presente tesis doctoral han consistido en aguas contaminadas con fenol y lixiviados procedentes de vertederos de RSU. Estos procesos fueron capaces de reducir o eliminar la materia orgánica presente en estas corrientes residuales así como disminuir su toxicidad, eliminar el color y mejorar la biodegradabilidad.

En un primer lugar, se estudió la degradación de un compuesto orgánico como el fenol, empleado habitualmente como sistema modelo en muchos trabajos. Más concretamente, se comprobó la eficacia del proceso de oxidación que combina el uso de radiación ultravioleta y peróxido de hidrógeno (UV/H₂O₂) en el tratamiento de efluentes contaminados con fenol, consiguiendo alcanzar, bajo las condiciones de operación estudiadas, la completa eliminación del fenol así como altos grados de mineralización. Se estudió la influencia de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno con el fin de poder alcanzar la máxima eficacia evitando problemas de inhibición por exceso de reactivo o la presencia de H₂O₂ residual en el efluente final, lo cual sería perjudicial tanto medioambientalmente, debido a su toxicidad, como en términos económicos. Además, se desarrolló un modelo generalizado que relaciona las principales variables del proceso (COT, H₂O₂ y UT) con el cual poder predecir el comportamiento del sistema en diferentes condiciones de operación dentro del rango de trabajo estudiado.

En el caso de estudio de los lixiviados de vertedero, los procesos de oxidación Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) y foto-Fenton (UV/Fe²⁺/H₂O₂) resultaron ser los más adecuados para este tratamiento entre los diferentes POAs aplicados, basados fundamentalmente en el uso del peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta. La máxima reducción de la

DQO se mantuvo en torno al 80 % aproximadamente. El análisis de la influencia de las principales variables de operación en el proceso permitió obtener las condiciones de operación más favorables para ambos casos, tanto desde el punto de vista técnico-económico como medioambiental, en base a la eficacia final del tratamiento y a la calidad del efluente tratado. Además, se comprobó la viabilidad del tratamiento a escala de planta piloto con funcionamiento continuo mediante la reacción Fenton en combinación con una etapa posterior de ultrafiltración.

La aplicación de estos procesos se ve respaldada, además de por su alta eficacia en la degradación de compuestos orgánicos no biodegradables, por la inclusión de los POAs en el ámbito de la “química verde” y por la promoción de tecnologías de tratamiento sostenible, al existir la posibilidad de emplear la radiación solar como fuente de radiación ultravioleta.

5.2. CONCLUSIONES ESPECÍFICAS

A continuación se recogen de manera más detallada las conclusiones específicas extraídas de los dos casos de estudio con los que se ha trabajado durante esta tesis doctoral:

5.2.1. DEGRADACIÓN DE FENOL

- ✓ Inicialmente, se estudió la eficacia de la fotólisis directa de las disoluciones de fenol, obteniendo bajos porcentajes de degradación (26 % a los 600 minutos partiendo de una $C_{ph_o} = 1000$ mg/L) y cinéticas muy lentas. La adición de H_2O_2 aceleró y mejoró la eficacia del proceso debido a la formación de $OH\cdot$.
- ✓ La máxima eficacia del proceso UV/ H_2O_2 se obtuvo al trabajar con una relación molar inicial H_2O_2 /fenol = 100. En estas condiciones se consiguió alcanzar la completa eliminación del fenol para $t = 70$ minutos, y un porcentaje superior al 90 % de mineralización tras 420 minutos.

- ✓ La disminución de la concentración de COT durante el proceso se ajustó a una cinética de primer orden, mientras la velocidad de consumo del peróxido de hidrógeno siguió una cinética de orden cero. Las constantes cinéticas alcanzaron su valor máximo para la relación molar óptima H₂O₂/fenol, siendo estos valores: $k_{\text{COT}} = 4,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ y $k_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,1 \times 10^{-3} \text{ M min}^{-1}$.
- ✓ Se encontró una relación empírica entre la concentración de peróxido de hidrógeno y el COT, dependiente de la concentración inicial de H₂O₂ empleada, válida dentro del rango de variables de operación estudiado. De forma análoga, se encontró otra relación empírica similar a la anterior para correlacionar, en este caso, la toxicidad del efluente tratado, expresada en UT, con la concentración de COT.

$$\text{H}_2\text{O}_2/\text{COT} = R = 17,67 C_{\text{H}_2\text{O}_2_0}$$

$$\text{UT}/\text{COT} = S = 2,96 \times 10^4 C_{\text{H}_2\text{O}_2_0}$$

- ✓ Se monitorizó la evolución de la toxicidad con el tiempo de tratamiento, encontrando que el nivel de toxicidad aumentaba en los primeros minutos de la reacción debido a la aparición de los compuestos cíclicos intermedios, cuya toxicidad era superior a la del fenol. El peróxido de hidrógeno residual tuvo un peso muy importante dentro del valor de toxicidad del efluente tratado, por ello resulta de vital importancia determinar la dosis óptima, tanto medioambiental como económicamente hablando.
- ✓ Se desarrolló un modelo cinético generalizado capaz de predecir la evolución de las principales variables de operación (H₂O₂, COT y UT) bajo diferentes condiciones de operación, dentro del rango de variables estudiado en este trabajo.

$$-d\text{COT}/dt = (k_{\text{OH}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2_0} + k_{\text{UV}}) \text{COT} = k' \text{COT}$$

$$-dC_{\text{H}_2\text{O}_2}/dt = k_{\text{H}_2\text{O}_2} = k'_{\text{H}_2\text{O}_2} C_{\text{H}_2\text{O}_2_0}$$

Se utilizó el programa informático gPROMS para realizar la estimación de los parámetros característicos del modelo (k_{OH} , k_{UV} y $k'_{\text{H}_2\text{O}_2}$) obteniendo valores iguales a $4,50 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $4,61 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ y $2,02 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. La desviación estándar del ajuste se mantuvo entre el 7 y el 10 %.

5.2.2. TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS DE VERTEDERO

- ✓ El diseño factorial llevado a cabo para estudiar el efecto de las principales variables de los procesos de oxidación elegidos (H_2O_2 , Fe^{2+} , Cu^{2+} y UV) mostró el siguiente orden de eficacia en la eliminación de la materia orgánica presente en el lixiviado, dentro del rango de variables de operación estudiado en este trabajo:

Foto-Fenton ($\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) > Fenton-like ($\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) > Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)
> $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ > UV

- ✓ El estudio del proceso Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) permitió extraer las siguientes conclusiones:

- Se determinaron las mejores condiciones de operación como las relaciones iniciales, expresadas en peso, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO} = 1,70$ y $\text{Fe}^{2+}/\text{DQO} = 0,28$. Estas concentraciones de reactivos permitieron alcanzar reducciones de DQO de, aproximadamente, el 78 % en un tiempo de reacción de 60 minutos trabajando a un pH inicial igual a 3,0 y a temperatura ambiente. El peróxido de hidrógeno añadido se consumió por completo al final de la reacción.
- La etapa de neutralización posterior, permitió mejorar ligeramente la reducción de DQO hasta alcanzar el 80 %. Además, se eliminó el hierro en disolución y la reducción de color alcanzó porcentajes superiores al 95 %.
- El incremento de la temperatura tuvo un efecto positivo sobre el proceso de oxidación Fenton. Trabajando a 50 °C se alcanzaron reducciones del 81 % de DQO en tiempos inferiores a 30 minutos.

- ✓ El estudio del proceso foto-Fenton ($\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) permitió extraer las siguientes conclusiones:

- Se obtuvieron las mejores condiciones de operación expresadas como las relaciones iniciales en peso $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO} = 2,00$ y $\text{Fe}^{2+}/\text{DQO} = 0,33$, lográndose alcanzar, en estas condiciones, reducciones de DQO próximas al 85 %, con un tiempo de reacción de 60 minutos y trabajando a un pH inicial igual a 3,0 y a una temperatura de 20 °C. El incremento de la temperatura mejoró la cinética del proceso.
 - La etapa de neutralización posterior permitió eliminar el hierro en disolución y reducir el color en porcentajes superiores al 95 %.
 - En comparación con el proceso Fenton, la oxidación foto-Fenton alcanzó mayores porcentajes de degradación. También se observó que para lograr una misma reducción, la dosis de reactivos necesaria era menor.
- ✓ Para ambos procesos, Fenton y foto-Fenton, se encontró una fracción de materia orgánica recalcitrante a la oxidación, compuesta entre otros por ácidos orgánicos de cadena corta. El nitrógeno amoniacal presente en el lixiviado también resultó ser resistente a la oxidación. El efluente tratado presentaba un mayor grado de biodegradabilidad que el correspondiente al lixiviado inicial.
- ✓ La combinación del proceso Fenton con el proceso foto-Fenton presentó resultados positivos, pues conseguía alcanzar los mismos porcentajes de eliminación de DQO que el tratamiento individual pero empleando la radiación ultravioleta durante un periodo de tiempo más corto, reduciendo de este modo los costes de operación.
- ✓ En los POAs empleados la eliminación de DQO del lixiviado bruto se pudo describir mediante una cinética de orden dos, presentando el proceso foto-Fenton la constante cinética más alta ($k = 7,5 \times 10^{-5} \text{ L/mg min}$). La cinética de consumo del peróxido de hidrógeno se ajustó a una expresión de primer orden.
- ✓ El estudio preliminar de los costes de operación muestra el proceso Fenton como la opción más rentable económicamente. El proceso foto-Fenton, la segunda opción, sufriría una considerable reducción de los costes de tratamiento si se empleara la radiación solar como fuente de luz ultravioleta.

- ✓ Se comprobó la viabilidad del tratamiento, aplicando la combinación del proceso Fenton de oxidación avanzada y la ultrafiltración con membranas sumergidas, a escala de planta piloto y con funcionamiento continuo (50 L/h). Los mejores resultados se obtuvieron trabajando en la etapa de reacción Fenton con 1 g/L Fe^{2+} , una relación másica $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO} = 4$ y un tiempo de residencia de 2 horas, alcanzándose reducciones próximas al 80 % de la materia orgánica en el efluente tratado. Gracias a las posteriores etapas de neutralización y ultrafiltración, se conseguía obtener un efluente final libre de sólidos en suspensión, hierro y color.
- ✓ Comparando los resultados obtenidos con el proceso Fenton tanto a escala de laboratorio como de planta piloto, se observa que las eficacias máximas alcanzadas en ambos casos fueron muy similares (entre 75 y 80 % de reducción de DQO) manteniendo la relación inicial $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ en un valor igual a 6. Sin embargo, la concentración de reactivos necesaria en planta piloto fue mayor probablemente debido a problemas de mezcla y control de las condiciones de operación.

5.3. RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

Teniendo en cuenta los resultados experimentales obtenidos, y con el objetivo de mejorar y completar el tratamiento de lixiviados de vertedero de RSU mediante POAs desarrollado en la segunda parte de esta tesis doctoral, se realizan las siguientes recomendaciones para su consideración en trabajos futuros:

- ✓ En primer lugar, se recomienda ampliar el estudio del tratamiento a escala de planta piloto y en modo continuo, especialmente para encontrar la dosificación óptima en la etapa de neutralización y el tiempo del ciclo de operación de las membranas de ultrafiltración. Estos resultados serían útiles para concretar los costes del proceso.

- ✓ Seguidamente, se recomienda llevar a cabo un estudio sobre la viabilidad y compatibilidad del tratamiento mediante POAs con un post-tratamiento biológico. Vista la mejora en el nivel de biodegradabilidad alcanzada con el proceso foto-Fenton, un posterior tratamiento biológico se muestra como la opción más favorable para la degradación de la fracción final de la materia orgánica presente en el efluente tratado. Además, un tratamiento de este tipo posibilitaría la reducción del contenido en nitrógeno amoniacal, otro de los contaminantes presentes de manera más importante en los lixiviados. Un estudio de la toxicidad así como la identificación de los compuestos orgánicos presentes mayoritariamente en el efluente final serían útiles con el fin de estudiar las opciones de combinación de ambos tratamientos.
- ✓ Otra recomendación aconsejable es relativa a la forma de adición del catalizador de hierro. En la reacción Fenton, el Fe^{2+} es rápidamente consumido formándose Fe^{3+} que una vez finalizada la reacción es precipitado mediante una etapa de neutralización, generando unos lodos que han de ser gestionados adecuadamente. Algunos trabajos recientes, señalan la posibilidad de añadir el hierro en forma de complejo, indicando como principales ventajas: (i) la continua disponibilidad del hierro en la disolución, lo cual genera la necesidad de utilizar menores concentraciones, reduciéndose los costes y la cantidad de lodo generado, y (ii) un mayor rango de operación trabajando con valores de pH entre 3 y 8.
- ✓ Una recomendación final consistiría en el estudio del empleo de la radiación solar como fuente de radiación UV en el tratamiento foto-Fenton debido a sus ventajas ambientales y económicas.

CONCLUSIONS

The results obtained in this research have led to the following conclusions:

GENERAL CONCLUSIONS

The experimental results obtained in this thesis attest the high potential of the Advanced Oxidation Processes (AOPs) for the treatment of aqueous solutions polluted with phenol and landfill leachates from municipal solid wastes (MSW). These technologies are able to reduce or remove the organic matter contained in wastewater and at the same time decrease toxicity, achieve total colour removal and enhance biodegradability.

Initially, phenol degradation was studied as model system. Specifically, the efficiency of the oxidation process combining the use of ultraviolet radiation and hydrogen peroxide (UV/H₂O₂) has been tested for the treatment of phenolic effluents. Complete phenol removal and high percentages of mineralization were achieved in the range of experimental variables studied. The influence of the initial hydrogen peroxide concentration was studied to reach the maximum efficiency, avoiding inhibition problems by an excess of reagent or the presence of H₂O₂ residual concentration in the final effluent. Thus it was negative from both an environmental and economical points of view. Furthermore, a general model was developed to describe satisfactorily well the obtained experimental behaviour, in terms of the evolution of TOC, H₂O₂ and TU, within a wide range of initial H₂O₂ concentrations.

In the case of landfill leachate remediation, Fenton oxidation process and photo-Fenton oxidation process were the most appropriate treatments among the AOPs investigated, fundamentally based on the use of UV radiation and hydrogen peroxide. The maximum COD reduction was approximately 80 %. An analysis of the influence of the main experimental variables led to definition of the best conditions to carry out both processes, taking into account environmental and economical aspects as well as considering the final efficiency and the quality of the treated effluent. Moreover, the

viability of the treatment at pilot plant scale was tested in continuous operation by the hybrid process: Fenton oxidation followed by ultrafiltration with submerged membranes.

Finally, it is worth mentioning that the application of this kind of processes is supported by its high efficiency in the degradation of recalcitrant organic compounds. AOPs have been considered green technologies and interesting and efficient alternative processes to conventional treatments. The potential use of the solar radiation as UV source encourages the sustainability of these kinds of treatments.

SPECIFIC CONCLUSIONS

I) PHENOL DEGRADATION BY UV/H₂O₂

- ✓ First, the direct photolysis of phenol solutions was investigated. In this case, only 26 % of phenol removal was achieved after 600 minutes for an initial phenol concentration of 1000 mg/L and low rate of degradation was observed. The addition of hydrogen peroxide to the system greatly enhanced phenol degradation compared to direct photolysis due to the generation of OH· radicals.
- ✓ The best results on the UV/H₂O₂ oxidation were obtained for an optimum value of initial H₂O₂/phenol molar ratio = 100. Under these conditions, complete phenol removal was achieved after 70 minutes and, approximately, 90 % of mineralization was obtained in 420 minutes.
- ✓ Total organic carbon (TOC) was used as a representative parameter to describe the oxidation kinetic process, finding that the parameter evolution data fitted to a first order kinetic expression. Zero order kinetics was found for the decrease of H₂O₂ concentration. In both cases, the maximum values of the kinetic constants were obtained for the optimum H₂O₂/phenol molar ratio: $k_{\text{TOC}} = 4.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ y $k_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2.1 \times 10^{-3} \text{ M min}^{-1}$.

- ✓ An empirical relationship between hydrogen peroxide concentration and TOC was found. The H_2O_2/TOC ratio (R) depended on the initial H_2O_2 concentration in the range of operation variables studied. In a similar way, additional linear relationships between the values of toxicity units (TU) and TOC were also found.

$$H_2O_2/TOC = R = 17.67 C_{H_2O_2_o}$$

$$TU/TOC = S = 2.96 \times 10^4 C_{H_2O_2_o}$$

- ✓ The toxicity of the treated water was measured. The toxicity level increased in the first minutes of reaction due to the formation of the intermediate oxidation compounds. The toxicity of catechol and hydroquinone was found to be higher than phenol toxicity. Residual H_2O_2 contributed in an important way to the effluent toxicity. For this reason, determining the optimum dose of the reagent is very important from environmental and economical points of view.
- ✓ A general kinetic model was proposed to predict the evolution of the main experimental parameters (H_2O_2 , TOC and TU) within the studied range of operation variables.

$$- dTOC/dt = (k_{OH} \cdot C_{H_2O_2_o} + k_{UV}) TOC = k' TOC$$

$$- d[H_2O_2]/dt = k_{H_2O_2} = k'_{H_2O_2} C_{H_2O_2_o}$$

The system of ordinary differential equations was solved using gPROMS software. The simultaneous resolution of the model equations and the experimental data with the minimum standard deviation led to values of the parameters k_{OH} , k_{UV} y $k'_{H_2O_2}$ of $4.50 \times 10^{-3} M^{-1} min^{-1}$, $4.61 \times 10^{-4} min^{-1}$ and $2.02 \times 10^{-3} min^{-1}$ respectively, with deviations between 7 % and 10 %.

II) LANDFILL LEACHATE TREATMENT

- ✓ A factorial experimental design was carried out to study the contribution of the main operational variables (H_2O_2 , Fe^{2+} , Cu^{2+} and UV) in the oxidation processes in order to reduce the organic matter concentration. Photo-Fenton process was found to be the most efficient treatment for COD reduction in landfill leachates compared to the other AOPs investigated:

$$\text{Photo-Fenton (UV/Fe}^{2+}\text{/H}_2\text{O}_2) > \text{Fenton-like (Cu}^{2+}\text{/H}_2\text{O}_2) > \text{Fenton (Fe}^{2+}\text{/H}_2\text{O}_2) > \text{UV/H}_2\text{O}_2 > \text{UV}$$

- ✓ The bench experimental results obtained in the Fenton treatment of landfill leachates ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) led to the following conclusions:

- The most favourable operation conditions, expressed as initial mass ratios, were found: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD} = 1.70$ and $\text{Fe}^{2+}/\text{COD} = 0.28$. Under these conditions, 78 % of COD reduction was achieved in 60 minutes working at room temperature and an initial pH of 3.0. The hydrogen peroxide was completely consumed during the reaction.
- The neutralization step improved the COD reduction up to 80 %. Furthermore, iron ions were removed and the percentage of colour reduction was up to 95 % after this step.
- Increasing the temperature had a positive effect in the Fenton oxidation efficiency. Working at 323 K, the Fenton process achieved 81 % of COD removal after 30 minutes.

- ✓ The bench experimental results obtained in the landfill leachates treatment by photo-Fenton process ($\text{UV/Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) led to the following conclusions:

- The most favourable operation conditions, expressed as initial mass ratios, were found: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD} = 2.00$ and $\text{Fe}^{2+}/\text{COD} = 0.33$. In these conditions, approximately 85 % of COD reduction was achieved in 60 minutes working at 293 K and with initial pH of 3.0. Increasing temperature had a positive effect in the oxidation kinetics.
- The neutralization step allowed to remove iron ions and to reduce the colour up to 95 %.

- Comparing to Fenton process, the final COD reduction was higher when using the photo-Fenton oxidation. Furthermore, the dose of reagents used in this reaction to achieve a specific percentage of reduction was lower than Fenton's dose.
- ✓ Some recalcitrant organic compounds, mainly short chain organic acids, to Fenton and photo-Fenton oxidation were identified in the final effluent. The ammonium nitrogen also remained in the final effluent. A higher biodegradability, expressed as COD/BOD ratio, was observed in the leachate after the treatment.
- ✓ The combination of Fenton and photo-Fenton processes showed positive results. Comparing to individual treatments, similar percentages of COD removal were achieved in the combined process, using ultraviolet radiation for a shorter period of time. Furthermore, the combined process led to a reduction of the operation cost.
- ✓ For both processes, the experimental data of COD removal were fitted to a second order kinetics. Photo-Fenton process showed the higher kinetic constant value ($k = 7.5 \times 10^{-5}$ L/mg min). A first order kinetic expression was used to describe the evolution of the hydrogen peroxide concentration.
- ✓ A preliminary study of the operation cost pointed to the Fenton oxidation as the best treatment option. Photo-Fenton process, the second option, would considerably decrease its cost if solar radiation was considered as UV source.
- ✓ The viability of the landfill leachates treatment was tested in a pilot plant with continuous operation. The analysis was carried out in a plant with an average capacity of 50 L/h, combining Fenton oxidation and ultrafiltration using submerged membranes. The best results were achieved working in the Fenton reaction with 1 g/L Fe^{2+} and an initial $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ mass ratio = 4.0. The hydraulic retention time was 2 hours and the COD reduction was up to 80 % in the final effluent. Neutralization and ultrafiltration steps removed suspended solids, iron ions and colour coming from the Fenton's effluent.

- ✓ The COD reduction achieved in laboratory scale and pilot plant were very similar (75 – 80 %). In both cases, the relationship $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ was maintained constant in a value equal to 6. However, the amounts of reagent necessary in the pilot plant experiments were higher, probably due to mixing and stirring problems and to a more difficult control of the operational conditions.

RECOMMENDATIONS FOR FUTURE WORKS

Taking into account the conclusions obtained from the experimental results and, to improve and complete the landfill leachate treatment by AOPs, describing in the second part of this thesis, the following recommendations are proposed for future works:

- ✓ First of all, a deeper analysis of the operation variables influence on the pilot plant treatment in continuous mode is recommended, especially to find the optimum dose of reagents in the neutralization step and the operation time of the membranes in the ultrafiltration step. These results would be useful to specify the cost of the process.
- ✓ Secondly, it is strongly recommended to carry out a study about the viability of the combination between AOPs and biological processes as post-treatment. The enhancement of the biodegradability observed after the photo-Fenton process indicates that a biological process could be the most favourable option to remove the remained organic compounds. Furthermore, this kind of treatment could be able to reduce the ammonium nitrogen, an important pollutant in the landfill leachates. A toxicity study and the characterization of the main compounds in the AOP effluent would be very useful to design and optimize the combined treatment: AOP + biological process.
- ✓ Next recommendation would involve a change in the iron reagent. In the Fenton process, Fe^{2+} ions are quickly consumed and Fe^{3+} does not reduce to Fe^{2+} so the catalyst is lost. After the reaction, formed Fe^{3+} ions have to be precipitated by neutralization, and then a waste sludge is generated. Some recent research works have shown the advantages of using iron in a complex forms: (i) the high quantum yield of Fe^{2+} generation from Fe^{3+} complexes due to its high absorption in the UV-visible region and, (ii) iron complexes can be used with the aim of extending the optimum pH range (3.0 – 8.0), avoiding acidification and neutralization steps and its costs.
- ✓ Finally, the application of solar radiation as UV source could be considered in the photo-Fenton treatment due to its positive environmental and economical consequences.

