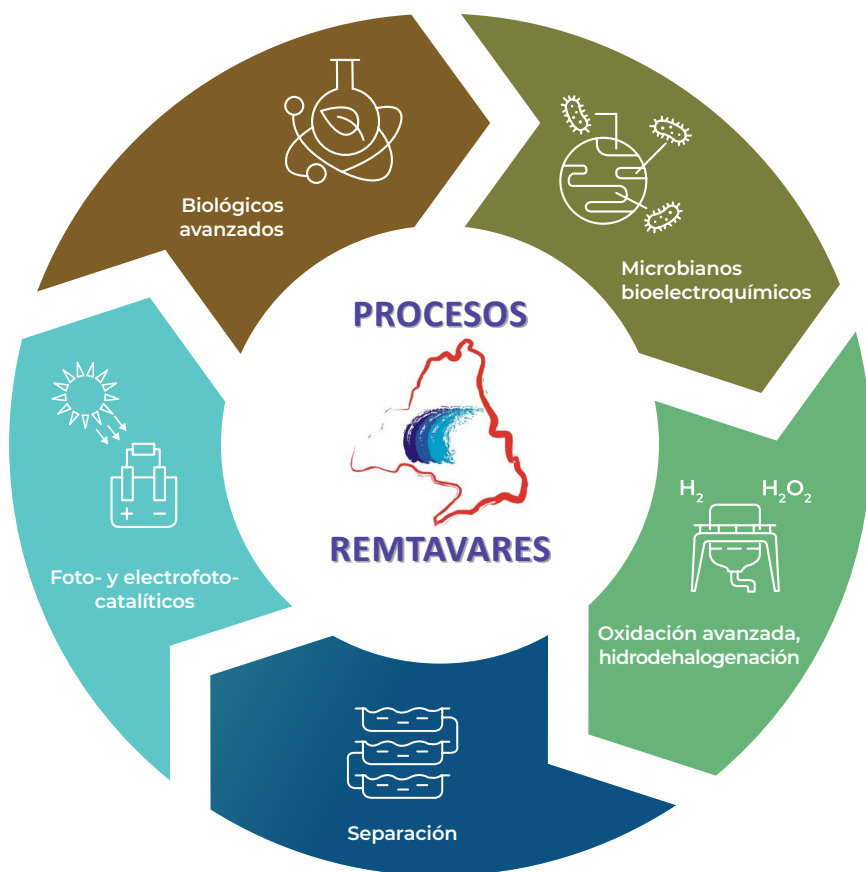


# Tecnologías avanzadas de tratamiento de aguas residuales





© **Universidad Rey Juan Carlos**  
**Departamento de Tecnología Química y Ambiental**  
**Campus de Móstoles (Madrid), España**  
C. Tulipán, s/n. 28933 Móstoles, Madrid  
[www.urjc.es](http://www.urjc.es)

Edita: Servicio de Publicaciones URJC  
ISBN: 978-84-09-38258-3  
Depósito Legal: M-6893-2022  
Diseño y producción: COMUNILAND S.L.  
24 de febrero de 2022

# Tecnologías avanzadas de tratamiento de aguas residuales

# Comité Científico

## **Coordinador general**

**Fernando Martínez Castillejo**

Departamento de Tecnología Química y Ambiental  
Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, Madrid (España)

## **Bloque I. Procesos Biológicos Avanzados**

**Ana Cruz del Álamo**

Departamento de Tecnología Química y Ambiental  
Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, Madrid (España)

## **Bloque II. Procesos Microbianos Electroquímicos.**

**Karina Boltes Espínola y Abraham Esteve Núñez**

Departamento Química Analítica, Química Física e Ingeniería Química  
Universidad de Alcalá, Alcalá de Henares, Madrid (España).

## **Bloque III. Procesos Catalíticos**

**Jose Antonio Casas de Pedro y Juan Zazo Martínez**

Departamento de Ingeniería Química  
Universidad Autónoma de Madrid (España)

## **Bloque IV: Procesos fotocatalíticos y electrofotocatalíticos.**

**María Jose López Muñoz y Cristina Pablos Carro**

Departamento de Tecnología Química y Ambiental  
Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, Madrid (España)

## **Bloque V: Procesos de separación**

**Juan García Rodríguez y Silvia Alvarez Torrellas**

Departamento de Ingeniería Química y de Materiales  
Universidad Complutense de Madrid (España)



# ÍNDICE

## Tecnologías avanzadas de tratamiento de aguas residuales

### Prólogo

### I. PROCESOS BIOLÓGICOS AVANZADOS

#### Introducción

- 1 Descifrando la aplicabilidad de las bacterias fototróficas púrpura para el tratamiento foto-anaerobio de aguas residuales de refinería mediante el análisis de la inhibición metabólica causada por constituyentes mayoritarios. (Pág. 16)
- 2 Valorización de fangos de refinería mediante hidrólisis térmica y tratamiento fotobiológico anaerobio de efluentes de refinería. (Pág. 32)
- 3 Tratamiento de aguas residuales urbanas mediante procesos fotoanaerobios basados en bacterias fototróficas púrpura. (Pág. 52)
- 4 Identificación precoz del efecto tóxico de fármacos sobre la biomasa anaerobia en digestores. (Pág. 68)
- 5 Bio-oxidación avanzada de microcontaminantes farmacéuticos en aguas residuales urbanas mediante contactores biológicos rotativos fúngicos. (Pág. 84)

### II. PROCESOS MICROBIANOS ELECTROQUÍMICOS

#### Introducción

- 6 Celdas de desalación microbiana para la producción de agua potable y el tratamiento simultáneo del agua residual, con bajo consumo energético. (Pág. 108)
- 7 Biosensores electroquímicos microbianos para la monitorización en tiempo real de plantas de tratamiento de aguas residuales. (Pág. 128)
- 8 Integración de tecnologías electroquímicas y electroquímicas microbianas (TEM) para el tratamiento y reutilización de aguas residuales de cervecerías a escala preindustrial. (Pág. 146)
- 9 Eliminación de fármacos mediante biofiltros basados en Tecnologías electroquímicas microbianas. (Pág. 166)
- 10 Procesos foto-bioelectroquímicos con bacterias fototróficas púrpura para la fijación de CO<sub>2</sub> bajo condiciones fotoheterotróficas. (Pág 184)

### III. PROCESOS CATALÍTICOS

#### Introducción

- 11 Aplicación de la Dinámica de Fluidos Computacional al desarrollo y fabricación de catalizadores 3D para mejorar el tratamiento de aguas residuales industriales. (Pág. 206)
- 12 Procesos de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de lixiviado de vertedero. (Pág. 222)
- 13 Intensificación de procesos de oxidación avanzada utilizando microondas. (Pág. 238)
- 14 Aplicación de la configuración biológico-aerobio y CWPO para el tratamiento de un agua residual de origen farmacéutico. (Pág. 256)
- 15 Estudio de sistemas catalíticos y diseños de reactores para procesos electro-Fenton heterogéneos. (Pág. 272)
- 16 Aplicabilidad de la oxidación húmeda para aumentar la biodegradabilidad de corrientes acuosas retardadoras de refinería. (Pág. 288)

- 17 Avances en la oxidación húmeda catalítica de naproxeno con metales nobles soportados en nanoesferas de carbono: Aplicación en matrices reales. (Pág. 306)
- 18 Influencia del peso molecular en la oxidación húmeda de contaminantes orgánicos presentes en lodos de las depuradoras. (Pág. 322)
- 19 Procesos de hidrogenación para el tratamiento y acondicionamiento de aguas. (Pág. 338)

#### **IV. PROCESOS FOTOCATALÍTICOS Y ELECTROFOTOCATALÍTICOS**

##### **Introducción**

- 20 Tratamiento de aguas contaminadas con arsénico mediante fotocatalisis heterogénea. (Pág. 364)
- 21 Reducción fotocatalítica de nitratos. (Pág. 380)
- 22 Tratamiento de atrazina en aguas mediante irradiación de nanopartículas de hierro metálico. (Pág. 400)
- 23 Efectos sinérgicos y antagónicos en la desinfección fotoelectrocatalítica de agua con  $\text{TiO}_2$  soportado sobre carbón activo como electrodo bipolar en un reactor fotoelectroquímico 3D. (Pág. 418)

#### **V. PROCESOS DE SEPARACIÓN**

##### **Introducción**

- 24 Adsorción de microcontaminantes de aguas residuales mediante carbones activados obtenidos a partir de lodos de depuradora. (Pág. 440)
- 25 Eliminación eficiente del antibiótico ciprofloxacina mediante adsorción utilizando xerogeles de carbono. (Pág. 460)
- 26 Recuperación de ácidos grasos volátiles de lodos fermentados mediante terpenos y disolventes eutécticos. (Pág. 474)
- 27 Recuperación de fósforo en efluentes procedentes de un proceso de oxidación húmeda de lodos de EDAR. (Pág. 494)



## PRÓLOGO

Uno de los principales retos del sector de tecnologías de tratamiento de aguas residuales es la mejora de los sistemas actuales de tratamiento o el desarrollo de nuevos sistemas capaces de ser más sostenibles y eficaces en la obtención de una agua depurada que sea apta para su reutilización o devolución a los medios naturales con un impacto ambiental cero en una sociedad creciente y con consumos de sustancias cada vez más complejas en la vida diaria. Actualmente, existen listas de sustancias peligrosas prioritarias así como de vigilancia que han despertado una preocupación más reciente para proteger el medio acuático. Estas sustancias son el principal foco de atención en el desarrollo de tecnologías efectivas y sostenibles para su eliminación. Asimismo, los fangos generados en los diferentes procesos de depuración de aguas residuales, requieren nuevas estrategias de gestión y tratamiento que minimicen su envío como residuo a vertedero y potencien su transformación en bioproductos de valor añadido en un marco de bioeconomía circular.

El 1 de enero de 2018 arranca un proyecto científico de la Red Madrileña REMTAVARES perteneciente al programa de actividades de I+D entre grupos de investigación de la Comunidad de Madrid en Tecnologías 2018 (S2018/EMT-4341) cofinanciado con los programas operativos del Fondo Social Europeo y del Fondo Europeo de Desarrollo Regional 2014-2020, de la Comunidad de Madrid. REMTAVARES, inició sus actividades como Red en el año 2005, en la primera convocatoria del Programa de actividades de I+D entre grupos de investigación de la Comunidad de Madrid. Los niveles científico-técnicos de la Red vienen avalados por sus numerosas publicaciones en revistas de alto impacto que recogen el acrónimo de REMTAVARES en los agradecimientos a su financiación. Además, se han realizado más de 10 workshop y cursos de verano, y cientos de comunicaciones a congresos. La red se integró dentro de un programa CONSOLIDER y ha sido el germen de numerosos proyectos de investigación entre grupos nacionales y europeos.

El programa científico actual de la red de grupos de investigación REMTAVARES plantea un sistema integrado de tratamiento de aguas residuales y fangos generados en el proceso de depuración en un marco amplio que puede abarcar desde aguas residuales urbanas y fangos de EDAR hasta aguas residuales y fangos de diferentes sectores industriales (farmacéutica, refinería o cervecera). Las actividades contempladas en este programa incluyen el desarrollo de tecnologías electroquímicas microbianas para la producción de agua reutilizable o tecnologías de hidrodecloración, oxidación húmeda y oxidación avanzada para la eliminación de contaminantes químicos prioritarios y en observación o patógenos multirresistentes relacionados con el uso inadecuado de antibióticos, entre otros. También se incluyen alternativas de sistemas de tratamiento de fangos basadas en tecnologías de oxidación e hidrólisis térmica, bien conocidas por los integrantes del consorcio en aguas residuales, para su aplicación a fangos con el fin de su transformación en nuevos productos (fertilizantes) o efluentes biodegradables que minimicen su disposición final en vertederos.

Para alcanzar los objetivos planificados por el programa de actividades de REMTAVARES, se ha contado con el potencial y la capacidad científico-técnica de cuatro grupos de Investigación y un laboratorio de la red REDLAB de la Comunidad de Madrid (LAGUA), todos ellos integrados en las Universidades públicas, Universidad Complutense de Madrid (UCM), Universidad Autónoma de Madrid (UAM), Universidad de Alcalá (UA) y Universidad Rey Juan Carlos (URJC), cuyas competencias, experiencias e infraestructuras científicas resultan adecuadas y complementarias para el desarrollo del programa científico. Asimismo, cabe destacar AQUALIA S.A., CANAL DE ISABEL II, ECOLOTUM ENERGÍA RECUPERABLE, METFILTER S.L, NANOLECTRA S.L y BRUKER, empresas de primer nivel en el sector de equipos analíticos y tecnologías de tratamiento de aguas residuales y fangos, que están monitorizando y colaborando en el estudio de las investigaciones.

El programa científico REMTAVARES se alinea perfectamente con la Estrategia Española y Europea en el ámbito de la investigación e innovación en economía circular y con el programa

de cero residuos, así como con las líneas prioritarias científico tecnológicas de la convocatoria de Redes de Tecnología y Estrategia Regional de Investigación e Innovación RIS3 de la Comunidad de Madrid. Además, el proyecto tiene un alcance mucho más amplio que un mero proyecto de I+D, contemplando actividades de formación y movilidad de investigadores, conexión y colaboración con otros grupos de ámbito nacional e internacional y difusión de las actividades realizadas hacia la comunidad científica, el sector productivo y la sociedad en general.

En este libro se presentan 27 capítulos de trabajos de investigación desarrollados en la Red Madrileña REMTAVARES enmarcados en 5 de los bloques principales de tecnologías de tratamiento de aguas residuales:

- > Procesos biológicos avanzados.
- > Procesos microbianos electroquímicos.
- > Procesos catalíticos de oxidación Fenton, oxidación húmeda e hidrodecloración
- > Procesos fotocatalíticos y electrofotocatalíticos
- > Procesos de separación.

Los trabajos mostrados en este libro evidencian avances muy destacables en el reto de una gestión integral del agua residual, atendiendo al desarrollo de tecnologías más efectivas y sostenibles para la depuración de aguas residuales (reutilización y eliminación de contaminantes peligrosos y emergentes) así como aprovechamiento de potenciales recursos de las aguas residuales o fangos derivados. Para ello, se presentan los resultados más relevantes de la investigación y desarrollo de procesos biológicos innovadores y su acoplamiento con procesos fisicoquímicos específicos en los que el equipo del proyecto tiene una amplia experiencia.

**Fernando Martínez Castillejo**

*Departamento de Tecnología Química y Ambiental  
Universidad Rey Juan Carlos*



## BLOQUE I

# PROCESOS BIOLÓGICOS AVANZADOS

Actualmente, existe un gran interés por el desarrollo nuevos procesos biológicos capaces de superar sus limitaciones actuales en cuanto a su inhibición o desestabilización en el tratamiento de aguas residuales industriales, así como su baja efectividad para la eliminación de microcontaminantes orgánicos emergentes como fármacos y metabolitos derivados en aguas residuales urbanas. En este último caso, se debe recordar que la presencia de estos microcontaminantes presenta efectos negativos en el desarrollo de la biota de aguas superficiales y desarrollo de resistencias bacterianas a los antibióticos. Actualmente, algunos de ellos se encuentran identificados como sustancias prioritarias según la Directiva 2013/39/UE (Decisión ejecutiva 2018/840/UE).

En este bloque, en los capítulos 1 y 2 se muestran los resultados de un tratamiento biológico anaerobio alternativo basado en bacterias fototróficas púrpura (PPB, de sus siglas en inglés) para el tratamiento aguas residuales provenientes de refinería, buscando superar las limitaciones actuales del tratamiento biológico aerobio que se emplea. Las aguas residuales de la industria del refino se tratan mediante un tratamiento primario consistente en un separador por gravedad "American Petroleum Institute" (API) y un sistema de flotación por aire disuelto (DAF) seguido de un tratamiento biológico convencional de fangos activos. Pese a que el tratamiento biológico elimina más de un 90% de la materia orgánica disuelta, supone un consumo energético elevado debido a la aireación, así como una reducida eliminación de nutrientes. Por otra parte, se genera en el tratamiento primario un fango caracterizado por una emulsión estable de agua, con una elevada concentración de partículas sólidas, hidrocarburos procedentes de petróleo y metales, que se gestiona como un residuo peligroso y al que se le plantea un pretratamiento adicional para su posterior tratamiento mediante el proceso anaerobio con PPB.

En el **capítulo 1** se ha evaluado la inhibición y toxicidad de benceno, tolueno y xilenos (BTX), furfural, metildietanolamina

(MDEA) y butanona (hasta concentraciones superiores a las habituales en aguas de refinería o hasta su límite de solubilidad) en la actividad y crecimiento de las bacterias fototróficas púrpura. Los resultados aportados evidencian la viabilidad de un proceso biológico con PPB para el tratamiento de aguas residuales de refinería con las concentraciones habituales de hidrocarburos. Este proceso podría suponer una mejora sustancial a nivel energético y económico del tratamiento de las aguas de refinería, acercándolo además al paradigma de la economía circular.

En el **capítulo 2** se propone la realización de un pretratamiento de hidrólisis térmica del fango obtenido del tratamiento primario, proporcionando un efluente con una carga orgánica adicional biodegradable que pueda mejorar el tratamiento del agua residual de refinería mediante el tratamiento biológico basado en bacterias fototróficas púrpura (PPB), ya que este tipo de bacterias necesitan un gran aporte de carga orgánica que, en general, no poseen las aguas residuales provenientes de la refinería.

En los últimos años, se ha avanzado enormemente en el concepto de biorrefinería considerando las plantas de tratamiento de aguas residuales como una excelente plataforma para el desarrollo tecnológico enfocado al concepto de economía circular, ya que son una de las principales fuentes de recursos perdidos, pudiendo recuperar la energía potencial, la materia orgánica, los nutrientes esenciales no renovables (como nitrógeno y fósforo), así como producir otros productos de alto valor añadido.

En el **capítulo 3**, se presenta un nuevo modelo de reactor biológico para el tratamiento de aguas residuales domésticas empleando bacterias fototróficas púrpura ya que son microorganismos que permiten asimilar elevadas cantidades de nutrientes debido a su metabolismo. Así, son capaces de bioacumular fósforo como polifosfatos dado que emplean la luz infrarroja en el proceso. Además, debido a su complejo fotosistema, requieren grandes cantidades de nitrógeno. Estas dos cualidades hacen de las PPB organismos idóneos para la acumulación de nutrientes, como paso previo a su posterior recuperación. El sistema propuesto consiste en un reactor de

canales abiertos operando en modo anaerobio. Se ha analizado la puesta en marcha del sistema, así como las condiciones operativas para optimizar el tratamiento de aguas residuales domésticas, específicamente la eliminación no destructiva de materia orgánica, sólidos en suspensión y nutrientes.

Otra de las formas de valorización más extendida y que se ha usado tradicionalmente como proceso de estabilización de la materia orgánica y que está teniendo un renovado interés por su potencial producción de energía es la digestión anaerobia para la producción de biogás. Este tipo de valorización se encuentra dentro del marco de la Economía Circular favorecido por la Unión Europea. El biogás producido podría emplearse para la producción de calor, energía eléctrica o transporte. De este modo, son muchos los estudios que actualmente están enfocados a la optimización del proceso para maximizar la producción del biogás formado, por lo que el control de las instalaciones industriales se considera fundamental. Sin embargo, la presencia de los microcontaminantes emergentes puede llegar a limitar la eficacia del proceso. Este hecho, junto con la lentitud del proceso hace que el análisis de los parámetros operacionales normalmente monitorizados (pH, DQO, ácidos grasos volátiles, caudal, etc.) no posibilite la detección temprana de disfunciones en el proceso, suponiendo una inadecuada gestión en los problemas de funcionamiento.

Una posible alternativa para la detección temprana de la disfunción en el proceso puede ser la monitorización de las actividades de las enzimas involucradas. En los sistemas de fangos activos son los propios microorganismos los que generan una respuesta enzimática rápida si la presencia de microcontaminantes emergentes genera una disfunción en el proceso, siendo un primer y rápido indicador de posteriores problemas en el proceso global. En base a esto, es de gran interés poder lograr esta detección para tomar las acciones adecuadas antes de la desestabilización del proceso. En la digestión anaerobia, entre las numerosas enzimas posibles, cabe destacar las enzimas hidrolasas y la catalasa la cual está asociada a la presencia de las especies reactivas de oxígeno (ROS) debido al estrés oxidativo en los tratamientos biológicos. De este modo, ambas enzimas

se pueden utilizar como indicadores tempranos del mal funcionamiento de los reactores, ya que generan reacciones rápidas y específicas. Este bloque incluye un **capítulo 4** cuyo principal objetivo es establecer una estrategia para la detección precoz de los efectos negativos causados por la presencia de microcontaminantes farmacéuticos (ibuprofeno, sulfametoxazol, carbamazepina y triclosán) en la actividad microbiana de los reactores anaerobios. La estrategia se apoya en la medida de actividades enzimáticas clave en el proceso, aplicando técnicas fluorométricas.

Por último, en el **capítulo 5** se plantea la eliminación de microcontaminantes orgánicos emergentes procedentes de los principios activos de los fármacos en aguas residuales urbanas de dos depuradoras con hongos de podredumbre blanca. Estos hongos promueven un proceso de biooxidación avanzada en presencia de mediadores quinónicos y sales de hierro y manganeso que forman radicales hidroxilos oxidantes que aumentan la eliminación de los microcontaminantes farmacéuticos, consiguiendo eliminar fármacos como antipirina (4-AAA), amoxicilina (AMX) e iohexol (IHX) que se eliminan en mucha menor proporción en otros procesos biológicos convencionales. Este estudio se ha realizado en un sistema de contactores biológicos rotativos trabajando con unas condiciones de operación que permiten superar las limitaciones actuales de los sistemas de tratamiento biológico con hongos, consiguiendo una tecnología robusta y escalable sin un elevado coste asociado.



# DESCIFRANDO LA APLICABILIDAD DE LAS BACTERIAS FOTOTRÓFICAS PÚRPURA PARA EL TRATAMIENTO FOTO-ANAEROBIO DE AGUAS RESIDUALES DE REFINERÍA MEDIANTE EL ANÁLISIS DE LA INHIBICIÓN METABÓLICA CAUSADA POR CONSTITUYENTES MAYORITARIOS

## 1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día, la mayoría de los procesos industriales están siendo reorientados hacia la utilización de residuos como materia prima para la obtención de energía o de nuevos productos, o lo que es lo mismo, hacia el paradigma de la economía circular. Un claro ejemplo se puede encontrar en la gestión de las aguas residuales procedentes de la industria, la cual se está centrando cada vez más en la recuperación de sustancias químicas valiosas (como nutrientes) y en la obtención de productos de alto valor añadido [1]. Sin embargo, algunos sectores mantienen procesos tradicionales alejados de este concepto de reutilización, como es el caso de la industria petrolífera.

## ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN
2. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL EFECTO SOBRE CULTIVOS DE PPB
3. EVALUACIÓN DE EFECTOS INHIBITORIOS
  - 3.1 BTEX
  - 3.2 Furfural
  - 3.3 MDEA
  - 3.4 Butanona
4. VIABILIDAD DEL PROCESO
5. CONCLUSIONES
6. REFERENCIAS

## AUTORES

Javier San Martín Poblete  
Daniel Puyol Santos  
Yolanda Segura Urraca  
Fernando Martínez Castillejo

### Grupo de Ingeniería Química y Ambiental (GIQA).

UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS,  
MÓSTOLES, MADRID (ESPAÑA).

El tratamiento de las aguas residuales producidas en esta industria sigue un esquema clásico de depuración en el que los químicos contenidos en las mismas simplemente se eliminan y parte del efluente clarificado se recircula a planta. Aunque se han estudiado alternativas que aumentan el rendimiento de depuración o abaratan el proceso, las tecnologías propuestas fallan a la hora de explotar el agua residual como materia prima. Por ello, es necesario desarrollar estrategias novedosas enfocadas en la recuperación de recursos para acercar la gestión de estos efluentes a un modelo más sostenible.

### 1.1. Tratamiento convencional de aguas residuales de refinería

Los procesos involucrados en el refino del petróleo para la obtención de combustibles, bases lubricantes, alquitranes y demás productos, requiere de agua como materia prima adicional. Durante el procesamiento del crudo, se estima que se necesitan entre 246 y 341 litros de agua de servicio por barril dependiendo del proceso [2], lo cual supone a su vez la generación de ingentes cantidades de agua residual (entre 0,4 y 1,6 veces el volumen de crudo procesado) [3]. La composición de dicho efluente depende fundamentalmente del proceso asociado, aunque suele contener sustancias tales como amonio, sulfatos, cetonas, aminas, sales inorgánicas, metales de transición, derivados del benceno, fenoles y otros hidrocarburos monoaromáticos. La presencia de dichos compuestos hace de estas aguas residuales un residuo dañino para el medio ambiente, impidiendo la posibilidad de vertido y haciendo necesario un tratamiento adecuado de las mismas en la propia planta [4].

Actualmente, las aguas residuales provenientes de la industria del refino se tratan mediante un tratamiento fisicoquímico seguido de un tratamiento biológico. El tratamiento fisicoquímico tiene como objetivo eliminar la materia en suspensión (fundamentalmente sólidos e hidrocarburos de cadena larga) y consiste en un separador por gravedad "American Petroleum Institute" (API) y un sistema de flotación por aire disuelto (por

sus siglas en inglés, DAF). De este tratamiento se obtienen, además del agua clarificada, una corriente aceitosa formada por hidrocarburos que se recircula a la propia planta para ser reutilizada y unos fangos que son gestionados de forma externa. El tratamiento biológico, por su parte, tiene como objetivo eliminar la materia disuelta en el agua remanente y se basa en un tratamiento biológico convencional de fangos activos. Pese a que este último elimina más de un 90 % de la materia orgánica disuelta, cuenta con una serie de limitaciones asociadas: gasto energético elevado debido a la aireación, baja eficiencia de crecimiento de la biomasa respecto al sustrato consumido, reducida eliminación de nutrientes y la nula valorización de los fangos biológicos generados [4,5].

Por ello, debido a estos inconvenientes, en este capítulo se plantea un tratamiento biológico alternativo basado en bacterias fototróficas púrpura, capaz de resolver dichas limitaciones.

## 1.2. Las bacterias fototróficas púrpura como posible alternativa

Las bacterias fototróficas púrpura (por sus siglas en inglés PPB), son un tipo de microorganismos anaerobios facultativos capaces de degradar materia orgánica y nutrientes valiéndose de luz solar, como fuente de energía. El metabolismo especialmente diverso de estas bacterias las hace más interesantes a la hora de tratar efluentes residuales acuosos frente al tratamiento convencional de fangos activos, ya que implica un mayor rendimiento en biomasa (prácticamente toda la materia orgánica que consumen se lleva a crecimiento), una mayor relación de consumo de nutrientes por consumo de materia orgánica, la eliminación de los mismos en un solo paso (sin necesidad de desnitrificación), y la posibilidad de recuperar materia orgánica y nutrientes en forma de compuestos de alto valor añadido como bioplásticos, polifosfato, biohidrógeno (energía) o proteínas unicelulares [6,7]. Además, su requerimiento energético es menor ya que su naturaleza anaerobia hace que no requieran de aireación y la luz necesaria para su crecimiento puede ser tanto de origen solar como de fuentes de bajo consumo (como

bombillas LED). Un tratamiento fotoanaerobio basado en estos microorganismos, por tanto, sería más eficiente a nivel energético y permitiría el aprovechamiento de los compuestos contenidos en el agua residual, haciendo el proceso más sostenible y cercano al modelo de economía circular.

Sin embargo, la presencia de compuestos tóxicos o recalcitrantes en este tipo de aguas residuales podrían inhibir el metabolismo de estas bacterias, comprometiendo así la eficiencia del posible tratamiento. Por ello, y con el objetivo de asegurar la viabilidad del proceso biológico del agua residual procedente de una refinería, se realiza un estudio preliminar del efecto originado por la presencia de siete compuestos mayoritarios, y potencialmente tóxicos para la actividad y el crecimiento de cultivos de PPB en condiciones de crecimiento ideales, presentes en este tipo de aguas residuales. Dichos compuestos son los llamados BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xileno), el furfural, la metildieranolamina (MDEA) y la butanona, todos ellos reportados como tóxicos para el desarrollo de otros microorganismos [8–14]. No obstante, hasta el momento no existe información alguna sobre el efecto que podrían tener estos compuestos sobre el metabolismo de cultivos mixtos de PPB. Por ello, el objetivo de este capítulo es el de determinar la toxicidad de los compuestos mencionados y su posible efecto en la actividad, crecimiento y asimilación de carbono y nutrientes en estos microorganismos. Los resultados obtenidos podrían servir para la implementación de un tratamiento biológico alternativo para las aguas de refinería, basado en PPB.

## 2. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL EFECTO SOBRE CULTIVOS DE PPB

Para la determinación del efecto que puedan tener los BTEX, furfural, MDEA y butanona sobre las PPB, es necesario exponer cultivos de estas bacterias a los tóxicos mencionados a distintas concentraciones.

La realización de dichos cultivos se realiza en modo discontinuo y por triplicado. Para ello, se emplean botellas de vidrio

(con un volumen total de 160 mL) en las que se añade una mezcla de sustrato orgánico y nutrientes que servirán de medio de cultivo, al que se le adiciona además un inóculo enriquecido en PPB y el tóxico en cuestión. Dichas botellas se mantienen bajo iluminación artificial intensa, agitación y una temperatura controlada de 25 °C. El sustrato orgánico utilizado en estos experimentos como fuente de carbono es el ácido acético (1000 mg/L), ya que es un compuesto fácilmente degradable por las PPB que, en ausencia de otros aceptores de electrones inorgánicos (como nitritos/nitratos o sulfatos), solo puede ser consumido por las PPB o por algunas bacterias metanogénicas. Al ser el proceso de metanogénesis mucho más lento, se espera que la competencia entre las PPB y otro tipo de microorganismos sea muy reducida, obteniéndose así un cultivo enriquecido en PPB [6].

Los nutrientes del medio, así como su concentración, se corresponden con los óptimos para el crecimiento de microorganismos fototróficos [15]. De este modo, el medio es el idóneo para el crecimiento de las PPB y por tanto el único factor que podría afectar a su metabolismo sería la presencia del tóxico. En cuanto al inóculo, la adición de 100 mg/L de sólidos en suspensión volátiles (SSV/L) de un cultivo enriquecido en PPB generado previamente, asegurará la presencia de dichos microorganismos en el medio, y en una cantidad suficiente que evite largos tiempos de espera para el desarrollo del cultivo. Los tóxicos se añaden como parte de una solución acuosa a pH ligeramente ácido (6,5). Finalmente, el pH de la mezcla es fijado en 6,5 al inicio del experimento a su vez, para asegurar unas condiciones apropiadas para el desarrollo del cultivo.

La adición de tóxico se realiza en diferentes concentraciones para comprobar a partir de qué concentración pueden inhibirse uno o varios aspectos del metabolismo de las PPB. Para evitar efectos sinérgicos, a cada triplicado de botellas se le añade un solo tóxico en una concentración determinada.

Las concentraciones utilizadas deben contemplar un rango que cubra desde concentraciones muy bajas hasta concentraciones

mucho más altas de las que se pueden encontrar normalmente en aguas de refinería. Para la realización de este estudio, se escogieron concentraciones de 1, 3, 9, 27, 81, 243 y 729 mg/L de tóxico con el objetivo de enfocar el estudio a concentraciones bajas (en la mayoría de los casos, los tóxicos no se encuentran a concentraciones mayores de 80 mg/L [16–18]). En ocasiones es necesario reducir el límite superior de las concentraciones indicadas debido al límite de solubilidad de los compuestos como es el caso del tolueno, del etilbenceno y del orto-xileno, con 486, 140 y 160 mg/L, respectivamente. En otras ocasiones, es necesario añadir concentraciones intermedias para definir mejor el efecto del tóxico, como es el caso del benceno al que se le añade una concentración de 420 mg/L. Nótese que de entre todos los isómeros del xileno, se eligió el orto-xileno como el más representativo ya que es el menos volátil y además presenta un efecto persistente en el tratamiento convencional con fangos activos [19].

Además, se realizan ensayos control, es decir, ensayos en los que no hay presencia del tóxico para poder compararlos.

Los ensayos se mantuvieron hasta que la demanda química de oxígeno (DQO) aportada por el sustrato fue consumida más allá del 90 % y cesó el crecimiento de la biomasa (normalmente en torno a las 90 horas). Durante ese tiempo, se monitorizó el consumo de DQO y la densidad óptica a 665 nm, esta última sirviendo como referencia del crecimiento del cultivo. Además, al inicio y al final de los experimentos se midió DQO, pH, sólidos en suspensión volátiles (SSV), sólidos en suspensión totales (SST), amonio, ortofosfatos y espectros de absorbancia entre 400 y 950 nm para comprobar la presencia de PPB en los cultivos [7].

Las analíticas realizadas durante los experimentos permiten la obtención de resultados con los que poder determinar el efecto de los tóxicos sobre las PPB. En este trabajo se evalúa dicho efecto en tres parámetros concretos: la actividad específica inicial (AS), el rendimiento de la biomasa ( $Y_{x/s}$ ) y el consumo de nutrientes con respecto al consumo de sustrato orgánico expresado como DQO.

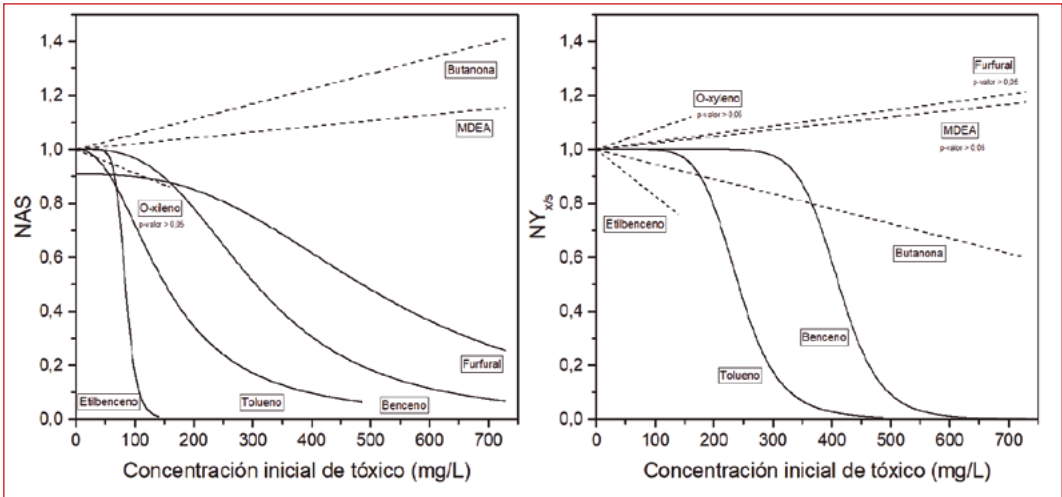
La AS inicial se corresponde con la velocidad de consumo de sustrato con respecto a la concentración de biomasa antes de que se haya llegado a consumir más del 50 % del sustrato. El porqué de usar la actividad específica inicial y no la total radica en que, en ocasiones, la biomasa puede consumir el tóxico como un cosustrato (biodegradándolo). Esto, a pesar de ser digno de estudio por sí mismo, podría apantallar el efecto del tóxico sobre la actividad ya que según el modelo cinético de Monod, a mayor concentración de sustrato, mayor actividad [6]. Al ser el ácido acético un sustrato más deseable que los tóxicos evaluados, las PPB tratarán de consumirlo siempre primero, de modo que usando solo los datos de consumo iniciales se podría evitar el posible efecto positivo sobre la actividad relacionado con la degradación del tóxico. El rendimiento de la biomasa ( $Y_{x/s}$ ) por otro lado se corresponde con la cantidad de biomasa generada con respecto al sustrato consumido. Estos parámetros se pueden utilizar para obtener parámetros de inhibición. Según la ecuación desarrollada por Puyol y col. [Ec. 1] [20], las versiones normalizadas con respecto a los controles del rendimiento y la actividad específica ( $NY_{x/s}$  y NAS, respectivamente) pueden relacionarse con dos parámetros de inhibición: la  $K_i$ , que representa la concentración del tóxico a la cual el cultivo se ve inhibido al 50 % y la  $I_{mode}$ , que representa el tipo de inhibición.

$$NAS \text{ or } NY_{x/s} = \frac{1}{1 + \left(\frac{I}{K_i}\right)^{\left(\frac{2 \cdot K_i}{K_i - I_{mode}}\right)}} \quad [Ec.1]$$

La relación de consumo de nutrientes (nitrógeno y fósforo) con respecto al consumo de materia orgánica puede arrojar información adicional ya que está íntimamente relacionado con las rutas metabólicas principales de los microorganismos, si bien no interviene a la hora de calcular parámetros de inhibición.

### 3. EVALUACIÓN DE EFECTOS INHIBITORIOS

La **Figura 1** muestra el efecto de los tóxicos seleccionados (BTEX, furfural, MDEA y butanona) sobre la actividad específica inicial normalizada y el rendimiento en biomasa normalizado de las PPB.



■ **Figura 1.** (a) Actividad específica inicial normalizada (NAS) y (b) rendimiento de la biomasa normalizado ( $NY_{x/6}$ ) para cada una de las concentraciones iniciales estudiadas de benceno, tolueno, etilbenceno, o-xileno, furfural, MDEA y butanona. Las líneas representan el ajuste con la Ec. 1. Las líneas discontinuas representan ajustes lineales para los compuestos que no alcanzan una inhibición del 50 %. Los p-valores indican la significancia de los datos.

#### 3.1. BTEX

Como se puede observar en la **Figura 1** el benceno y el tolueno inhiben completamente tanto la actividad inicial como el crecimiento de las PPB en las mayores concentraciones estudiadas (729 y 486 mg/L), mostrando un efecto tóxico. En cuanto a los parámetros de inhibición, se han extraído valores de  $K_i$  de  $305 \pm 9$ ,  $411 \pm 7$ , para la actividad y  $151 \pm 17$  y  $241 \pm 3$  mg/L para el crecimiento respectivamente. Algunas bacterias aerobias conocidas por su capacidad para degradar benceno y tolueno como las *Pseudomonas putida* o las *Pseudomonas aeruginosa* muestran inhibición al 50 % de su actividad y crecimiento a concentraciones menores que las que exhiben las PPB [11,21,22]. Lo mismo ocurre con cultivos de fangos activos convencionales [10], evidenciando así una mayor resistencia a estos compuestos por parte de las PPB.



Como se puede ver en la **Figura 1**, el etilbenceno, muestra a su vez un efecto similar y muy marcado en el caso de la actividad, llegando a inhibición completa a 140 mg/L y mostrando una  $K_i$  de  $85 \pm 2$  mg/L. Sin embargo, el crecimiento se ve mucho menos afectado, con una inhibición de menos del 30 % con respecto al control al llegar al límite de solubilidad. Si comparamos estos valores con los encontrados en bibliografía para organismos aerobios como *Pseudomonas aeruginosa* o fangos activos convencionales, [23,24], se observa que, si bien el etilbenceno tiene un efecto similar en cuanto al crecimiento, la actividad se ve afectada a concentraciones más bajas en el caso de las PPB.

En cuanto al orto-xileno, como se muestra en la **Figura 1**, este compuesto no tiene un efecto significativo ni en la actividad ni en el crecimiento, en contraste con el efecto observado en organismos aerobios y fangos activos [23,24].

Generalmente, existe una relación directa entre la hidrofobicidad de los compuestos y la toxicidad química de los mismos. Esta toxicidad ocurre mediante la disrupción de las membranas celulares de los microorganismos afectando tanto a la actividad y al crecimiento, siempre y cuando no exista además un efecto inhibitorio específico, es decir, la inhibición de uno o varios procesos metabólicos concretos [25].

En el caso de los BTEX, parecen afectar más intensamente a la actividad de las PPB que a su crecimiento, especialmente en el caso del etilbenceno. Esto, sumado a que los efectos inhibitorios de estos compuestos no siguen una tendencia creciente a medida que aumenta su hidrofobicidad, podría indicar que su inhibición sobre las PPB está relacionada con un efecto específico.

### 3.2. Furfural

Tal y como muestra la **Figura 1**, el furfural tiene un efecto similar al del etilbenceno, más reducido para el caso de la actividad (con una  $K_i$  de  $448 \pm 24$  mg/L) y prácticamente nulo en el caso del crecimiento. Si bien algunos organismos aerobios como la

*Escherichia Coli* presentan una mayor sensibilidad a este compuesto [26], cultivos de fangos aerobios convencionales son más resistentes a su presencia [24].

Una vez más, se observa un comportamiento de desacoplamiento entre la actividad y el crecimiento, que podría estar relacionado con efectos inhibitorios específicos. Otros autores han demostrado que el furfural presenta numerosas formas de afectar al metabolismo microbiano entre las que se incluyen daño en el ADN, inhibición de enzimas glicolíticas o reducción en la disponibilidad de nicotiamida-adenina dinucleotido fosfato (NADP) [27–29]. Además, también se han encontrado efectos adversos relacionados directamente con la fotosíntesis [30].

### 3.3. MDEA

La **Figura 1**, muestra que el efecto del MDEA es ligeramente positivo en el caso de la actividad y nulo en el caso del crecimiento. El MDEA es un compuesto altamente biodegradable, de modo que este comportamiento cuadra con lo esperado. Sistemas de fangos activos han sido capaces de degradar hasta 4 g/L de esta sustancia en un 96 %, si bien han requerido de cierta adaptación previa al sustrato y se sabe que cultivos anaerobios convencionales tienen rutas específicas de degradación de este compuesto [31,32], lo cual refuerza la posibilidad de que sea fácilmente degradado por las PPB a su vez .

No obstante, algunos microorganismos como algas y bacterias marinas han visto comprometido su metabolismo a bajas concentraciones de MDEA [33,34] y en otros trabajos se ha teorizado acerca de la posible toxicidad de algunos de los productos de degradación de este compuesto [35]. Por ello, es necesario un estudio más exhaustivo con concentraciones mayores a las aportadas en este trabajo para poder dar una respuesta más completa a esta cuestión.

### 3.4. Butanona

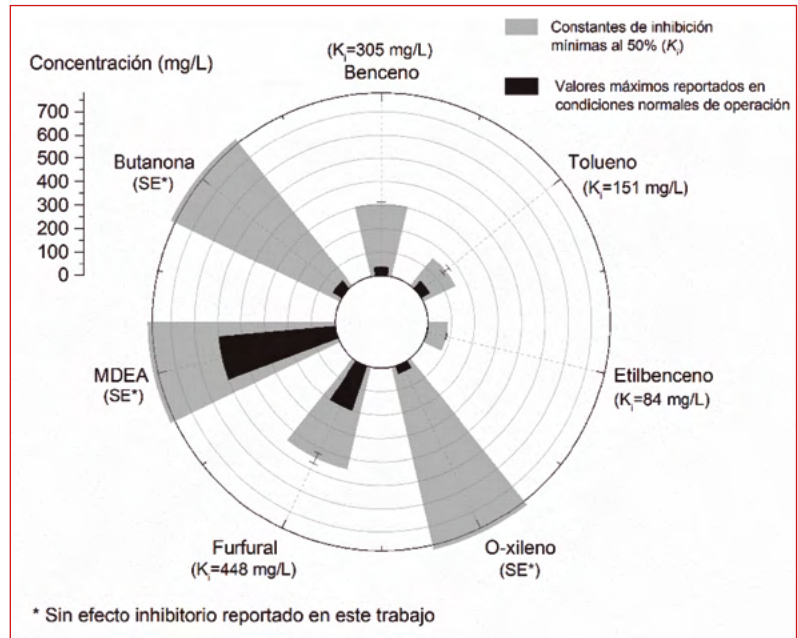
El efecto de la butanona sobre la actividad y el crecimiento de las PPB puede observarse en la **Figura 1**. En contraste con los compuestos monoaromáticos estudiados en este trabajo, la butanona no solo no tiene un efecto negativo sobre la actividad si no que la aumenta considerablemente a altas concentraciones, mientras que el crecimiento se ve inhibido en un 40 % con respecto al control. El impacto negativo en el crecimiento a la concentración de 729 mg/L se corresponde con una disminución significativa del consumo de nitrógeno con respecto al consumo de materia orgánica a esa misma concentración, lo cual lleva a pensar que el efecto tóxico de la butanona sobre el crecimiento está relacionado con alguna ruta metabólica en la que intervenga el nitrógeno.

Organismos aerobios como la *Sacharomices cerevisae* o sistemas convencionales de lodos activos, presentan inhibición de su actividad a altas concentraciones de este compuesto (más de 2 g/L) [36]. No hay evidencias de efectos negativos de la butanona sobre el crecimiento de microorganismos, sin embargo, sí se ha demostrado que ciertas cetonas tienen un impacto negativo en el crecimiento de la *Escherichia coli* [37], lo cual concuerda con los resultados obtenidos para este compuesto.

## 4. VIABILIDAD DEL PROCESO

Una vez analizados los efectos de los compuestos estudiados, es necesario poner en perspectiva las concentraciones mostradas en este trabajo con respecto a las concentraciones reales que se pueden encontrar en la industria. En la **Figura 2** se muestran las concentraciones máximas encontradas en la industria del refino en condiciones normales de operación junto a los parámetros de inhibición más bajos entre actividad y crecimiento calculados en este trabajo.

Descifrando la aplicabilidad de las bacterias fototróficas púrpura para el tratamiento foto-anaerobio de aguas residuales de refinería mediante el análisis de la inhibición metabólica causada por constituyentes mayoritarios



■ **Figura 2.** Concentración máxima de compuestos tóxicos presentes en aguas residuales de refinería [16–18] comparadas con los valores más bajos de  $K_i$  (concentración inhibitoria al 50 %) obtenidos de entre la actividad y el crecimiento de bacterias fototróficas púrpura. Las barras de error se corresponden con el intervalo de confianza al 95 % de la estimación de los parámetros.

Como se puede observar en la **Figura 2**, todos y cada uno de los parámetros obtenidos más bajos entre actividad y crecimiento están por encima de las concentraciones máximas de BTEX, furfural, MDEA y butanona presentes en las aguas de refinería en condiciones normales de operación. Esta información pone de manifiesto la viabilidad del proceso con respecto a la presencia de estos componentes mayoritarios y potencialmente tóxicos. No obstante, en este capítulo tan solo se muestran los efectos inhibitorios agudos de los compuestos por separado. Sería necesario evaluar los posibles efectos sinérgicos o antagónicos de estos compuestos, además de los efectos crónicos, es decir, a largo plazo, en el metabolismo de las PPB.

## 5. CONCLUSIONES

Experimentos en los que se exponen PPB a varias concentraciones de BTEX, furfural, MDEA y butanona, (hasta concentraciones superiores a las habituales en aguas de refinería o hasta su límite de solubilidad) en condiciones de crecimiento ideal, muestran que, en el rango de concentraciones escogido, las PPB ofrecen una resistencia notoria a la mayoría de los compuestos. Tan solo el benceno, el tolueno, el etilbenceno y el furfural tienen un efecto inhibitorio significativo sobre la actividad inicial de las PPB. En cuanto al rendimiento en biomasa, tan solo se vio afectado por la presencia del benceno y el tolueno, los cuales a altas concentraciones llegaron a inhibir completamente el crecimiento bacteriano. Es importante mencionar que, los valores de los parámetros de inhibición (reportados como  $K_i$ ) para los compuestos que presentaron algún efecto negativo se sitúan muy por debajo de las concentraciones típicas de los mismos reportadas en aguas residuales de refinería. Esto indica que el proceso alternativo de depuración de aguas residuales de refinería propuesto no se vería afectado por la presencia de estos compuestos en condiciones normales de operación.

Los resultados aportados sirven como una primera aproximación para un posible tratamiento biológico alternativo basado en PPB. Confirmar la seguridad del agua para estos microorganismos es vital y estrictamente necesario antes del futuro desarrollo de esta tecnología. Es, al fin y al cabo, el primer paso para la implementación de un proceso muy novedoso que podría suponer una mejora sustancial a nivel energético y económico del tratamiento de las aguas de refinería, acercándolo además al paradigma de la economía circular. También es importante recalcar que conocer la resistencia de las PPB a los compuestos estudiados no solo serviría para ello, sino que abre la posibilidad de evaluar el tratamiento de otros efluentes industriales en los que pudieran estar presentes estos tóxicos.

## 6. REFERENCIAS

1. Lipińska, D. The water-wastewater-sludge sector and the circular economy. *Comp. Econ. Res.* 2018, vol. 21, no. 4, pp. 121–137, DOI: 10.2478/ser-2018-0030. ISSN: 20826737
2. Ishak, S. and A. Malakahmad. Optimization of Fenton process for refinery wastewater biodegradability augmentation. *Korean J. Chem. Eng.* 2013, vol. 30, no. 5, pp. 1083–1090, DOI: 10.1007/s11814-013-0002-2. ISSN: 02561115
3. Santo, C. E. et al. Performance evaluation of the main units of a refinery wastewater treatment plant - A case study. *J. Environ. Chem. Eng.* 2015, vol. 3, no. 3, pp. 2095–2103, DOI: 10.1016/j.jece.2015.07.011. ISSN: 22133437
4. Ali, A. M. et al. Characterization of Petroleum Sludge from Refinery Industry Biological Wastewater Treatment Unit. *Int. J. Eng. Sci.* 2017, vol. 6, no. 9, pp. 61–65, DOI: 10.9790/1813-0609016165. ISSN: 2319-1813
5. Dold, P. L. Current practice for treatment of petroleum refinery wastewater and toxics removal. *Water Pollut. Res. J. Canada.* 1989, vol. 24, no. 3, pp. 363–390, DOI: 10.2166/wqrj.1989.023. ISSN: 01979140
6. Puyol, D.; Barry, E.; Hülsen, T. and D. J. Batstone. A mechanistic model for anaerobic phototrophs in domestic wastewater applications: Photo-anaerobic model (PAnM). *Water Res.* 2017, vol. 116 pp. 241–253, DOI: 10.1016/j.watres.2017.03.022. ISSN: 18792448
7. Hunter, C. N.; Dalda F.; Thurnauer M.C. and Beatty J.T. *The Purple Phototrophic Bacteria*, vol. 28, no. 3. . Dordrecht: Springer, 2009. ISBN: 978-1-4020-8814-8. DOI: 10.1007/978-1-4020-8815-5. ISSN: 0300-3604
8. Kusk, K. O. Effects of Crude Oil and Aromatic Hydrocarbons on the Photosynthesis of the Diatom *Nitzschia palea*. *Physiol. Plant.* 1978, vol. 43, no. 1, pp. 1–6, DOI: 10.1111/j.1399-3054.1978.tb01558.x. ISSN: 0031-9317
9. Dalzell, D. J. B. et al. A comparison of five rapid direct toxicity assessment methods to determine toxicity of pollutants to activated sludge. *Chemosphere.* 2002, vol. 47, no. 5, pp. 535–545, DOI: 10.1016/S0045-6535(01)00331-9. ISSN: 00456535
10. Inglezakis, V. J. et al. Inhibitory effects of polar and non-polar organic substances on activated sludge activity. *Desalin. Water Treat.* 2017, vol. 91 pp. 185–191, DOI: 10.5004/dwt.2017.20783. ISSN: 19443986
11. El-Naas, M. H.; Acio, J. A. and El Telib A. E. Aerobic biodegradation of BTEX: Progresses and Prospects. *J. Environ. Chem. Eng.* 2014, vol. 2, no. 2, pp. 1104–1122, DOI: 10.1016/j.jece.2014.04.009. ISSN: 22133437
12. Benjamin, M. M.; Woods S. L. and Ferguson J. F. Anaerobic toxicity and biodegradability of pulp mill waste constituents. *Water Res.* 1984, vol. 18, no. 5, pp. 601–607, DOI: 10.1016/0043-1354(84)90210-0. ISSN: 00431354
13. Mueller, J. A.; Wu K. and Kaczmarek S. Nitrification in Refinery Wastewater Treatment., in *Proc 40th Annual Purdue University Industrial Wastewater Conference*, Ann Arbor, Ed. Ann Arbor, Michigan: Ann Arbor Science, 1985, pp. 507–522.
14. As'as, A. M.; Yeneneh A. M. and Obanijesu E. O. Solvent Dewaxing of Heavy Crude Oil with Methyl Ethyl Ketone. *J. Pet. Environ. Biotechnol.* 2015, vol. 6, no. 2, pp. 1–5. DOI: 10.4172/2157-7463.1000213. ISSN: 2157-7463

15. Ormerod, J. G.; Ormerod K. S. and Gest H. Light-Dependent Utilization of Organic Compounds and Photoproduction of Molecular Hydrogen by Photosynthetic Bacteria; Relationships with Nitrogen Metabolism. Arch. Biochem. Biophys. 1961, vol. 94, no. 3, pp. 449–463. DOI: 10.1016/0003-9861(61)90073-X. ISSN: 0003-9861
16. Dórea, H. S. et al. Analysis of BTEX, PAHs and metals in the oilfield produced water in the State of Sergipe, Brazil. Microchem. J. 2007, vol. 85, no. 2, pp. 234–238. DOI: 10.1016/j.microc.2006.06.002. ISSN: 0026265X
17. Li, Y. T.; Yue D.; Wang B. and Ren H. Y. Degradation of MDEA in aqueous solution in the thermally activated persulfate system. Environ. Technol. 2017, vol. 38, no. 6, pp. 730–736. DOI: 10.1080/09593330.2016.1210239. ISSN: 1479487X
18. Siljeholm, J. Treatment of organic water contaminants in oil refinery effluents investigated by using a simulation model. Toxicol. Ind. Health. 1996, vol. 12, no. 5, pp. 697–721, DOI: 10.1177/074823379601200508. ISSN: 07482337
19. Fatone, F.; Di Fabio, S.; Bolzonella D. and Cecchi F. Fate of aromatic hydrocarbons in Italian municipal wastewater systems: An overview of wastewater treatment using conventional activated-sludge processes (CASP) and membrane bioreactors (MBRs). Water Res. 2011, vol. 45, no. 1, pp. 93–104, DOI: 10.1016/j.watres.2010.08.011. ISSN: 00431354
20. Puyol, D.; Hülsen, T.; Padrino, B.; Batstone, D. J.; Martinez, F. and Melero, J. A. Exploring the inhibition boundaries of mixed cultures of purple phototrophic bacteria for wastewater treatment in anaerobic conditions. Water Res. 2020, vol. 183p. 116057, DOI: 10.1016/j.watres.2020.116057. ISSN: 18792448
21. Abuhamed, T.; Bayraktar, E.; Mehmetoğlu, T. and Mehmetoğlu, Ü. Kinetics model for growth of *Pseudomonas putida* F1 during benzene, toluene and phenol biodegradation. Process Biochem. 2004, vol. 39, no. 8, pp. 983–988, DOI: 10.1016/S0032-9592(03)00210-3. ISSN: 00329592
22. Mathur, A. K. and C. B. Majumder. Kinetics modelling of the biodegradation of benzene, toluene and phenol as single substrate and mixed substrate by using *Pseudomonas putida*. Chem. Biochem. Eng. Q. 2010, vol. 24, no. 1, pp. 101–109. DOI: 10.15255/CABEQ.2014.265. ISSN: 03529568
23. Lin, C. W.; Cheng Y. W. and Tsai S. L. Multi-substrate biodegradation kinetics of MTBE and BTEX mixtures by *Pseudomonas aeruginosa*. Process Biochem. 2007, vol. 42, no. 8, pp. 1211–1217, DOI: 10.1016/j.procbio.2007.05.020. ISSN: 13595113
24. Volskay, V. T. and C. P. L. Grady. Toxicity of selected RCRA compounds to activated sludge microorganisms. J. Water Pollut. Control Fed. 1988, vol. 60, no. 10, pp. 1850–1856. ISSN: 0043-1303
25. Duldhardt, I.; Nijenhuis I.; Schauer, F. and Heipieper, H. J. Anaerobically grown *Thauera aromatica*, *Desulfococcus multivorans*, *Geobacter sulfurreducens* are more sensitive towards organic solvents than aerobic bacteria. Appl. Microbiol. Biotechnol. 2007, vol. 77, no. 3, pp. 705–711, DOI: 10.1007/s00253-007-1179-2. ISSN: 01757598
26. Pereira, J. P. C.; Verheijen P. J. T. and Straathof, A. J. J.. Growth inhibition of *S. cerevisiae*, *B. subtilis*, and *E. coli* by lignocellulosic and fermentation

Descifrando la aplicabilidad de las bacterias fototróficas púrpura para el tratamiento foto-anaerobio de aguas residuales de refinería mediante el análisis de la inhibición metabólica causada por constituyentes mayoritarios

products. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2016, vol. 100, no. 21, pp. 9069–9080, DOI: 10.1007/s00253-016-7642-1. ISSN: 14320614

27. Barciszewski, J.; Siboska G. E.; Pedersen, B. O.; Clark, B. F. C. and Rattan, S. I. S. A mechanism for the in vivo formation of N6-furfuryladenine, kinetin, as a secondary oxidative damage product of DNA. *FEBS Lett.* 1997, vol. 414, no. 2, pp. 457–460, DOI: 10.1016/S0014-5793(97)01037-5. ISSN: 00145793
28. Horváth, I. S.; Taherzadeh M. J.; Niklasson C. and Lidén, G. Effects of furfural on anaerobic continuous cultivation of *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnol. Bioeng.* 2001, vol. 75, no. 5, pp. 540–549, DOI: 10.1002/bit.10090. ISSN: 00063592
29. Nicolaou, S. A.; Gaida, S. M. and Papoutsakis, E. T. A comparative view of metabolite and substrate stress and tolerance in microbial bioprocessing: From biofuels and chemicals, to biocatalysis and bioremediation. *Metabolic Engineering.* 2010, vol. 12, no. 4, . pp. 307–331. DOI: 10.1016/j.ymben.2010.03.004. ISSN: 10967176
30. Yu, S.; Forsberg A.; Kral K. and Pedersen, M. Furfural and hydroxymethylfurfural inhibition of growth and photosynthesis in spirulina. *Br. Phycol. J.* 1990, vol. 25, no. 2, pp. 141–148. DOI: 10.1080/00071619000650131. ISSN: 00071617
31. Chen, S.; Sun D. and Chung J. S. Anaerobic treatment of highly concentrated aniline wastewater using packed-bed biofilm reactor. *Process Biochem.* 2007, vol. 42, no. 12, pp. 1666–1670. DOI: 10.1016/j.procbio.2007.09.008. ISSN: 13595113
32. Fürhacker, M.; Pressl, A. and Allabashi, R. Aerobic biodegradability of methyl-diethanolamine (MDEA) used in natural gas sweetening plants in batch tests and continuous flow experiments. *Chemosphere.* 2003, vol. 52, no. 10, pp. 1743–1748. DOI: 10.1016/S0045-6535(03)00371-0. ISSN: 00456535
33. Brooks, S. The Toxicity of Selected Primary Amines and Secondary Products to Aquatic Organisms., Oslo, 2008, . Accessed: Jan. 23, 2020. [Online]. Available: [www.niva.no](http://www.niva.no)
34. Brakstad, O. G. et al. Seawater biodegradation of alkanolamines used for CO<sub>2</sub>-capture from natural gas. *Int. J. Greenh. Gas Control.* 2012, vol. 10, pp. 271–277. DOI: 10.1016/j.ijggc.2012.06.016. ISSN: 17505836
35. Poste, A. E.; Grung, M. and Wright, R. F. Amines and amine-related compounds in surface waters: A review of sources, concentrations and aquatic toxicity. *Sci. Total Environ.* 2014, vol. 481, no. 1, pp. 274–279. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.02.066. ISSN: 00489697
36. Sun, B.; Nirmalakhandan, N.; Hall, E.; Wang X. H.; Prakash, J. and Maynes R. Estimating Toxicity of Organic Chemicals to Activated-Sludge Microorganisms. *J. Environ. Eng.* 1994, vol. 120, no. 6, pp. 1459–1469. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(1994)120:6(1459). ISSN: 0733-9372
37. Potezny, N.; Atkinson, E. R.; Rofe, A. M. and Conyers, R. A. J. The inhibition of bacterial cell growth by ketone bodies. *Aust. J. Exp. Biol. Med. Sci.* 1981, vol. 59, no. 5, pp. 639–649. DOI: 10.1038/icb.1981.57. ISSN: 10970290



# VALORIZACIÓN DE FANGOS DE REFINERÍA MEDIANTE HIDRÓLISIS TÉRMICA Y TRATAMIENTO FOTOBIOLOGICO ANAEROBIO DE EFLUENTES DE REFINERÍA

## 1. INTRODUCCIÓN

La industria del petróleo actualmente genera grandes cantidades de residuos altamente peligrosos tanto para el medio ambiente como para la salud humana [1,2]. Entre estos residuos, destacan principalmente los fangos de refinería generados en grandes cantidades durante los procesos de refinado de petróleo, y durante el tratamiento de sus aguas residuales. En la **Figura 1** se muestran las operaciones de tratamiento de aguas residuales de refinado en las que se generan los diferentes fangos: separadores de aceite y agua como los separadores API (American Petroleum Institute), tratamientos de floculación – flotación, y el exceso de fango activado procedente de los reactores biológicos [3]. El fango de refinería generado durante estas operaciones es un residuo recalcitrante caracterizado por ser una emulsión estable de agua, con una elevada concentración de partículas sólidas, hidrocarburos procedentes de petróleo y metales [4]. Actualmente, los tratamientos implementados en las plantas de refinería no posibilitan la valorización de estos residuos,

## ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN
2. CARACTERIZACIÓN FRACCIONAL DEL FANGO DE REFINERÍA
3. TECNOLOGÍAS PARA EL TRATAMIENTO DE FANGOS DE REFINERÍA
  - 3.1 Tecnologías para la recuperación de aceites
  - 3.2 Tecnologías para su eliminación o vertido.
  - 3.3 Tecnologías propuestas para su valorización
4. CASO DE ESTUDIO: HIDRÓLISIS TÉRMICA Y TRATAMIENTO FOTOBIOLOGICO ANAEROBIO DE EFLUENTES DE REFINERÍA
5. CONCLUSIONES
6. REFERENCIAS

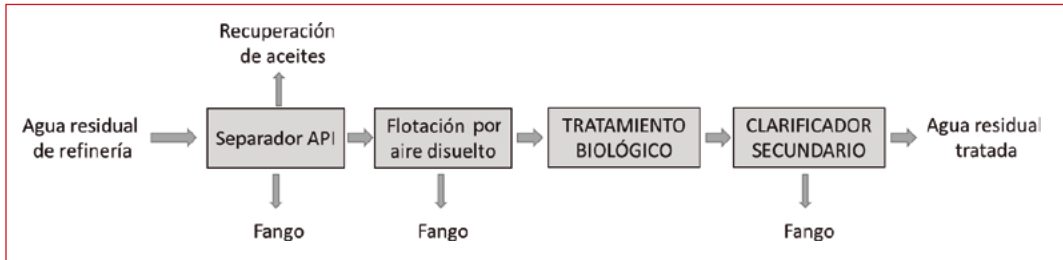
## AUTORES

Sara Jerez Uriarte  
Javier San Martín Poblete  
María Ventura Sánchez-Hornero  
Daniel Puyol Santos  
Raúl Molina Gil  
Juan Antonio Melero Hernández  
Fernando Martínez Castillejo  
María Isabel Pariente Castilla  
Yolanda Segura Urraca

**Grupo de Ingeniería Química y Ambiental (GIQA).**

UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS, MÓSTOLES, MADRID (ESPAÑA).

sin embargo, tienen un fuerte compromiso de reducción y valorización vinculado al Plan de Acción de Economía Circular de la UE, por lo que se requieren esfuerzos adicionales para tratar estos fangos reduciendo su volumen y proponiendo alternativas para su valorización.



■ **Figura 1.** Puntos de generación de fangos en las plantas de tratamiento de aguas residuales de la refinería [5].

Los fangos de refinería, formados típicamente por tres fracciones diferenciadas (aceite, agua y partículas sólidas), contienen elevadas concentraciones de hidrocarburos procedentes del petróleo (PHCs) clasificados generalmente en cuatro grupos: aromáticos, saturados, asfaltenos y/o resinas, con cadenas de carbono desde  $C_5$  hasta  $C_{40}$ , siendo los hidrocarburos alifáticos y aromáticos los presentes en mayor porcentaje en los fangos [3]. Además, presentan otros compuestos tóxicos y peligrosos como son aditivos químicos o metales pesados, y por ello los fangos de refinería han sido clasificados como residuos tóxicos y peligrosos en España, según el Real Decreto 952/1997. Estos compuestos están principalmente asociados a la fase aceitosa, aunque también se pueden encontrar en menor proporción en la fase acuosa y en las partículas sólidas. Las partículas sólidas contenidas en los fangos de refinería están formadas por un elevado contenido inorgánico en forma de arenas y metales pesados mayoritariamente [6]. La fase acuosa está formada por hidrocarburos solubles, principalmente [7], y metales disueltos [8].

Sin embargo, la composición química de los fangos de refinería varía en un amplio rango, en función del origen del petróleo, de los procesos empleados en planta, así como de los equipos

y reactivos químicos utilizados durante el refinado del petróleo. Por ejemplo, los hidrocarburos de petróleo totales (PHCs) presentes en los fangos de refinería generalmente puede variar su concentración en peso desde un 15 % a un 50 %, mientras que el contenido en agua y sólidos pueden estar en un rango de entre 30-85 % y 5-46 %, respectivamente [9-11]. Debido a esta heterogeneidad en su composición química, sus propiedades físicas, tales como, su densidad, viscosidad, y poder calorífico pueden variar significativamente. Además, las propiedades determinadas de un fango de refinería obtenido a partir de una fuente concreta, no pueden hacerse extensivas para otras fuentes o incluso para fangos procedentes de la misma, pero recogido en un día diferente o en un lugar distinto [3]. Por lo tanto, se requiere una caracterización exhaustiva del fango generado para proponer una estrategia de valorización viable técnica y económicamente [8].

Las estrategias descritas en bibliografía para tratar los fangos de refinería generados en la industria del petróleo tienen como objetivos recuperar la fase aceitosa del fango para recircularla al proceso de refinado y la eliminación final del residuo remanente sin posibilidad de ninguna valorización. Para recuperar la fase aceitosa del fango, se emplean diversos tratamientos como la extracción con disolventes [12] y la centrifugación [3]. Por otro lado, para la eliminación final del residuo existen otros métodos como la incineración o solidificación/estabilización [3]. Sin embargo, se deben estudiar otras alternativas novedosas que permitan reducir los problemas socioeconómicos y ambientales asociados con su tratamiento actual.

Debido a ello, en este trabajo se propone la caracterización fraccional de un fango de refinería procedente de un separador API (**Figura 1**) para cada una de las fases que lo componen (aceite, agua y sólido), con el objetivo de determinar sus propiedades fisicoquímicas, y posteriormente plantear diferentes estrategias de valorización del mismo. En este trabajo, de entre las estrategias de valorización propuestas, se muestran los resultados obtenidos para una de ellas centrada en un pretratamiento de hidrólisis térmica del fango de refinería. La hidrólisis térmica (HT) es un tratamiento ampliamente estudiado para fangos de

depuradora [13–15], sin embargo, nunca ha sido aplicado para el tratamiento de un fango procedente de una refinería. Este tratamiento supone un gran interés, debido a que es capaz de reducir el volumen de residuo y además logra aumentar su contenido en carbono orgánico en la fase acuosa, lo cual podría posteriormente mejorar el tratamiento de un agua residual de refinería mediante un tratamiento biológico basado en bacterias fototróficas púrpura (PPB) como el propuesto en el capítulo anterior, ya que este tipo de bacterias necesitan un gran aporte de carga orgánica que, en general, no poseen las aguas residuales provenientes de la refinería y se ha demostrado anteriormente que ofrecen una notable resistencia a los posibles compuestos tóxicos (BTEX, furfural, MDEA y butanona) presentes en este tipo de aguas.

## 2. CARACTERIZACIÓN FRACCIONAL DEL FANGO DE REFINERÍA

El fango objeto de este trabajo procede de un separador API de una refinería de petróleo situada en España. Presenta un color oscuro, similar en aspecto y textura a la del crudo de petróleo. Consta de tres fases diferenciadas: fase aceitosa, fase acuosa y fase sólida, que se analizaron por separado. En primer lugar, el fango se caracterizó mediante diferentes técnicas de análisis fisicoquímicas, con el fin de alcanzar un conocimiento básico de su composición. En la **Tabla 1**, se muestran los resultados obtenidos tras realizar el análisis de los diferentes parámetros, así como los rangos en los que estos parámetros suelen estar presentes según la bibliografía actualmente publicada. Como se puede observar, los fangos de refinería presentan una heterogeneidad elevada, ya que al ser un residuo procedente del refinado de petróleo la composición de éste y los tratamientos que se le apliquen afectan directamente a la composición final de los mismos.

El rango de valores que suelen presentar los fangos de refinería tanto para su densidad como pH, son bastante estables, encontrándose en valores de pH neutro y con una densidad similar o ligeramente superior a la que presenta el agua, como pue-

de observarse en los resultados presentados en la **Tabla 1**. Sin embargo, el poder calorífico es un parámetro físico de los fangos de refinería con un rango de valores más amplio, ya que el resultado obtenido dependerá de la humedad presente en los fangos al realizar el análisis, presentando valores de poder calorífico más bajos cuando la humedad contenida es mayor.

Las principales características químicas determinadas para los fangos de refinería son la demanda química de oxígeno total (DQOt), contenido en hidrocarburos de petróleo totales (PHCs), contenido en sólidos totales (ST) y volátiles (STV) y nitrógeno Kjeldahl total (TKN). El resto de los parámetros analizados, demanda química de oxígeno soluble (DQOs) contenido en nitrógeno en forma de amonio ( $N-NH_4^+$ ), de fósforo en forma de fosfato ( $P-PO_4^{3-}$ ), y contenido en carbono orgánico total (TOC), se determinan para la fase acuosa del fango. En la **Tabla 1**, estos parámetros se han marcado con “\*”.

Basado en los resultados obtenidos y los presentes en bibliografía, los fangos de refinería presentan una elevada concentración de materia orgánica en forma de DQOt y TKN, atribuida principalmente a la fase aceitosa y/o a las partículas sólidas del fango. Sin embargo, su fase acuosa presenta una baja concentración en DQOs, TOC y nutrientes (amonio y fosfato). Finalmente, el contenido en sólidos totales volátiles, de aproximadamente un 50 % respecto a los sólidos totales, confirma una elevada presencia en contenido orgánico en el fango, siendo el 50 % restante materia inorgánica.

**Tabla 1.** Caracterización del fango de refinería analizado comparado con otras fuentes bibliográficas. Adaptado de [8].

Parámetro	Este trabajo	Rango de valores en bibliografía	Referencias
pH	7,4 ± 0,1	6 – 8	[20], [21]
Densidad (kg/L)	1,2 ± 0,1	0,92 – 1,28	[21], [22]
Poder calorífico (kcal/kg)	3765	2038 – 9199	[24], [25]
DQOt (g/kg)	196 ± 18	228 – 406	[27]
TPHs (%)	26,2	5-86	[3], [29]
ST (g/kg)	213 ± 16	100 - 200	[26]
STV (g/kg)	102 ± 8	120 - 850	[26]
TKN (gN/kg)	2,8 ± 0,3	-	NP
DQOs (g/L)*	1,0 ± 0,7	0,36 – 3,7	[26]
N- NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)*	41 ± 4	1829	[30]
P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)*	1,0 ± 0,1	-	NP
TOC (g/L)*	0,2 ± 0,1	180 - 830	[27], [31]

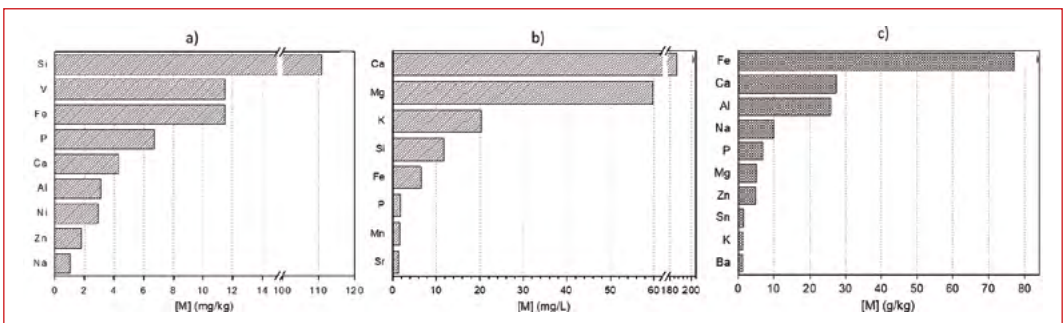
NP = no publicado

Se debe señalar que algunos de los parámetros evaluados, como es el caso del contenido en TKN o de P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, no se encuentran reportados en bibliografía hasta el momento, siendo este el primer trabajo que determina estos parámetros para un fango de refinería.

Los hidrocarburos procedentes del refino de petróleo contenidos en los fangos están principalmente ligados a la fase aceite de este residuo, aunque es posible que en su fase acuosa también exista un contenido a considerar. Mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) se determinó la presencia predominante en la fase aceitosa de alcanos con cadenas de carbono que varían desde C<sub>9</sub> a C<sub>44</sub>, como ha sido también demostrado por otros investigadores [23]. Empleando la misma técnica analítica, se determinó la presencia de compuestos orgánicos en la fase acuosa entre los que destacan, el ácido acético entre otros ácidos grasos volátiles, hidrocarburos como el tridecano, además de compuestos derivados del fenol.

La fase sólida está formada por material carbonoso (30 %) y material inorgánico. El material inorgánico presente en los fangos de refinería se atribuye a la elevada concentración de metales pesados, típicamente presentes en estos residuos. El contenido en metales juega un papel importante a considerar en la posterior valorización de los fangos de refinería, es por ello que, para conocer la concentración de estos compuestos, se realiza el análisis mediante espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-OES) para cada una de las fases que componen el fango.

En la **Figura 2 a)** se muestra el contenido de los metales mayoritarios en la fase aceitosa del fango. En esta fase, el metal presente en mayor concentración es el Si con valores de 110 mg/kg, seguido de Fe con una concentración de 11 mg/kg. Otros autores señalan una elevada concentración de Ni y V, necesitando así un tratamiento adicional si se quiere recircular el aceite extraído de nuevo al proceso de refinación para ser empleado como combustible [32]. El análisis realizado para la fase acuosa del fango (**Figura 2 b)**), por otro lado, muestra elevadas concentraciones de Ca, siendo este el metal presente en mayor concentración (187 mg/L), seguido de Mg y K. Finalmente, la fase sólida del fango de refinería presenta un elevado contenido en Fe representando un 17 % del contenido total de la fase sólida. Ca, Al, Na, P, Mg, y Zn representan también una alta concentración con valores que varían desde 10 a 30 g/kg (**Figura 2 c)**). Esta elevada concentración de hierro ha sido relacionada por algunos autores con la corrosión producida en las paredes de tanques y tuberías por las que circula o reposa el fango [19,33].



■ **Figura 2.** Concentración de metales para las fases del fango de refinería a) aceite b) acuosa y c) sólida [8].

### 3. TECNOLOGÍAS PARA EL TRATAMIENTO DE FANGOS DE REFINERÍA

Los fangos de refinería generados en las plantas de refino de petróleo necesitan un adecuado tratamiento con la finalidad de poder disponerlos en vertedero o ser gestionados de manera correcta por una empresa de tratamiento de residuos.

Los actuales tratamientos empleados en las plantas de refino para gestionar los fangos tienen como objetivo final poder separar la fase aceitosa del resto de fases, ya que los hidrocarburos que contienen pueden ser recirculados a la planta para su aprovechamiento. Los pretratamientos empleados están basados generalmente en procesos físicos, ya sea mecánicamente por gravedad haciendo uso de separadores API [34], o mediante centrifugación [3]. La fracción de residuo que no es aprovechada mediante estas tecnologías es adecuadamente gestionada [6]. Aunque estos métodos son eficaces, suponen altos costes económicos para la planta, necesitan grandes espacios para su instalación y el residuo aún sigue suponiendo un elevado riesgo medioambiental [6]. Es por ello que, surge la necesidad de desarrollar tecnologías que permitan liberar espacios en vertederos cumpliendo así con la pirámide jerárquica de gestión de residuos. Este objetivo se puede lograr mediante el desarrollo de técnicas que 1) reduzcan la cantidad de sólido a depositar en vertedero, y/o 2) permitan valorizar los fangos de refinería, de manera que se transforme el residuo en otras materias primas.

En este apartado se hará un breve resumen de las tecnologías encontradas en bibliografía para el tratamiento de fangos de refinería. Además, se mostrarán las mejores tecnologías posibles para el tratamiento del fango caracterizado en el punto anterior.

#### 3.1. Tecnologías para la recuperación de aceites

El reciclado de aceites consiste en reprocesar y reformular esta fase del fango de refinería, para reducir el volumen de



residuo, evitando así la contaminación ambiental asociada a estos, y utilizar los hidrocarburos contenidos como materia prima en refinería.

La **extracción de aceites con disolventes** es una de las tecnologías empleadas con este objetivo. Este tratamiento consiste en la utilización de diferentes disolventes en distintas proporciones para extraer la fase aceitosa del fango. Posteriormente, la mezcla de disolventes y aceite se separa mediante destilación [32]. Algunos de los disolventes empleados son la metiltilcetona [32], el hexano, el xileno [35]; tolueno [22] keroseno o nafta [36]. Aunque es una tecnología eficiente, con recuperaciones comprendidas entre el 30 y el 95 % en función del disolvente, esa eficiencia disminuye cuando se aplica a gran escala y aumenta su variabilidad [3].

Otra de las tecnologías desarrolladas es el **tratamiento de congelación y descongelación** o “freeze/thaw”. Este tratamiento se basa en la eliminación del contenido en agua del fango, separando el aceite y el agua en dos fases mediante un proceso denominado demulsificación. Este proceso se produce mediante dos mecanismos diferentes, pero produciendo ambos finalmente la separación por gravedad de ambas fases tras su descongelación [3]. La temperatura aplicada para realizar este tratamiento es de  $-20^{\circ}\text{C}$ , variando el tiempo de aplicación de esta temperatura desde 12 hasta 24 horas y con eficiencias de extracción comprendidas entre el 52 y el 65 % [7,37]. Aunque las eficiencias alcanzadas son elevadas, su aplicación a gran escala tiene como inconveniente principal los altos costes que requiere alcanzar las temperaturas de congelación del fango, por lo que podría ser una posibilidad de tratamiento en regiones donde las temperaturas sean bajas de manera natural [3].

Con este mismo objetivo, existen muchos otros tratamientos como la aplicación de **ultrasonidos** permitiendo alcanzar altos rendimientos (incluso del 95 %) de extracción de aceites, aunque los altos costes que suponen la energía utilizada y el mantenimiento del equipo, dificultan su escalado [3]. La **pirólisis** del fango de refinería genera productos que pueden emplearse

como combustible o incluso para producir productos de valor añadido, además de permitir un almacenamiento y transporte del aceite recuperado más sencillo, sin embargo no es rentable y las características del fango pueden ser limitantes [6]. Por último, **la irradiación de microondas** necesita frecuencias entre 900 y 2450 MHz para su aplicación a gran escala, aunque los tiempos que requiere son muy breves, siendo por tanto eficiente energéticamente. Sin embargo, los equipos requeridos y las condiciones de operación hacen que el coste económico sea elevado [6].

### 3.2. Tecnologías para su eliminación o vertido seguro

Diversas tecnologías han sido también desarrolladas con el objetivo final de disponer de manera adecuada el residuo que aún sigue existiendo a pesar de aplicar las diferentes tecnologías de recuperación de aceites antes mencionadas. Es por ello, que estas tecnologías de eliminación o vertido de los fangos de refinería pretenden alcanzar la manera idónea de gestionar el residuo, minimizando o evitando los riesgos medioambientales, que, de no hacerlo, podrían provocar los fangos de refinería. Entre estas tecnologías se destaca la incineración, oxidación, estabilización/solidificación y biorremediación.

La tecnología de **estabilización/solidificación** de fangos consiste en inmovilizar los contaminantes y encapsularlos creando una matriz estable estructuralmente. Esta tecnología permite convertir el residuo en materiales que pueden emplearse para la construcción o transformar el residuo en un material no contaminante que permite su disposición final [6]. Sin embargo, la composición orgánica de los fangos puede afectar en la formación de estos materiales [3].

Por otro lado, la **incineración** de fangos proporciona una fuente de energía que puede emplearse para accionar turbinas de vapor o incluso como fuente de calor en la propia planta, además de reducir notablemente el volumen de residuo. Sin embargo, las emisiones de contaminantes y las cenizas con alto

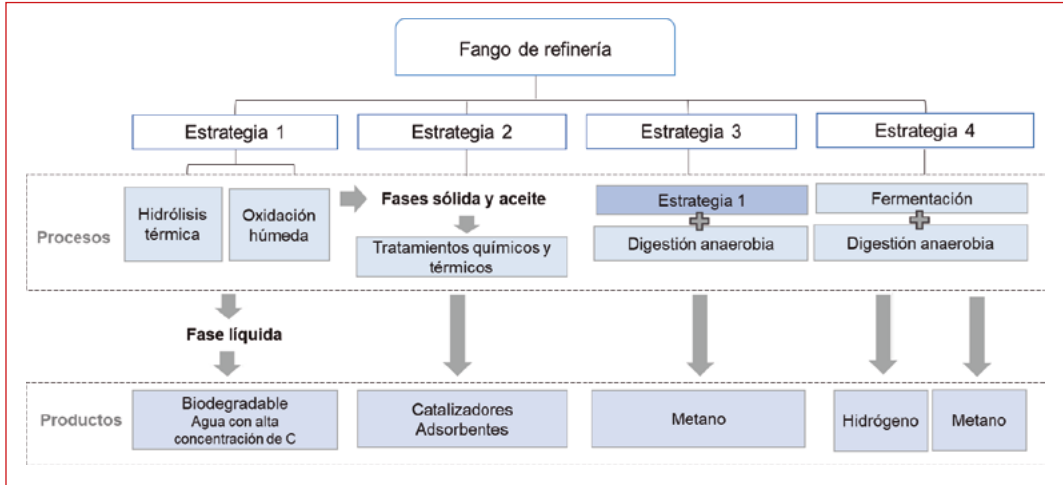
contenido en metales obtenidas tras la incineración suponen las principales desventajas de esta tecnología [3].

Con el objetivo de disminuir la peligrosidad del fango se han descrito otros tipos de tratamiento en bibliografía, como son la oxidación y la biodegradación. Los tratamientos de **oxidación** ya sean tratamientos Fenton, aplicación de ozono, o incluso tratamientos avanzados de oxidación húmeda en aire (WAO) u oxidación con agua supercrítica (SCWO), permiten oxidar los compuestos orgánicos presentes en el fango a CO<sub>2</sub> y agua o en compuestos menos peligrosos [6]. Sin embargo, estos tratamientos se caracterizan por poseer elevados costes de inversión y operación [3].

Finalmente, la **biodegradación** consiste en el tratamiento de los fangos de refinería empleando microorganismos que degradan los compuestos del residuo. Esta tecnología, incluye varios tratamientos como son el tratamiento de suelos, compostaje o lodos biológicos, los cuales dependen de numerosos factores como el tipo de microorganismos, la temperatura, el tiempo, la disponibilidad de nutrientes, así como de las características propias del fango. Sin embargo, los principales inconvenientes de estos es que requieren de grandes espacios, suponen altos costes y/o que el residuo puede suponer riesgos medioambientales [3,6].

### 3.3. Tecnologías propuestas para su valorización

Tal y como se ha señalado anteriormente, ninguna de estas tecnologías es capaz de valorizar los fangos de refinería y de esta manera no solo reducir los gastos económicos asociados a su tratamiento, sino minimizar su impacto medioambiental. Para alcanzar este prometedor objetivo, se proponen varias estrategias de valorización (**Figura 3**) que mediante diferentes tratamientos permitirían obtener de los fangos de refinería diferentes productos finales.



■ **Figura 3.** Esquema de valorización propuesto para el fango de refinería. Adaptado de [8].

La primera estrategia que se plantea consiste en pretratar el fango de refinería mediante un **tratamiento térmico**, como la hidrólisis térmica (HT) o la oxidación húmeda (OH). La HT es una metodología ampliamente estudiada para el tratamiento de fangos de depuradora, debido a que permite la deshidratación de los fangos, además de producir un incremento del contenido en materia orgánica solubilizada, incluso a bajas temperaturas (entre 40 y 180 °C) [38]. Además, los tiempos de reacción necesarios son cortos (30-60 minutos), para reducir costes energéticos. Por otro lado, la OH es una tecnología que produce la oxidación de sustancias orgánicas e inorgánicas que se encuentran en fase acuosa o en suspensión, en presencia de aire u oxígeno, a elevadas temperaturas (150-320 °C) y presiones (20-150 bar) con tiempos de reacción desde 15 a 120 minutos [15]. La OH permite también descomponer compuestos biológicamente refractarios en moléculas más simples y fáciles de tratar, y además es posible producir productos de valor añadido, como ácidos grasos volátiles (AGV) e incluso la energía liberada durante el tratamiento puede ser reutilizada [16]. Por tanto, debido a las ventajas que ofrecen ambas tecnologías, se plantea la posibilidad de realizar dichos pretratamientos sobre los fangos de refinería con el objetivo de producir la solubilización de la materia orgánica, así como su transformación en compuestos más simples, para

posteriormente realizar un tratamiento biológico del efluente acuoso obtenido junto con el agua residual que se produce en refinería, como podría ser el tratamiento fotobiológico anaerobio basado en PPBs planteado en capítulos anteriores. Así, este efluente tendrá un mayor contenido en carga orgánica y en nutrientes, pudiendo mejorar el rendimiento del proceso biológico.

La fase sólida y aceitosa podrían tratarse siguiendo la segunda estrategia, mediante procesos **termoquímicos** para finalmente obtener materiales que podrían emplearse como catalizadores y/o adsorbentes [39] gracias al elevado contenido en metales y compuestos carbonosos de la fase sólida. Obteniendo en este caso, por lo tanto, un claro ejemplo de economía circular en el que no se producen residuos, integrando de nuevo los fangos de refinería en el ciclo productivo.

La estrategia 3 propuesta, consiste en aplicar en primer lugar los procesos de HT u OH de la estrategia 1, para posteriormente realizar un proceso de **digestión anaerobia** sobre el efluente obtenido, con el objetivo final de producir una corriente gaseosa valorizable como fuente de energía. La digestión anaerobia es un proceso esencial en el tratamiento de fangos de depuradora, sin embargo, este proceso no se ha utilizado a día de hoy para fangos de refinería. El biogás generado durante este proceso representa una fuente de energía renovable (60 % metano, 40 % dióxido de carbono aprox.), fácilmente transformable en energía eléctrica y/o térmica [40].

Por último, la estrategia 4 se basa en la combinación de dos tratamientos biológicos, la **fermentación** y posteriormente la digestión anaerobia. Ambos tratamientos son capaces de degradar la materia orgánica contenida en los fangos empleando microorganismos, para producir dos corrientes de gases valorizables, biohidrógeno y biogás [41]. De esta manera, combinando ambos tratamientos se podría obtener de los fangos de refinería dos corrientes valorizables como fuentes energéticas.

## 4. CASO DE ESTUDIO: HIDRÓLISIS TÉRMICA PARA LA MEJORA EN EL TRATAMIENTO FOTOBIOLOGICO ANAEROBIO DE LAS AGUAS RESIDUALES DE REFINO

En este punto se muestran los resultados obtenidos tras realizar el estudio de la estrategia 1 anteriormente planteada. En primer lugar, el pretratamiento de hidrólisis térmica se aplica sobre el fango de refinería utilizando un reactor autoclave de acero inoxidable a diferentes valores de temperaturas (175 y 200 °C) y tiempos de reacción (15, 30 y 60 min) [38]. Para evaluar la efectividad del tratamiento, tras las reacciones se realiza una adecuada caracterización del efluente acuoso obtenido, con el objetivo final de introducir dicho efluente en un tratamiento fotobiológico anaerobio junto con el agua residual de refinería.

De los resultados obtenidos se ha podido demostrar que elevadas temperaturas favorecen una mayor destrucción alcanzando resultados del 50 % de disminución en el contenido de sólidos, mientras que a 175 °C se alcanza como máximo un 25 %, siendo el tiempo de reacción en ambos casos una variable poco influyente en el tratamiento [42]. Otro de los principales aspectos evaluados es la solubilización de compuestos orgánicos hacia el efluente acuoso. Las diferencias no son tan notables entre las dos temperaturas de estudio, siendo en este caso más favorable la solubilización, en términos de DQOs a temperaturas más bajas ya que el requerimiento energético es menor y se alcanza un aumento de solubilización desde 1 g/L hasta 10 g/L. El contenido en amonio se ve favorecido por el aumento de temperatura. Por el contrario, la solubilización de fosfato, aunque es mayor a 200 °C, se ve notablemente afectada por el tiempo de reacción, sufriendo un decrecimiento a tiempos de reacción más largos.

Una vez evaluado el proceso de pretratamiento del fango de refinería, el efluente acuoso obtenido es introducido en un tratamiento biológico fotoanaerobio basado en bacterias fototrófi-

cas púrpura (PPB), junto con las aguas residuales provenientes de refinería. Como se ha mencionado en capítulos anteriores, la utilización de este tipo de microorganismos tiene diferentes ventajas; su metabolismo complejo, poseen una gran relación de consumo de nutrientes por consumo de materia orgánica, y presentan ventajas adicionales frente a tratamientos biológicos convencionales (menor demanda energética y posibilidad de recuperar materia orgánica y nutrientes en forma de compuestos de alto valor añadido) [43].

Sin embargo, para una posible aplicación de este tipo de microorganismos, las aguas de refinería tienen como desventaja principal su bajo contenido en materia orgánica y nutrientes ( $DQO=289$  mg/L,  $N-NH_4^+=4$  mg/L y  $P-PO_4^{3-} < 1$  mg/L), que como se ha mencionado anteriormente, son esenciales para el crecimiento de las bacterias. Es por ello, que la introducción del efluente acuoso obtenido tras la HT del fango podría mejorar el tratamiento.

El posible tratamiento del agua de refinería más la adición del efluente acuoso obtenido tras la HT debe evaluarse, no obstante, con la intención de comprobar si realmente esta fuente de carbono y nutrientes extra promueve el crecimiento de las PPBs. Ensayos realizados en discontinuo exponiendo cultivos de PPB a los distintos efluentes acuosos obtenidos para cada una de las condiciones de tiempo y temperatura de la HT, revelan que el rendimiento del crecimiento de la biomasa respecto al consumo de sustrato se ve multiplicado entre 10 y 30 veces si se compara con el obtenido usando solamente agua de refinería como medio de cultivo. Es más, en el caso del efluente obtenido con las condiciones menos energéticas (menor tiempo y temperatura), dicho rendimiento de la biomasa es similar al obtenido usando un medio de cultivo optimizado para organismos fotoanaerobios [44]. Por tanto, queda demostrado que estos microorganismos pueden valerse de la fracción acuosa de la HT para mejorar el tratamiento del agua de refinería, sin embargo, los compuestos contenidos en este cosustrato son complejos y requieren de un mayor tiempo de acondicionamiento de la biomasa para poder ser consumidos.

## 5. CONCLUSIONES

Una caracterización exhaustiva y fraccional de los fangos de refinería permite conocer la composición del residuo, y las diferentes fases que lo forman, permitiendo diseñar una estrategia de valorización del mismo. La fase aceitosa está formada por hidrocarburos alifáticos principalmente con cadenas de carbono desde  $C_9$  a  $C_{44}$ , mientras que la fase sólida es una mezcla compleja de sólidos inorgánicos, óxidos mixtos, y material carbonoso. La fase acuosa presenta una baja concentración de materia orgánica y nutrientes, además de metales disueltos. De acuerdo con la caracterización realizada, se han propuesto cuatro estrategias para la valorización del fango de refinería; por una parte, se podría obtener un agua biodegradable con un elevado contenido en sustrato mediante un pretratamiento térmico, carbones activados para su utilización como materiales adsorbentes o catalizadores, y dos fuentes energéticas como son el biometano y el biohidrógeno.

En cuanto a la estrategia que ha sido objeto de estudio, el pretratamiento de los fangos de refinería mediante hidrólisis térmica da lugar a un efluente biodegradable debido a la solubilización de materia orgánica en forma de DQO y nutrientes. La solubilización de estos compuestos permite mejorar el crecimiento del cultivo de biomasa de bacterias fototróficas púrpura, alcanzando un rendimiento de biomasa superior al obtenido tratando únicamente el agua residual procedente de la refinería. Debido a que la carga orgánica que presentan las aguas residuales de la refinería suele ser baja en relación con la necesidad de estas bacterias, el aporte del efluente biodegradable, por tanto, podría mejorar la eficiencia del tratamiento de las aguas residuales mediante un sistema biológico fotoanaerobio basado en bacterias fototróficas púrpura.



## 6. REFERENCIAS

1. J. Liu, X. Jiang, L. Zhou, X. Han, y Z. Cui, «Pyrolysis treatment of oil sludge and model-free kinetics analysis», *J. Hazard. Mater.*, vol. 161, n.º 2-3, pp. 1208-1215, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.072.
2. M. Zhao *et al.*, «Insight into essential channel effect of pore structures and hydrogen bonds on the solvent extraction of oily sludge», *J. Hazard. Mater.*, vol. 389, n.º 121826, 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121826.
3. G. Hu, J. Li, y G. Zeng, «Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review», *J. Hazard. Mater.*, vol. 261, pp. 470-490, 2013, doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.07.069.
4. E. A. Mazlova y S. V. Meshcheryakov, «Ecological characteristics of oil sludges», *Chem. Technol. Fuels Oils*, vol. 35, n.º 1, pp. 49-53, 1999, doi: 10.1007/BF02694263.
5. C. E. Santos *et al.*, «Performance evaluation of the main units of a refinery wastewater treatment plant - A case study», *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 3, n.º 3, pp. 2095-2103, 2015, doi: 10.1016/j.jece.2015.07.011.
6. O. A. Johnson y A. C. Affam, «Petroleum sludge treatment and disposal: A review», *Environ. Eng. Res.*, vol. 24, n.º 2, pp. 191-201, 2019, doi: 10.4491/EER.2018.134.
7. J. Zhang, J. Li, R. W. Thring, X. Hu, y X. Song, «Oil recovery from refinery oily sludge via ultrasound and freeze/thaw», *J. Hazard. Mater.*, vol. 203-204, pp. 195-203, 2012, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.12.016.
8. S. Jerez, M. Ventura, R. Molina, M. I. Pariente, F. Martínez, y J. A. Melero, «Comprehensive characterization of an oily sludge from a petrol refinery: A step forward for its valorization within the circular economy strategy», *J. Environ. Manage.*, vol. 285, p. 112124, may 2021, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.112124.
9. S. V. Mohan y K. Chandrasekhar, «Self-induced bio-potential and graphite electron accepting conditions enhances petroleum sludge degradation in bio-electrochemical system with simultaneous power generation», *Bioresour. Technol.*, vol. 102, n.º 20, pp. 9532-9541, 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2011.07.038.
10. R. A. Tahhan, T. G. Ammari, S. J. Goussous, y H. I. Al-Shdaifat, «Enhancing the biodegradation of total petroleum hydrocarbons in oily sludge by a modified bioaugmentation strategy», *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 65, n.º 1, pp. 130-134, 2011, doi: 10.1016/j.ibiod.2010.09.007.
11. W. Liu *et al.*, «Isolation, identification and characterization of *Bacillus amyloliquefaciens* BZ-6, a bacterial isolate for enhancing oil recovery from oily sludge», *Chemosphere*, vol. 87, n.º 10, pp. 1105-1110, 2012, doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.01.059.
12. H. Qin *et al.*, «Treatment of oil shale sludge using solvent extraction and thermo-chemistry», *Chinese J. Environ. Eng.*, vol. 10, n.º 2, pp. 851-857, 2016, doi: 10.12030/j.cjee.20160254.
13. J. Abelleira, S. I. Pérez-Elvira, J. Sánchez-Oneto, J. R. Portela, y E. Nebot, «Advanced Thermal Hydrolysis of secondary sewage sludge: A novel process combining thermal hydrolysis and hydrogen peroxide addition»,

*Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 59, pp. 52-57, 2012, doi: 10.1016/j.resconrec.2011.03.008.

14. I. Sapkaite, E. Barrado, F. Fdz-Polanco, y S. I. Pérez-Elvira, «Optimization of a thermal hydrolysis process for sludge pre-treatment», *J. Environ. Manage.*, vol. 192, pp. 25-30, 2017, doi: 10.1016/j.jenvman.2017.01.043.
15. K. Hii, S. Baroutian, R. Parthasarathy, D. J. Gapes, y N. Eshtiaghi, «A review of wet air oxidation and Thermal Hydrolysis technologies in sludge treatment», *Bioresour. Technol.*, vol. 155, pp. 289-299, 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2013.12.066.
16. M. Kriipalu, M. Marques, D. R. Nammari, y W. Hogland, «Bio-treatment of oily sludge: The contribution of amendment material to the content of target contaminants, and the biodegradation dynamics», *J. Hazard. Mater.*, vol. 148, n.º 3, pp. 616-622, 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.03.017.
17. T. M. Lima, A. F. Fonseca, B. A. Leao, A. H. Munteer, M. R. Tótoia, y A. C. Borges, «Oil Recovery From Fuel Oil Storage Tank Sludge Using Biosurfactants», *Bioremediation Biodegrad.*, vol. 2, p. 1000125, 2011, doi: 10.4172/2155-6199.1000125.
18. F. Nezhdbahadori, M. A. Abdoli, M. Baghdadi, y F. Ghazban, «A comparative study on the efficiency of polar and non-polar solvents in oil sludge recovery using solvent extraction», *Environ. Monit. Assess.*, vol. 190, n.º 7, 2018, doi: 10.1007/s10661-018-6748-6.
19. A. Martínez González, E. E. Silva Lora, y J. C. Escobar Palacio, «Syngas production from oil sludge gasification and its potential use in power generation systems: An energy and exergy analysis», *Energy*, vol. 169, pp. 1175-1190, feb. 2019, doi: 10.1016/j.energy.2018.11.087.
20. L. Zhou, X. Jiang, y J. Liu, «Characteristics of oily sludge combustion in circulating fluidized beds», *J. Hazard. Mater.*, vol. 170, n.º 1, pp. 175-179, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.04.109.
21. B. Mrayyan y M. N. Battikhi, «Biodegradation of total organic carbons (TOC) in Jordanian petroleum sludge», *J. Hazard. Mater.*, vol. 120, n.º 1-3, pp. 127-134, 2005, doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.12.033.
22. L. J. Da Silva, F. C. Alves, y F. P. De França, «A review of the technological solutions for the treatment of oily sludges from petroleum refineries», *Waste Management and Research*, vol. 30, n.º 10. SAGE PublicationsSage UK: London, England, pp. 1016-1030, oct. 02, 2012, doi: 10.1177/0734242X12448517.
23. L. Haak, R. Roy, y K. Pagilla, «Toxicity and biogas production potential of refinery waste sludge for anaerobic digestion», *Chemosphere*, vol. 144, pp. 1170-1176, 2016, doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.09.099.
24. G. Zhen *et al.*, «Strengthened dewaterability of coke-oven plant oily sludge by altering extracellular organics using Fe(II)-activated persulfate oxidation», *Sci. Total Environ.*, vol. 688, pp. 1155-1161, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.06.308.
25. Y. Zhang *et al.*, «Acceleration of organic removal and electricity generation from dewatered oily sludge in a bioelectrochemical system by rhamnolipid addition», *Bioresour. Technol.*, vol. 243, pp. 820-827, 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.07.038.

26. M. A. Nazem y O. Tavakoli, «Bio-oil production from refinery oily sludge using hydrothermal liquefaction technology», *J. Supercrit. Fluids*, vol. 127, pp. 33-40, 2017, doi: 10.1016/j.supflu.2017.03.020.
27. E. A. H. Zubaidy y D. M. Abouelnasr, «Fuel recovery from waste oily sludge using solvent extraction», *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 88, n.º 5, pp. 318-326, 2010, doi: 10.1016/j.psep.2010.04.001.
28. M. Duan, X. Wang, S. Fang, B. Zhao, C. Li, y Y. Xiong, «Treatment of Daqing oily sludge by thermochemical cleaning method», *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 554, pp. 272-278, 2018, doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.06.046.
29. J. Jasmine y S. Mukherji, «Characterization of oily sludge from a refinery and biodegradability assessment using various hydrocarbon degrading strains and reconstituted consortia», *J. Environ. Manage.*, vol. 149, pp. 118-125, 2015, doi: 10.1016/j.jenvman.2014.10.007.
30. B. H. Diya'Uddeen, W. M. A. W. Daud, y A. R. Abdul Aziz, «Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review», *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 89, n.º 2, pp. 95-105, 2011, doi: 10.1016/j.psep.2010.11.003.
31. E. A. Taiwo y J. A. Otolorin, «Oil recovery from petroleum sludge by solvent extraction», *Pet. Sci. Technol.*, vol. 27, n.º 8, pp. 836-844, 2009, doi: 10.1080/10916460802455582.
32. A. Y. El Naggar, E. A. Saad, A. T. Kandil, y H. O. Elmoher, «Petroleum cuts as solvent extractor for oil recovery from petroleum sludge», *J. Pet. Technol. Altern. Fuels*, vol. 1, n.º 1, pp. 10-19, 2010, doi: 10.5897/JPTAF.9000021.
33. D. S. Jean, D. J. Lee, y J. C. S. Wu, «Separation of oil from oily sludge by freezing and thawing», *Water Res.*, vol. 33, n.º 7, pp. 1756-1759, may 1999, doi: 10.1016/S0043-1354(99)00005-6.
34. E. Neyens y J. Baeyens, «A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability», *J. Hazard. Mater.*, vol. 98, n.º 1-3, pp. 51-67, 2003, doi: 10.1016/S0304-3894(02)00320-5.
35. Y. Zhao *et al.*, «Treatment of oily sludge by two-stage wet air oxidation», *J. Energy Inst.*, vol. 92, n.º 5, pp. 1451-1457, 2018, doi: 10.1016/j.joei.2018.08.006.
36. B. Lin, Q. Huang, Y. Yang, y Y. Chi, «Preparation of Fe-char catalyst from tank cleaning oily sludge for the catalytic cracking of oily sludge», *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 139, pp. 308-318, 2019, doi: 10.1016/j.jaap.2019.03.006.
37. R. Wickham, B. Galway, H. Bustamante, y L. D. Nghiem, «Biomethane potential evaluation of co-digestion of sewage sludge and organic wastes», *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 113, pp. 3-8, 2016, doi: 10.1016/j.ibiod.2016.03.018.
38. S. Venkata Mohan, Y. Vijaya Bhaskar, P. Murali Krishna, N. Chandrasekhara Rao, V. Lalit Babu, y P. N. Sarma, «Biohydrogen production from chemical wastewater as substrate by selectively enriched anaerobic mixed consortia: Influence of fermentation pH and substrate composition», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, n.º 13, pp. 2286-2295, 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.03.015.

39. H. Carrère *et al.*, «Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review», *J. Hazard. Mater.*, vol. 183, n.º 1-3, pp. 1-15, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.06.129.
40. D. Puyol, D. J. Batstone, T. Hülsen, S. Astals, M. Peces, y J. O. Krímer, «Resource recovery from wastewater by biological technologies: Opportunities, challenges, and prospects», *Front. Microbiol.*, vol. 7, pp. 1-23, 2017, doi: 10.3389/fmicb.2016.02106.
41. J. G. Ormerod, K. S. Ormerod, y H. Gest, «Light-dependent utilization of organic compounds and photoproduction of molecular hydrogen by photosynthetic bacteria; relationships with nitrogen metabolism», *Arch. Biochem. Biophys.*, vol. 94, n.º 3, pp. 449-463, 1961, doi: 10.1016/0003-9861(61)90073-X.

# TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES URBANAS MEDIANTE PROCESOS FOTOANAEROBIOS BASADOS EN BACTERIAS FOTOTRÓFICAS PÚRPURA

## 1. INTRODUCCIÓN

El sistema productivo actual, basado principalmente en la adquisición de materias primas y la transformación directa de éstas en productos, se encuentra en serio riesgo de inviabilidad a medio plazo [1]. Los motivos para ello son la escasez de algunas materias primas clave, como los combustibles fósiles o nutrientes esenciales como el fósforo. El cambio en el modelo productivo es por tanto imperante y las próximas dos décadas se muestran clave para que el desarrollo humano sea sostenible. El concepto de economía circular muestra que es posible alcanzar el desarrollo sostenible global si el modelo productivo se auto-regenera empleando como materias primas los residuos generados en todos los niveles de los procesos productivos, ya sean agrarios o industriales, así como el consumo humano directo [2]. Con la aparición del concepto de “de la cuna a la cuna” (cradle-to-cradle) se ha hecho evidente que el modelo actual de la triple R (reducir, reciclar y reutilizar) ha quedado obsoleto y es necesario solucionar el problema en origen, y basar el modelo productivo en la completa reutilización de los residuos como materia prima y en el empleo de fuentes de energía renovables [3].

## ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN
2. MATERIALES Y MÉTODOS
  - 2.1 Reactores raceway
  - 2.2 Sistema de tratamiento de agua residual
  - 2.3 Agua residual
  - 2.4 Operación del sistema
  - 2.5 Técnicas analíticas
3. RESULTADOS
  - 3.1 Rendimiento del sistema
  - 3.2 Dinámica del crecimiento de la biomasa fototrófica
  - 3.3 Análisis de la sedimentabilidad de la biomasa
4. CONCLUSIONES
5. REFERENCIAS

## AUTORES

Daniel Puyol Santos<sup>1</sup>,  
 Juan José Espada Sanjurjo<sup>1</sup>,  
 Yolanda Segura Urraca<sup>1</sup>,  
 Iván Rodríguez Hernández<sup>1</sup>,  
 Raúl Molina Gil<sup>1</sup>,  
 Fernando Martínez Castillejo<sup>1</sup>,  
 Juan Antonio Melero  
 Hernández<sup>1</sup>,  
 Víctor Monsalvo García<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Grupo de Ingeniería Química y Ambiental (GIQA).

UNIVERSITY REY JUAN CARLOS,  
 MÓSTOLES, MADRID (ESPAÑA).

<sup>2</sup>FCC AQUALIA, Departamento de  
 Innovación y Tecnología.  
 MADRID (ESPAÑA).

El tratamiento de aguas residuales es una plataforma idónea para basar el desarrollo tecnológico enfocado al cambio de modelo productivo, pues es un sistema ampliamente extendido y muy estudiado [4]. Además, entre el 50 y el 100% de los recursos perdidos como residuos están contenidos en las aguas residuales. El tratamiento de aguas ha evolucionado históricamente a través de tres iteraciones tecnológicas, y en cada paso ha ido incorporando nuevos elementos para poder optimizar el proceso acorde con el modelo productivo y las necesidades sanitarias imperantes. Estas iteraciones sucedieron a finales del siglo XIX (recolección centralizada y control de enfermedades), a principios del siglo XX (eliminación de materia orgánica) y en los años 60 (eliminación de nutrientes). De hecho, se está a punto de entrar en la cuarta iteración tecnológica, en la cual, en lugar de destruir los valiosos recursos contenidos en las aguas residuales, se pretende recuperar la energía potencial, la materia orgánica, los nutrientes esenciales (N, P, K...), así como otros productos de alto valor añadido. Esto se debe no sólo a la necesidad de reducir costes y recursos, particularmente energéticos, sino también por el agotamiento mundial de macronutrientes esenciales no renovables, como el fósforo, y la necesidad de reducir los efectos antropogénicos sobre el ciclo biogeoquímico del nitrógeno [5].

Recientemente, han surgido varias plataformas alternativas de tratamiento de aguas residuales cumpliendo con el concepto de economía circular. Así, según Verstraete y col., es necesaria una separación en origen mediante procesos físicos de membranas, y así regenerar el agua inicialmente, y posteriormente tratar el residuo sólido para obtener rédito energético mediante digestión anaerobia y extracción de recursos mediante procesos físicos y químicos de separación [6]. Van Loosdrecht y col., por su parte, proponen convertir una estación depuradora de aguas en una fábrica de bioproductos en la que la materia prima se obtendría indirectamente de las aguas residuales [4]. McCarty y col. plantean sustituir el tratamiento aerobio de lodos activos por un sistema anaerobio de membrana donde el efluente generado, rico en nutrientes, sea empleado directamente en la agricultura, o bien sometido a un proceso de eliminación de N mediante oxidación anaerobia de amonio [7].

Otros autores como Batstone y col. han propuesto un sistema de depuración en tres etapas: acumulación total de la materia orgánica y los nutrientes en biomasa mediante un biorreactor de membrana, liberación de los nutrientes y energética mediante digestión anaerobia y recuperación de nutrientes mediante precipitación como estruvita [5]. El posterior desarrollo de la tecnología ha servido para sentar las bases de esta nueva plataforma para el tratamiento de aguas residuales con recuperación intrínseca de recursos y energía [8–10]. En esta plataforma el núcleo principal es la etapa de acumulación, realizada mediante la acción de bacterias anaerobias fototróficas púrpura (PPB).

Las bacterias PPB son un amplio grupo de bacterias fototróficas que realizan fotosíntesis anoxigénica (sin mediar el  $O_2$  como aceptor de electrones). Este tipo de fototrofía necesita radiación en el infrarrojo cercano (entre 700-1200 nm), la cual es menos costosa de producir y más eficiente que la radiación en el espectro visible que emplean otros organismos fototróficos como las algas o las cianobacterias [11]. Son los organismos vivos con el metabolismo más complejo que existe, ya que son capaces de realizar 5 de 8 posibles combinaciones metabólicas entre fuente de C, de energía y de poder reductor [12]. Además, son agentes principales en los ciclos biogeoquímicos del C, N, H, P, S y Fe. Por ello, estas bacterias han sido empleadas con éxito en la depuración biológica de aguas residuales domésticas [13] e industriales de muy diversa naturaleza [14–17]. Sin embargo, su complejo metabolismo permite ampliar mucho más el espectro de sus aplicaciones.

Las bacterias PPB permiten asimilar elevadas cantidades de nutrientes debido a su metabolismo. Son capaces de bioacumular P como polifosfatos, de manera similar a otros organismos hiperacumuladores de P pero sin necesidad de oxígeno, dado que emplean la luz infrarroja en el proceso [11, 18]. Además, debido a su complejo fotosistema, requieren grandes cantidades de N para generar los complejos proteicos presentes en sus pigmentos fotosintéticos (bacterioclorofilas), en los centros de reacción y en su cadena de transporte de electrones [11]. Por ello, sus necesidades de N inorgánico son

excepcionalmente elevadas. Estas dos cualidades hacen de las PPB organismos idóneos para la acumulación de nutrientes, paso previo a su posterior recuperación [19]. En este sentido existen publicaciones sobre el metabolismo de las bacterias PPB aplicado al tratamiento de aguas residuales domésticas, incluyendo la acumulación de nutrientes, así como trabajos sobre la hiperacumulación de polifosfato [8]. Por otro lado, se ha conseguido el empleo de PPBs para el tratamiento directo de aguas residuales urbanas, alcanzando rendimientos de recuperación potencial de C, N y P cerca del 100% en una sola etapa, trabajando con tiempos de retención hidráulicos (HRT) entre 12 y 24 h y tiempos de retención celular (SRT) de 3-5 d, mediante la utilización de un fotorreactor anaerobio de membrana (AnMBR). Estos valores son muy inferiores a los empleados habitualmente en sistemas anaerobios, y comparables con los sistemas de tratamiento convencionales de lodos activos, aunque sin requerir oxígeno en el proceso [9]. Asimismo, se ha demostrado la viabilidad de la tecnología trabajando a temperaturas psicrófilas (10 °C) durante un periodo de más de 250 d consecutivos, alcanzándose rendimientos similares a la operación a temperaturas más suaves (25 °C) [10]. En la práctica, no obstante, la limitación principal de los sistemas de tratamiento de aguas domésticas basados en PPBs radica en la iluminación necesaria para el crecimiento de las bacterias. La iluminación artificial multiplica los costes operativos, y por ello se hace inviable para el tratamiento de aguas residuales [20]. Por ello, los avances más recientes se basan en el empleo de reactores con iluminación natural, tales como reactores tubulares, reactores de paneles planos y carruseles (o canales abiertos) [21].

En este trabajo se presenta un nuevo modelo de reactor fototrófico para el tratamiento de aguas residuales domésticas empleando PPBs. El sistema consiste en un reactor de canales abiertos operando en modo anaerobio, sometido a condiciones propicias para el crecimiento de PPBs. Se ha analizado la puesta en marcha del sistema, así como las condiciones operativas para optimizar el tratamiento de aguas residuales domésticas, específicamente la eliminación no destructiva de materia orgánica, sólidos en suspensión y nutrientes.



## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Reactores raceway

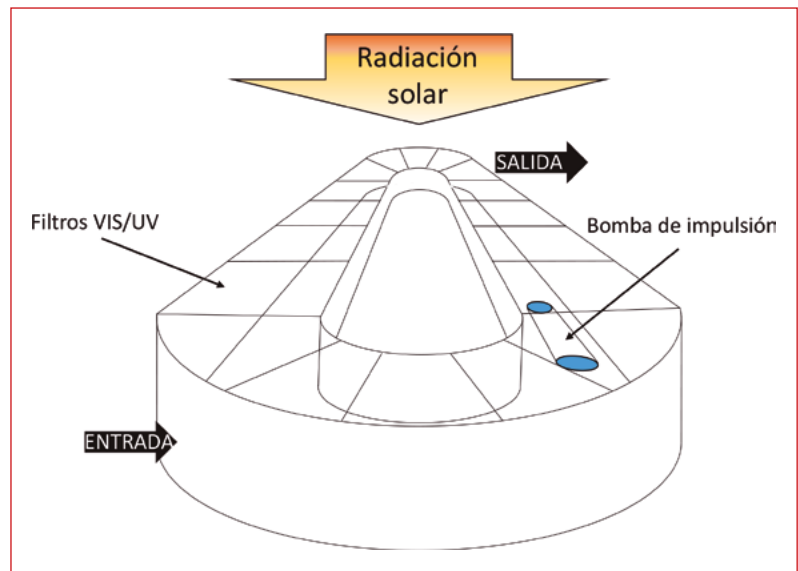
Se emplearon dos reactores iguales tipo raceway de 540 L de capacidad para el crecimiento de bacterias PPB cuyo esquema se muestra en la **Figura 1**. El agua residual se impulsa internamente mediante el empleo de palas giratorias. Tanto el sistema de palas como la superficie de los reactores están cubiertos: el sistema de palas mediante una cubierta de aluminio, y la superficie de los reactores por varias tapas de metacrilato transparente, el cual está sellado herméticamente para asegurar condiciones anaerobias y cubierto por una lámina opaca a la luz visible y transparente a la luz infrarroja para evitar el crecimiento de otros organismos fotosintéticos como algas o cianobacterias. Las tapas situadas en los extremos de los raceway están provistas de dos puertos para toma de muestras gaseosas y para permitir inertizar el sistema. El centro de los raceway dispone de un puerto tubular conectado a la parte inferior de los reactores para permitir toma de muestra líquida, y regular la presión del espacio de cabeza. Además, en este puerto se sumerge un controlador de nivel para mantener el volumen del reactor constante.

Los raceways están iluminados de forma artificial mediante el empleo de 10 bombillas de 150 W por cada reactor, que suministran la radiación infrarroja necesaria para mantener el sistema. El sistema está diseñado para poder emplear luz solar sin necesidad de realizar ninguna modificación estructural adicional.

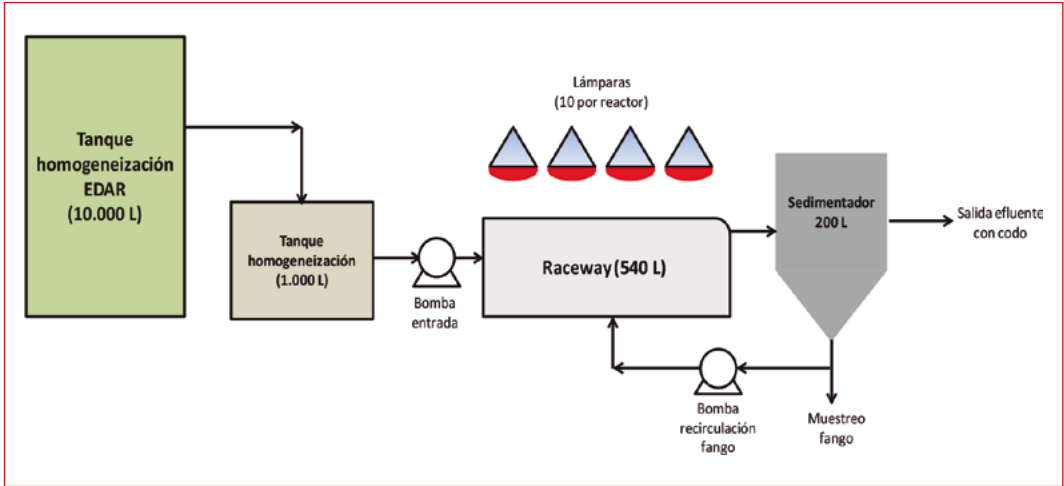
### 2.2. Sistema de tratamiento de agua residual

En la **Figura 2** se muestra de forma esquemática el sistema de tratamiento de aguas residuales basado en reactores tipo raceway. El reactor se alimenta a través del empleo de bombas de tornillo helicoidal desde un tanque de homogeneización de 1 m<sup>3</sup>, que a su vez está conectado al tanque de homogeneización de la EDAR de la URJC. Los reactores están conectados a un

sistema de recirculación de biomasa, consistente en un decantador secundario conectado a la salida de los raceways situada en la parte inferior de los mismos, y que se activa mediante el controlador de nivel descrito con anterioridad. La salida de los decantadores es por rebose, mientras que el retorno de biomasa al sistema se realiza de forma manual, accionando una válvula de bola en T. Esta válvula está también conectada a la purga del sistema, de tal manera que la forma de realizar el retorno de la biomasa es a través de la medida de los SST y SSV de la purga y, en función de dicho valor, retornar a los raceways el volumen necesario para mantener la concentración de biomasa constante, o bien aumentarla/disminuirla en caso necesario. De esta forma, además, se controla el tiempo de residencia celular.



■ **Figura 1.** Esquema tipo de los reactores tipo raceway empleados.



■ **Figura 2.** Diagrama del sistema de tratamiento de aguas residuales mediante PPB.

### 2.3. Agua residual

Los reactores se alimentaron con agua residual procedente de la EDAR de la URJC. El resumen de las características del agua se describe en la **Tabla 1**. Este agua presenta una concentración de materia orgánica disuelta baja (300 mg sDQO/L), siendo la relación DQO/N/P de 100/8,3/1,3. Sin embargo, teniendo en cuenta que el contenido orgánico inerte del agua residual es de aproximadamente el 20%, la relación fisiológica real es de aproximadamente 100/10,3/1,7. Este agua es, en teoría, apta para el tratamiento mediante bacterias fototróficas sin necesidad de aporte extra de materia orgánica, o con un aporte mínimo.

**Tabla 1.** Caracterización del agua residual alimentada a los reactores (valor promedio y desviación estándar). Número de muestras = 10.

Parámetro	Valor medio	Desviación estándar
DQOs (mg/L)	300,4	59,3
DQOt (mg/L)	623,7	177,8
N-NH <sub>4</sub> (mg/L)	24,7	8,6
P-PO <sub>4</sub> (mg/L)	4,0	0,7
P-Total (mg/L)	15,2	6,8
SST (g/L)	0,16	0,08
SSV (g/L)	0,13	0,05

## 2.4. Operación del sistema

Los reactores se pusieron en marcha en régimen discontinuo, y se operaron de esta forma durante 88 días. Durante este tiempo, los sistemas se alimentaron y se vaciaron de forma manual empleando una bomba centrífuga. El vaciado y posterior llenado se realizaba una vez por semana, extrayendo aproximadamente la mitad del volumen de cada reactor. Una vez puesto en marcha el sistema de control de la biomasa, se procedió a la operación de los reactores en continuo. Para ello, se empezó a trabajar con un HRT de 52 h sin control del SRT. Este se empezó a controlar a partir del día 118 de operación, cuando la concentración de biomasa en el interior era de 500 mg SSV/L, y se fijó en 5 días. La **Tabla 2** muestra el resumen de las condiciones de operación de los fotoreactores.

**Tabla 2.** Condiciones operativas de los fotoreactores anaerobios.

Etapa	Duración (d)	HRT (h)	Régimen	Adición de sustrato extra*
I	88	-	Discontinuo	No
II	40	52	Continuo	No
III	44	48	Continuo	Si
	30	36	Continuo	Si
	18	36**	Continuo	Si
IV	22	24	Continuo	Si
	26	18	Continuo	Si

\* 300 mgDQO/L acetato \*\* A partir de esta etapa, se instaló un sistema automático de recirculación de biomasa en ambos reactores y se retiró la tapa del reactor 2, dejando únicamente la lámina opaca a la radiación visible y ultravioleta.

## 2.5. Técnicas analíticas

Todos los análisis realizados se basaron en el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

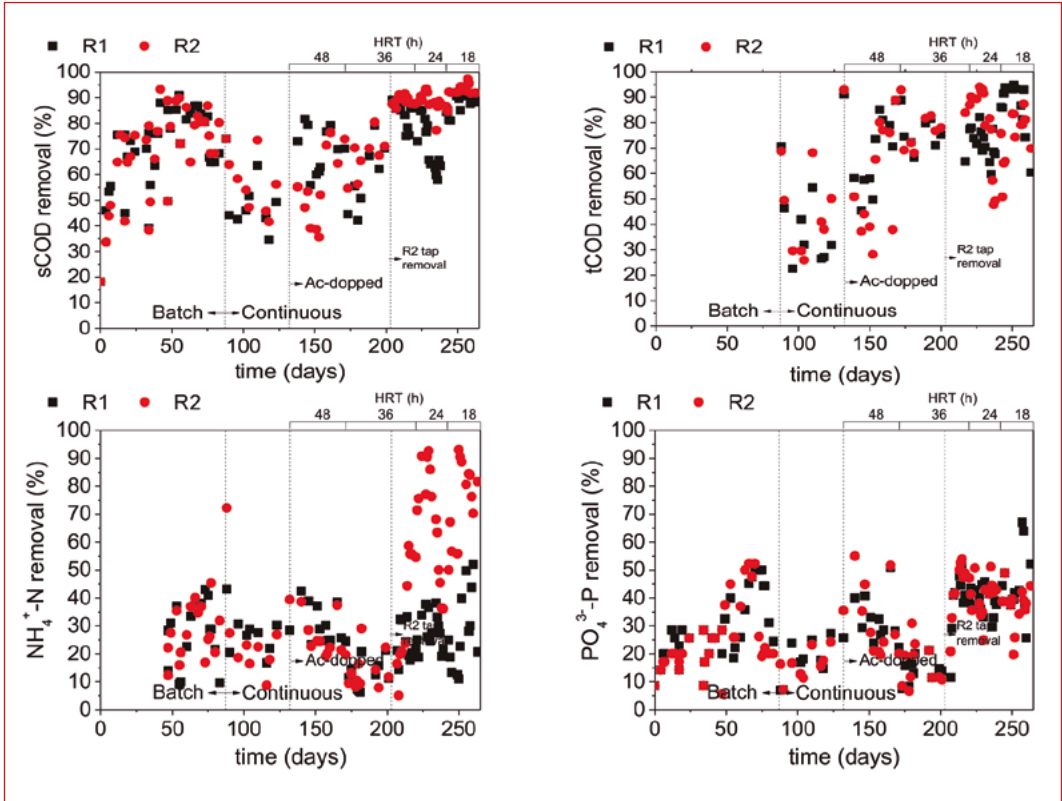
## 3. RESULTADOS

### 3.1. Rendimiento del sistema

La **Figura 3** muestra la evolución temporal de la eficiencia en la degradación de materia orgánica disuelta (DQOs), y total (DQOt), amonio y fosfato en los reactores R1 y R2. La puesta en marcha del sistema se realizó en discontinuo hasta que se alcanzó una eficiencia de degradación de la DQO, N y P de aproximadamente 85, 40 y 50%, respectivamente, para los reactores del sistema. Durante la operación en discontinuo, inicialmente se observa un incremento paulatino de la eficiencia de eliminación de DQOs. Sin embargo, no se ve reflejado en la eliminación de nutrientes. Posteriormente, se observa un incremento en la asimilación de N y P, hasta alcanzar valores en torno a 45% y 50%, respectivamente.

La operación en continuo de los reactores supuso un cambio importante en el comportamiento de los mismos. Como puede apreciarse en la **Figura 3**, el rendimiento del sistema disminuyó hasta valores de eliminación de DQO soluble de en torno al 40%, así como de nutrientes (Etapa II). La eliminación de fosfato también sufrió una disminución importante. Debido al bajo rendimiento de los reactores, se decidió añadir una fuente extra de materia orgánica, consistente en acetato de sodio (300 mgDQO/L). Los valores de eficiencia de degradación de DQO muestran a partir del día 132 (Etapa III) una recuperación debido a ese aporte extra de DQO.

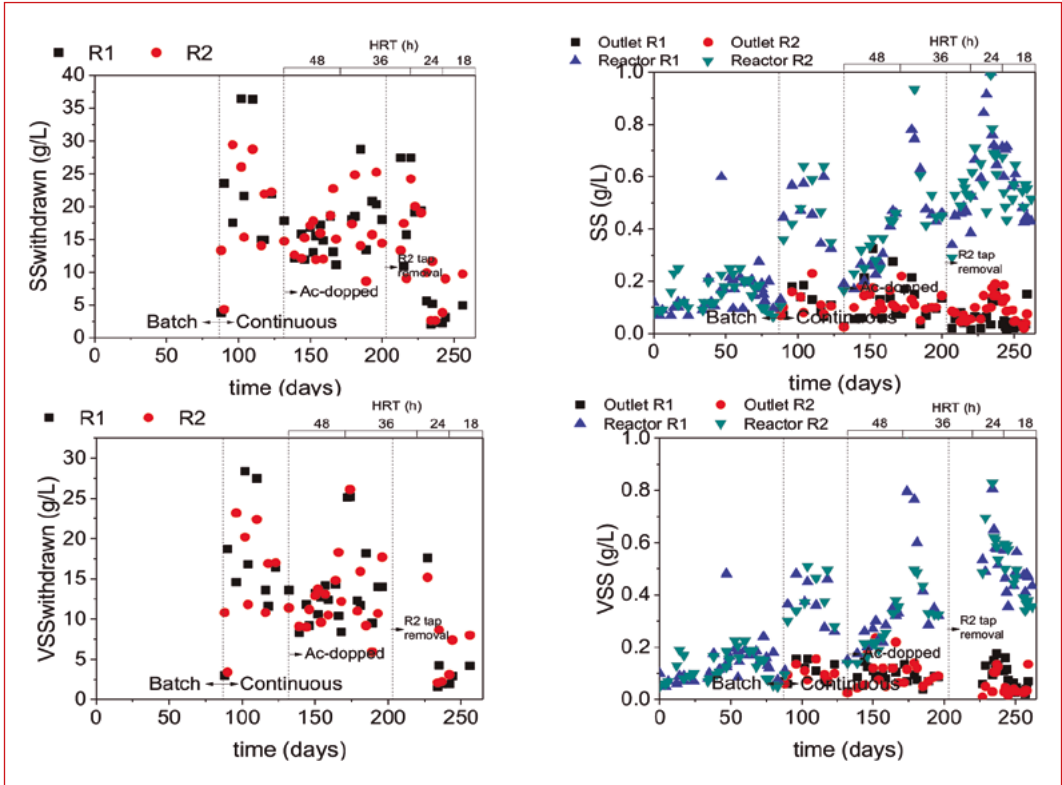
La continua disminución de la eficacia de degradación de N y P durante la Etapa III fue debida a ineficiencias del control manual del tiempo de retención del sistema. Los cambios operativos introducidos durante la Etapa IV mejoraron el funcionamiento de los reactores, especialmente del reactor 2. En esta etapa se encontraron fluctuaciones en los valores de degradación relacionadas con la concentración de biomasa.



■ **Figura 3.** Eficiencia de degradación de DQO, N y P en el el reactor R1 (en negro) y R2 (en rojo).

### 3.2. Dinámica del crecimiento de la biomasa fototrófica

La **Figura 4** muestra el estudio dinámico de los sólidos en el sistema. Durante las Etapas III y IV (días 175 y 234, respectivamente) se observó un aumento de la concentración de biomasa en el reactor 1 y 2 de aproximadamente 1350 y 1000 mg VSS/L, respectivamente, acompañado de una disminución de la eficiencia de eliminación. Esto probablemente es debido a una limitación de la transferencia de radiación debido a la elevada concentración de biomasa. Para tratar de mejorar el control de la concentración de biomasa en el interior del reactor se aumentó la purga del sistema, lo que permitió que el sistema funcionase de manera adecuada, y se fijó el SRT en 5 días. La concentración óptima de biomasa en el interior de los reactores se fijó en 535 mg SSV/L (628 mg SST/L).



■ **Figura 4.** Evolución de los sólidos en el sistema. Sólidos totales (a) y suspendidos (b) de la purga y sólidos totales (c) y suspendidos (d) en el reactor y en el efluente.

### 3.3. Análisis de la sedimentabilidad de la biomasa

Uno de los parámetros que se estudió sobre la biomasa obtenida fue su capacidad de sedimentación. Para ello se tomaron muestras de biomasa a diferentes días y diferentes HRT en los reactores R1 y R2, como se recoge en la **Tabla 3**.

**Tabla 3.** Capacidad de sedimentación de la biomasa a diferentes HRT.

Reactor	Tiempo (d)	HRT (h)	Índice volumétrico de fangos (IVF) (mL/g)	Eficiencia de sedimentación (%)
R1	80	36	159	85
R2	80	36	82	95
R1	90	24	143	86
R2	90	24	103	96
R1	80	36	159	85

Es destacable que la biomasa del reactor R2 mostró una mejor capacidad para sedimentar que la biomasa extraída del reactor R1, como se puede apreciar en los resultados obtenidos para IVF y eficiencia de sedimentación. Asimismo, estos resultados se pueden corroborar de forma visual en la **Figura 5**. Este hecho puede deberse a una elevada actividad de la biomasa fototrófica debido a una mejor penetración de la luz, lo que evitaría la proliferación de microorganismos anaerobios quimiotróficos que pueden generar un exceso de lodos.

■ **Figura 5.**  
Aspecto de la  
biomasa  
microbiana del  
reactor R1  
(izquierda) y R2  
(derecha) a HRT  
= 24 h.





En cualquier caso, los valores de sedimentabilidad de la biomasa son similares a los publicados en bibliografía para el procesos basados en lodos activos, lo que refuerza el uso de reactores anaerobios tipo raceway como alternativa a los reactores biológicos anaerobios de membrana en el concepto *Partition/Release/Recovery* [21].

## 4. CONCLUSIONES

Se han puesto a punto reactores fototróficos anaerobios tipo raceway para el tratamiento de aguas residuales mediante bacterias fototróficas púrpura. Durante la etapa de puesta a punto en discontinuo, la biomasa fototrófica se ha desarrollado en el interior del reactor. Sin embargo, la baja velocidad de carga orgánica ha supuesto el desarrollo de una estrategia acumulativa de la biomasa, limitando su crecimiento y la asimilación de nutrientes. Durante la etapa en continuo, la biomasa cambió su estrategia metabólica, aumentando la relación demanda química de oxígeno (DQO)/N/P asimilado. Se logró alcanzar valores de vertido en los parámetros de DQO, SST, SSV y  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ , para lo que fue necesario añadir un aporte extra de DQO en forma de acetato (300 mgDQO/L). El sistema se estabilizó cuando se controló de forma adecuada el tiempo de residencia celular en 5 días, alcanzándose una concentración de biomasa de 535 mgSSV/L. El análisis de la biomasa obtenida en los reactores muestra similitud en cuanto a su sedimentabilidad con respecto a sistemas tradicionales como los lodos activos. Los resultados obtenidos con esta tecnología son prometedores y suponen un avance en el concepto *Partition/Release/Recovery* dentro del campo de depuración de aguas residuales. El sistema se presenta como una alternativa a los procesos convencionales de tratamiento de aguas, siendo capaz de llegar a valores de vertido en una única etapa en los parámetros de DQO, N y sólidos en suspensión.

## 5. REFERENCIAS

1. Lovins, L. H., Rethinking production. State of the World 2008, 2008, 34.
2. Pearce, D. W.; Turner, R. K., Economics of natural resources and the environment. JHU Press: 1990.
3. McDonough, W.; Braungart, M. Cradle to cradle: Remaking the way we make things. MacMillan: 2010.
4. van Loosdrecht, M. C. M.; Brdjanovic, D. Anticipating the next century of wastewater treatment. *Science*. 2014, 344 (6191), 1452-1453.
5. Batstone, D. J.; Hülsen, T.; Mehta, C. M.; Keller, J. Platforms for energy and nutrient recovery from domestic wastewater: A review. *Chemosphere* 2014, (0).
6. Verstraete, W.; Van de Caveye, P.; Diamantis, V. Maximum use of resources present in domestic "used water". *Bioresource Technology* 2009, 100 (23), 5537-5545.
7. McCarty, P. L.; Bae, J.; Kim, J. Domestic Wastewater Treatment as a Net Energy Producer—Can This be Achieved? *Environmental Science & Technology*. 2011, 45 (17), 7100-7106.
8. Puyol, D.; Barry, E.; Hülsen, T.; Lu, Y.; Keller, J.; Batstone, D. A mechanistic model for anaerobic phototrophs in domestic wastewater applications: Photo-anaerobic model (PANM). *Water Research*. 2016, 116, 1, 241-253.
9. Puyol, D., Lu, K., Hülsen, T., Barry, E., Yuan, Z., y Batstone, D. Polyphosphate accumulation by purple phototrophic bacteria for total phosphorus reclaim from domestic wastewater. In IWA Resource Recovery Conference, 2015.
10. Hülsen, T.; Barry, E.; Lu, Y.; Puyol, D.; Keller, J.; Batstone, D., Domestic wastewater treatment with purple phototrophic bacteria using a novel continuous photo anaerobic membrane bioreactor. *Water Research*. 2016, 100, 1, 486-495.
11. Hülsen, T.; Barry, E.; Lu, Y.; Puyol, D.; Batstone, D., Low temperature treatment of domestic wastewater by purple phototrophic bacteria: performance, activity, and community. *Water Research*. 2016, 100, 1, 537-545.
12. Hunter, C. N., *The Purple Phototrophic Bacteria*. Springer: 2008.
13. McKinlay, J. B.; Harwood, C. S., Carbon dioxide fixation as a central redox cofactor recycling mechanism in bacteria. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 2010, 107, (26), 11669-11675.
14. Hülsen, T.; Batstone, D. J.; Keller, J., Phototrophic bacteria for nutrient recovery from domestic wastewater. *Water Res* 2014, 50, 18-26.
15. Chiemchaisri, C.; Jaitrong, L.; Honda, R.; Fukushi, K.; Yamamoto, K., Photosynthetic bacteria pond system with infra-red transmitting filter for the treatment and recovery of organic carbon from industrial wastewater. In 2007; Vol. 56, pp 109-116.
16. Kantachote, D.; Torpee, S.; Umsakul, K., The potential use of anoxygenic phototrophic bacteria for treating latex rubber sheet wastewater. *Electronic Journal of Biotechnology* 2005, 8, (3), 314-323.

17. Kim, M. K.; Choi, K.-M.; Yin, C.-R.; Lee, K.-Y.; Im, W.-T.; Lim, J. H.; Lee, S.-T., Odorous swine wastewater treatment by purple non-sulfur bacteria, *Rhodospseudomonas palustris*, isolated from eutrophicated ponds. *Biotechnology letters* 2004, 26, (10), 819-822.
18. Zhu, H.; Suzuki, T.; Tsygankov, A. A.; Asada, Y.; Miyake, J., Hydrogen production from tofu wastewater by *Rhodobacter sphaeroides* immobilized in agar gels. *International Journal of Hydrogen Energy* 1999, 24, (4), 305-310.
19. Khatipov, E.; Miyake, M.; Miyake, J.; Asada, Y., Accumulation of poly- $\beta$ -hydroxybutyrate by *Rhodobacter sphaeroides* on various carbon and nitrogen substrates. *FEMS Microbiology Letters* 1998, 162, (1), 39-45.
20. Capson-Tojo, G.; Batstone, D. J.; Grassino, M.; Vlaeminck, S. E.; Puyol, D.; Verstraete, W.; ... y Hülsen, T. Purple phototrophic bacteria for resource recovery: Challenges and opportunities. *Biotechnology Advances*. 2020, 107567.
21. Puyol, D.; Monsalvo, V. M.; Marin, E.; Rogalla, F.; Melero, J. A.; Martinez, F.; ... y Batstone, D. J. Purple phototrophic bacteria as a platform to create the next generation of wastewater treatment plants: Energy and resource recovery. *Wastewater Treatment Residues as Resources for Biorefinery Products and Biofuels*. 2019, 255.



# IDENTIFICACIÓN PRECOZ DEL EFECTO TÓXICO DE FÁRMACOS SOBRE LA BIOMASA ANAEROBIA EN DIGESTORES

## 1. INTRODUCCIÓN

La digestión anaerobia es una tecnología adecuada para tratar los residuos sólidos y las aguas residuales, considerándose como una tecnología de tratamiento de residuos para producción de energía, debido a la generación de biogás, producto final de la degradación de la materia orgánica por esta vía.

Hoy en día, el desarrollo tecnológico depende en gran medida de los recursos energéticos que deben ser renovables y ecológicos. El biogás es un recurso ecológico, económico y alternativo a los combustibles fósiles, por lo que su producción a partir de efluentes y residuos orgánicos está cobrando un importante y renovado interés en el sector de las tecnologías ambientales.

En la operación de los reactores anaerobios a escala industrial, se deben controlar numerosos parámetros fisicoquímicos como: temperatura, pH, alcalinidad, carga orgánica alimentada, ácido grasos volátiles (AGV), sólidos en suspensión entre otros. De hecho, el funcionamiento de los digestores anaerobios a nivel industrial suele monitorizarse, con alto grado de automatización, exclusivamente a través de dichos parámetros [1,2].

## ÍNDICE

### 1. INTRODUCCIÓN

- 1.1 Enzimas clave en el proceso de degradación anaerobia y detección de estrés

### 2. PROCEDIMIENTO DE DETECCIÓN DE ESTRÉS EN REACTOR ANAEROBIO

- 2.1 Reactivos
- 2.2 Métodos y equipos
- 2.3 Producción de biomasa anaerobia
- 2.4 Contacto de la biomasa anaerobia con los contaminantes emergentes

### 3. RESULTADOS

### 4. CONCLUSIONES

### 5. REFERENCIAS

## AUTORES

Mabel Díaz Cubilla<sup>1</sup>

Pedro Letón García<sup>2,3</sup>

Ana Karina Boltes Espínola<sup>2,3</sup>

#### <sup>1</sup>Ingeniería Química.

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ, ALCALÁ DE HENARES, MADRID (ESPAÑA).

#### <sup>2</sup>Grupo Bioe. Ingeniería Química.

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ, ALCALÁ DE HENARES, MADRID (ESPAÑA).

#### <sup>3</sup>Instituto IMDEA Agua.

ALCALÁ DE HENARES, MADRID (ESPAÑA).

Si bien los microorganismos y sus enzimas juegan un papel crucial en la digestión anaerobia y son esenciales para un proceso eficiente, no es habitual realizar un seguimiento continuo de las poblaciones bacterianas, ni de sus actividades enzimáticas asociadas a ellas, aspecto que debería ser estudiado y analizado para anticiparse a los posibles problemas de operación en el digestor [3].

Las enzimas son catalizadores orgánicos producidos por seres vivos y utilizados por ellos para acelerar la velocidad de infinidad de reacciones bioquímicas, cuyas principales características son: su especificidad y la tasa de la reacción que catalizan. La especificidad nos da a entender que una enzima conduce la transformación de una sustancia química a lo largo de una trayectoria concreta. Por otro lado, la tasa, da cuenta de la velocidad a la que la reacción se produce en presencia de la enzima. En una mezcla dada de compuestos orgánicos e inorgánicos, tal como ocurre en las aguas residuales, muchas reacciones son termodinámicamente espontáneas, pero no ocurren por sí mismas en condiciones normales de presión y temperatura. Sin embargo, cuando los organismos tienen las enzimas adecuadas en proporciones correctas, pueden llevarse a cabo estas transformaciones, además de controlar y dirigir la trayectoria de las reacciones químicas que se producen.

La presencia de situaciones de estrés, como: cambios de temperatura, condiciones oxidantes, sustancias tóxicas, etc., modifican la actividad enzimática de forma inmediata. Algunas de las enzimas actúan como defensa ante el ataque de tóxicos, para transformar y neutralizar las sustancias nocivas, así como para corregir los desequilibrios en el medio de cultivo. Todo esto se traduce en cambios rápidos en la expresión de ciertas enzimas, así como en las velocidades de las reacciones enzimáticas, que pueden detectarse rápidamente y con ello dar una señal de alarma que informe del mal funcionamiento o de un posible peligro en la estabilidad del proceso de digestión anaerobia. Esta señal biológica generada por las enzimas, como respuesta a una situación de estrés, es rápida, mucho más que la monitorización de los parámetros físicoquímicos clásicos. Además, para un diagnóstico eficaz del funcionamiento del reactor, se

necesita un análisis histórico de la evolución de estos parámetros fisicoquímicos en conjunto, hechos que retrasan la toma de decisiones y las actuaciones que se deben realizar para mantener un funcionamiento estable de los reactores anaerobios.

El estrés generado en un reactor anaerobio podría asociarse a la presencia de los denominados contaminantes emergentes, presentes en numerosos efluentes y residuos orgánicos en general, especialmente en los lodos de depuradora. Estos microcontaminantes consisten en una amplia y creciente gama de sustancias antropogénicas, incluyendo productos farmacéuticos y para el cuidado personal, hormonas esteroides, productos químicos industriales, pesticidas, etc. Las plantas de tratamiento de aguas residuales actuales no están diseñadas específicamente para eliminar estos microcontaminantes [4]. Su biotransformación durante el tratamiento de aguas residuales no es completa [5,6], y muchos son parcialmente absorbidos en lodos de depuradora [7], pudiendo afectar a la biodegradación anaerobia de la materia orgánica [8].

Resultaría de gran interés, por tanto, disponer de técnicas de detección de situaciones de estrés de sistemas anaerobios, que permitan actuar más rápidamente y evitar la pérdida de rendimiento en la degradación global de la materia orgánica.

Por todo ello, en este trabajo se plantea una estrategia para la detección precoz de los efectos negativos causados por la presencia de fármacos microcontaminantes, específicamente algunos de los más abundantes y generalizados como carbamazepina (CBM), sulfametoxazol (SMF) e ibuprofeno (IBU), además del triclosán (TCS), el bactericida más utilizado en la actualidad en pastas dentales, detergentes y ropa deportiva, con concentraciones reportadas que oscilan entre 620 y 17.500  $\mu\text{g} / \text{kg}$  para lodos secundarios y entre 190 y 9850  $\mu\text{g} / \text{kg}$  para biosólidos [9].

La estrategia se apoya en la medida de actividades enzimáticas clave en el proceso anaerobio de tratamiento de la materia orgánica y eliminación de sustancias tóxicas, aplicando técnicas fluorométricas. El grupo de investigación ha desarrollado un procedimiento para el procesamiento de las muestras, que per-

mite detectar cambios en las actividades enzimáticas de forma rápida y sencilla, y que puede adaptarse y aplicarse fácilmente a las condiciones específicas de un laboratorio de control en cualquier planta de tratamiento de aguas y/o fangos a escala industrial.

Las principales ventajas de detectar cambios en las actividades enzimáticas frente a los parámetros convencionales se citan a continuación:

- Son reacciones rápidas y específicas.
- Pueden servir como indicadores tempranos del mal funcionamiento del reactor.
- Permiten tomar decisiones y actuar con mayor celeridad ante cambios en el reactor.
- Se requiere poca cantidad de muestra.
- Las metodologías pueden adaptarse para su implementación en diferentes configuraciones de reactores anaerobios.

Se han elegido varias enzimas de importancia en sistemas anaerobios de depuración, como son las hidrolasas, transferasas, catalasa y especies reactivas de oxígeno [10,11,12]. A continuación, se presenta el estudio realizado para su aplicación como indicadores tempranos de cambios producidos en la biomasa de un reactor anaerobio, en presencia de contaminantes emergentes.

## 1.1. Enzimas clave en el proceso de degradación anaerobia y detección de estrés

### 1.1.1 > Enzimas hidrolíticas y actividad esterasa

Las hidrolasas son enzimas que catalizan la primera etapa de la digestión anaerobia (hidrólisis), mediante procesos catabólicos (destructivos). Existen muchos tipos de las enzimas hidrolíticas intra y extracelulares, como son las lipasas, fosfatasas, glucosidasas, proteasas, esterasas, etc., [10]. En general estas familias se de-



nominan en función del sustrato que hidrolizan. En este trabajo, se evalúa la actividad enzimática intracelular, mediante la medida de la actividad esterasa por la reacción de hidrólisis de diacetato de fluoresceína (fluorescein diacetate, FDA, siglas en inglés). Esta reacción, que ocurre en el interior de la células viables (metabólicamente activas), da lugar a la formación de un producto fluorescente (fluoresceína) fácilmente medible mediante un fluorímetro [13]. La reacción de hidrólisis debe ocurrir en el interior de la célula, por lo que de forma indirecta es una indicación de la integridad de ésta o lo mismo de la viabilidad celular.

### 1.1.2 > Enzimas glutatona S-transferasa

Las enzimas Glutatona S-transferasa (GST) son una familia de enzimas multi genes, que se activan ante la presencia de una amplia variedad de compuestos químicos [14]. Estas enzimas, implicadas en la Fase II de los procesos de detoxificación, dan lugar a reacciones de conjugación con xenobióticos por adición de glutatona. Estas reacciones normalmente hacen que los tóxicos sean más hidrofílicos y por tanto más fáciles de ser eliminados de la célula.

La actividad GST puede evaluarse fácilmente mediante la conversión enzimática de Monoclorobimano (MCB) en su aducto fluorescente monoclorobimano-glutatión-S-transferasa, reacción intracelular catalizada por la enzima GST [15].

### 1.1.3 > Especies reactivas de oxígeno (ROS)

Las especies reactivas de oxígeno (ROS), como indica su nombre, presentan mayor reactividad que el oxígeno molecular y una elevada actividad redox [13]. Estas especies incluyen, el anión superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ ), el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), y el radical hidroxilo ( $OH^{\cdot}$ ). Entre todas ellas, el  $H_2O_2$  es la más abundante, también porque es el subproducto de la captación de superóxido por las enzimas superóxido dismutasa (SOD). Cuando en la célula se dan situaciones de estrés, por ejemplo ante la presencia de contaminantes emergentes, ocurre una super-

producción de ROS tendiente a eliminar estas sustancias, y que cause una reducción importante de sustancias antioxidantes, hecho que desencadena un desequilibrio con acumulación de ROS. Dicha acumulación, finalmente da lugar a estrés oxidativo, situación muy dañina para las células porque da lugar a la oxidación de biomoléculas, daño celular irreversible y muerte celular [14].

La generación de ROS puede detectarse mediante el seguimiento de la reacción de esterificación de diacetato de 2,7-diclorodihidrofluoresceína (DCFH-DA) a 2,7-diclorodihidrofluoresceína (DCFH) y oxidación adicional a 2,7-diclorofluoresceína (DCF) fluorescente.

#### 1.1.4 > Actividad enzimática catalasa

La catalasa (CAT), está asociada primariamente con los peroxisomas en los que se reduce el contenido intracelular de especies reactivas de oxígeno, por ejemplo el peróxido de hidrógeno, generando  $H_2O$  y  $O_2$ . En la medida de actividad catalasa, resulta sencillo determinar el oxígeno molecular producido, hecho que facilita el seguimiento con bajo coste de reactivos.

## 2. PROCEDIMIENTO DE DETECCIÓN DE ESTRÉS EN REACTOR ANAEROBIO

### 2.1. Reactivos

Los siguientes fármacos (pureza del 99.9%) se adquirieron de Sigma Aldrich, sulfametoxazol (CAS 723-46-6), carbamazepina (CAS 298-46-4), ibuprofeno (CAS 15687-27-1), triclosán (CAS 3380-34-5). El resto de los productos químicos fueron de grado analítico y se adquirieron de Sigma-Aldrich. Los medios de cultivo se prepararon con agua ultrapura generada mediante un sistema Direct-Q™ 5 de Millipore (Bedford, MA, EE. UU.). Los reactivos empleados en la cuantificación de las actividades enzimáticas fueron adquiridos en ThermoFischer Scientific.

## 2.2. Métodos y equipos

Se midió el caudal de biogás producido, que se analizó mediante GC-TCD Varian 3350 [17]. La densidad óptica de los cultivos se determinó a 600 nm, mediante espectrofotómetro UV-VIS 1800 Shimadzu, correlacionando el valor de absorbancia con una recta patrón de sólidos volátiles en suspensión. Para el seguimiento de la eliminación de materia orgánica, diariamente se midió el Carbono Orgánico Total (COT) empleando un analizador de TOC-VCSH Shimadzu.

En la determinación de actividad esterasa, GST y ROS, se empleó un fluorímetro de microplacas Ascent FL ThermoScientific™, que permite trabajar con volúmenes muy pequeños (50-200  $\mu$ L), tal como se muestra en la **Figura 1a**. En relación a la actividad catalasa, la producción de oxígeno se midió mediante un sistema Oxygraph Hansatech. Los métodos empleados proceden de [18,19].

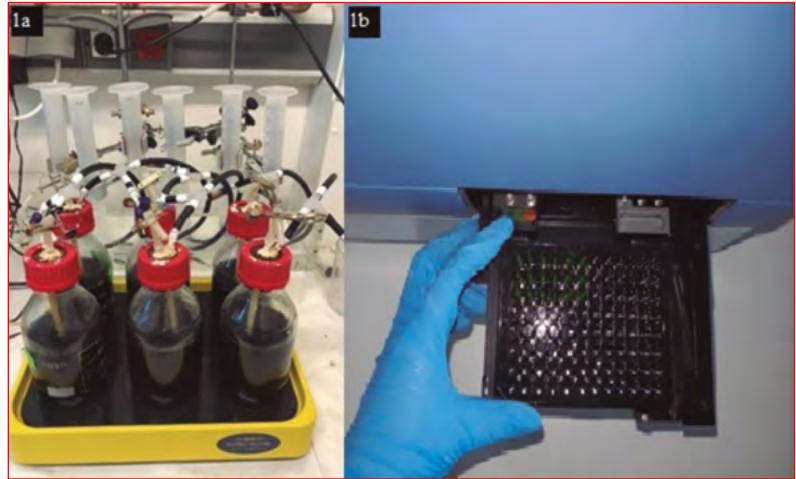
## 2.3. Producción de biomasa anaerobia

El cultivo anaerobio se generó a partir de fango aerobio procedente de biorreactor aireado descrito en [21]. Dicho fango, fue transferido a un tanque agitado anaerobio de 2.5 L, que ha sido mantenido bajo las siguientes condiciones: temperatura  $37 \pm 3$  °C, pH =  $7 \pm 0.5$ ; DQO=  $1700 \pm 500$  mg/L durante 120 días.

Cada tres días, se añadía al reactor fango y nutrientes, de acuerdo al procedimiento establecido en Test Guía 209 [22].

## 2.4. Contacto de la biomasa anaerobia con los contaminantes emergentes

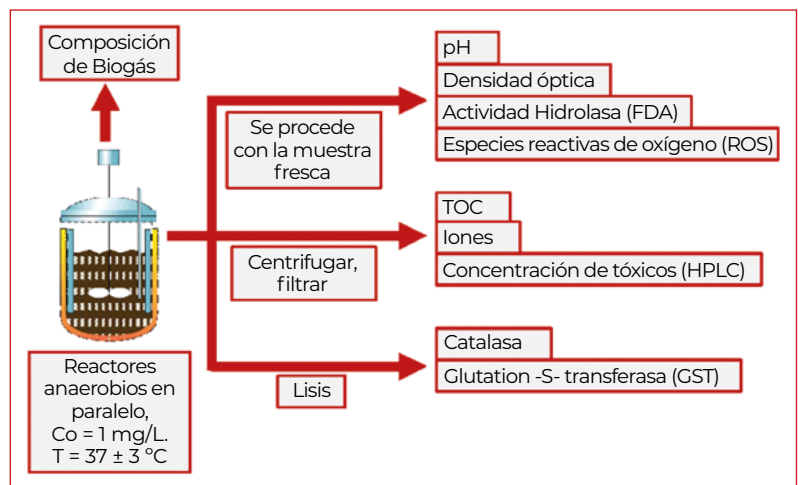
Para los ensayos de exposición a los fármacos, se acondicionaron seis reactores anaerobios de 400 mL de volumen de reacción, que funcionaron en paralelo (**Figura 1a**). Un reactor actúa de control, cuatro reactores operan con tóxicos individuales y el sexto reactor con la mezcla de los cuatro fármacos.



■ **Figura 1a.** Reactores anaerobios en paralelo. **Figura 1b.** Reacción biomasa anaerobia con FDA

En todos los casos, la concentración inicial de los fármacos fue de 1 mg/L. De cada reactor se tomaron muestras a lo largo del tiempo de exposición, hasta 48 horas. En la **Figura 2**, se representa el diagrama de procesamiento de las muestras recogidas en cada reactor.

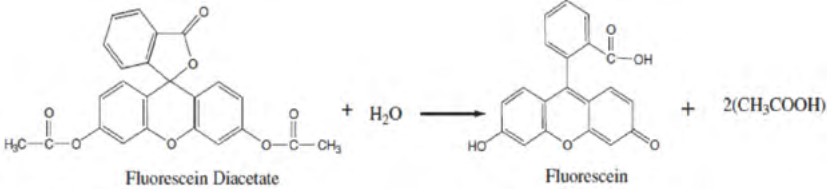
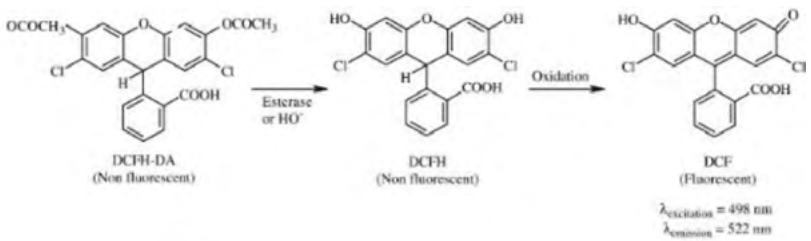
El procedimiento esquematizado en la **Figura 2**, detalla el tratamiento de las muestras del reactor. Brevemente, se toma un



■ **Figura 2.** Esquema de ensayos realizados

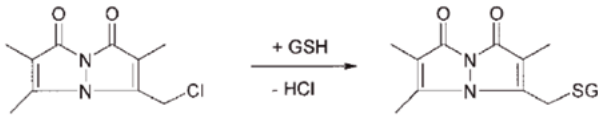
muestra de cada reactor, y se fracciona en tres porciones. La primera (muestra fresca), se emplea para medir: pH, densidad óptica, actividad esterasa y ROS. La segunda fracción, se centrifuga a 10.000 rpm, se filtra con membranas de 0,2 µm, se mide: COT, iones en solución y concentración de fármacos. En la tercera fracción se realiza lisis, sonicando a 0 °C, 10 minutos. Esta última fracción se emplea para medir: actividad catalasa y GST.

**Tabla 1.** Resumen de métodos empleados en la detección de alteraciones de actividades enzimáticas del biorreactor anaerobio

<b>Técnicas basadas en la detección de un producto fluorescente</b>				
<b>Actividad enzimática</b>	<b>Método</b>	<b>Tiempo de reacción (min)</b>	<b>λ exc/em (nm)</b>	<b>Lisis</b>
	Hidrólisis de diacetato de fluoresceína	30	480/530	No
<b>Reacción</b>				
Esterasa	 <p style="text-align: center;">Fluorescein Diacetate + H<sub>2</sub>O → Fluorescein + 2(CH<sub>3</sub>COOH)</p>			
<b>Actividad enzimática</b>	<b>Método</b>	<b>Tiempo de reacción (min)</b>	<b>λ exc/em (nm)</b>	<b>Lisis</b>
	Esterificación de diacetato de 2,7-diclorodihidrofluoresceína (DCFH-DA) a 2,7-diclorodihidrofluoresceína (DCFH) y oxidación adicional a 2,7-diclorofluoresceína (DCF) fluorescente por ROS.	30	480/530	No
<b>Reacción</b>				
Generación de Especies reactivas de oxígeno intra y extracelulares	 <p style="text-align: center;">DCFH-DA (Non fluorescent) <math>\xrightarrow{\text{Esterase or HO}^\bullet}</math> DCFH (Non fluorescent) <math>\xrightarrow{\text{Oxidation}}</math> DCF (Fluorescent)</p> <p style="text-align: right;">λ<sub>excitación</sub> = 498 nm λ<sub>emisión</sub> = 522 nm</p>			

Un resumen de los métodos empleados en la determinación de las actividades enzimáticas, se muestra en la **Tabla 1**. En esta tabla, se puede observar que las técnicas basadas en la medida de un producto fluorescente requieren más tiempo de medición frente a la técnica basada en la medida del oxígeno producido.

**Tabla 1.** Resumen de métodos empleados en la detección de alteraciones de actividades enzimáticas del biorreactor anaerobio (CONT.)

Actividad enzimática	Método	Tiempo de reacción (min)	$\lambda$ exc/em (nm)	Lisis
Glutatión -S transferasa	Conversión enzimática de Monoclorobimano (MCB) no fluorescente a un aducto fluorescente GSH-MCB fluorescente. Reacción catalizada por enzima GST	20	390/465	Sí
	<b>Reacción</b>			
				
<b>Técnica sin generación de productos fluorescentes</b>				
Actividad enzimática	Método	Tiempo de reacción (min)	$\lambda$ exc/em (nm)	Lisis
Catalasa	Generación de oxígeno por reducción de peróxido de hidrógeno	5	Medida directa de oxígeno producido	Sí
	<b>Reacción</b>			
$H_2O_2 \rightarrow O_2 + H_2O$				

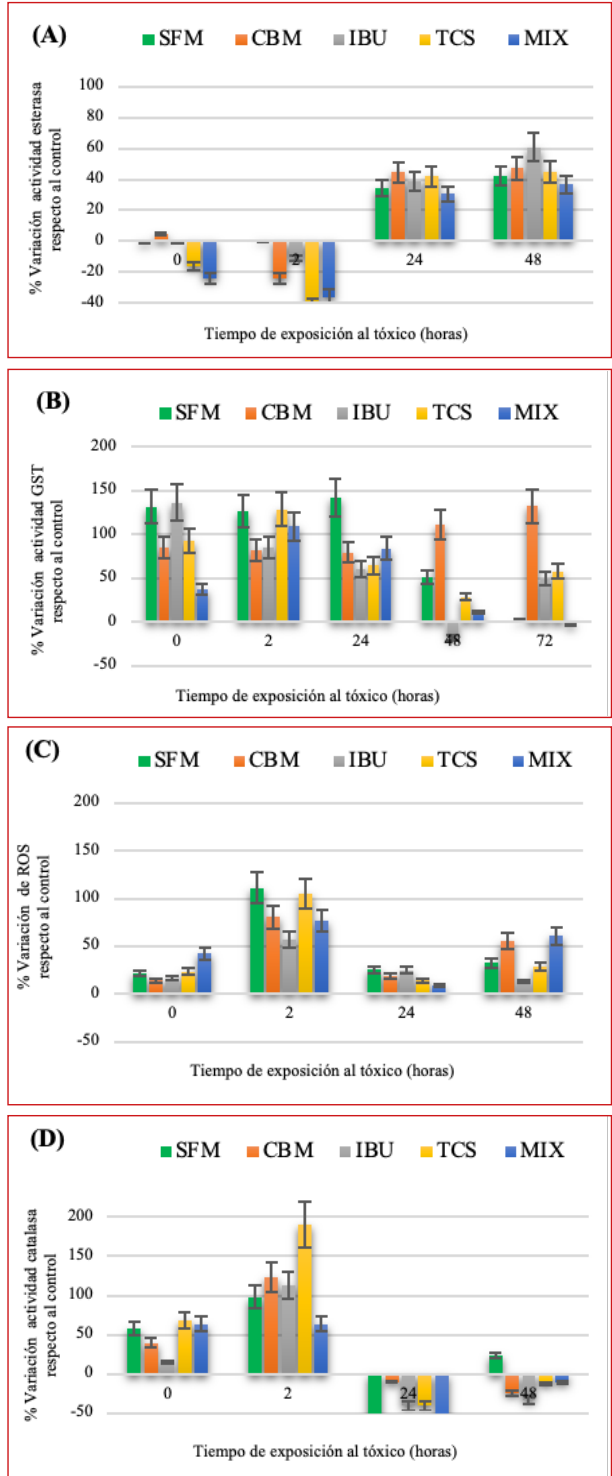
### 3. RESULTADOS

A continuación se presentan los perfiles de variación de las actividades medidas en los diferentes reactores y a distintos tiempos de contacto con los tóxicos individuales y mezclados. La **Figura 3**, muestra las evoluciones temporales de todas las actividades medidas en presencia de los fármacos, respecto a las mismas actividades medidas en el reactor anaerobio control (no expuesto a los tóxicos).

Se observan variaciones de la actividad hidrolítica de la biomasa, evaluada como actividad esterasa, en respuesta a la presencia de los fármacos ensayados. En la **Figura 3a**, a tiempo inicial de contacto (0 horas), ya se observan pequeñas alteraciones en los valores de actividad enzimática para CBM, TCS y la mezcla de los cuatro contaminantes emergentes. Variaciones significativas pueden observarse a tiempos de 2 horas de contacto para todos los tóxicos, excepto el SMF. A las 24 horas es cuando claramente se miden estos cambios que muestran una pérdida de la capacidad hidrolítica de la biomasa entre el 30 y 50% respecto a la actividad normal del reactor control.

Esta tendencia se confirma y mantiene a lo largo del tiempo de exposición, incluso llega a aumentar ligeramente. Si bien, se observan alteraciones en la actividad hidrolítica del fango anaerobio desde el inicio del contacto con los fármacos, éstas no aparecen de forma significativa hasta las 24 horas de exposición. Valores más elevados de pérdida de capacidad hidrolítica de la biomasa se ha observado en presencia de CBM o TCS. La mezcla de los cuatro fármacos se comporta de forma peculiar, ya que produce alteraciones en la actividad esterasa desde el momento inicial de exposición al cóctel de tóxicos. Sin embargo, la mezcla no provoca una pérdida tan importante de capacidad hidrolítica como la observada para CBM y TCS de forma individual. Atendiendo a la variación temporal, se observa que no existe una reparación del daño en la capacidad hidrolítica, hecho que se podría asociar a la pérdida de viabilidad de la biomasa por lisis celular.

En relación a la medida de la actividad GST, que indica la capacidad de la biomasa anaerobia para neutralizar la acción tóxica



■ **Figura 3.** Perfiles temporales de variación de actividades enzimáticas de la biomasa anaerobia expuesta a fármacos A) Actividad esterasa; B) Actividad GST; C) Evolución de ROS; D) Actividad catalasa. Emergentes: SFM: sulfametoxazol; CBM: carbamacepina; IBU: ibuprofeno; TCS: triclosán; MIX: mezcla de los 4 emergentes. Las barras de error corresponden a Intervalos de Confianza del 95%.



de los fármacos por reacciones de conjugación con estos, en la **Figura 3b**, se observa una hiperexpresión de la actividad GST respecto al ensayo control sin tóxicos. Las variaciones son significativas desde el momento inicial del contacto, siendo el antibiótico SFM el que produce las mayores alteraciones a todos los tiempos de exposición. Sin embargo, a las 48h de contacto, este perfil cambia, observándose mayor incremento de actividad GST como respuesta a la presencia de CBM.

La generación de estrés oxidativo como consecuencia de la presencia de los fármacos, que se ha medido como ROS, presenta las variaciones que se muestran en la **Figura 3c**. El perfil de generación de ROS muestra una diferencia importante a las 2 h de exposición en todos los reactores con un aumento de prácticamente el doble respecto al control, excepto para el sistema con IBU, en el que la hiperproducción de ROS es sólo un 50% superior al control. Atendiendo al tiempo, se observa que la biomasa es capaz de neutralizar estas especies reactivas por lo que a tiempos más largos las variaciones se van atenuando.

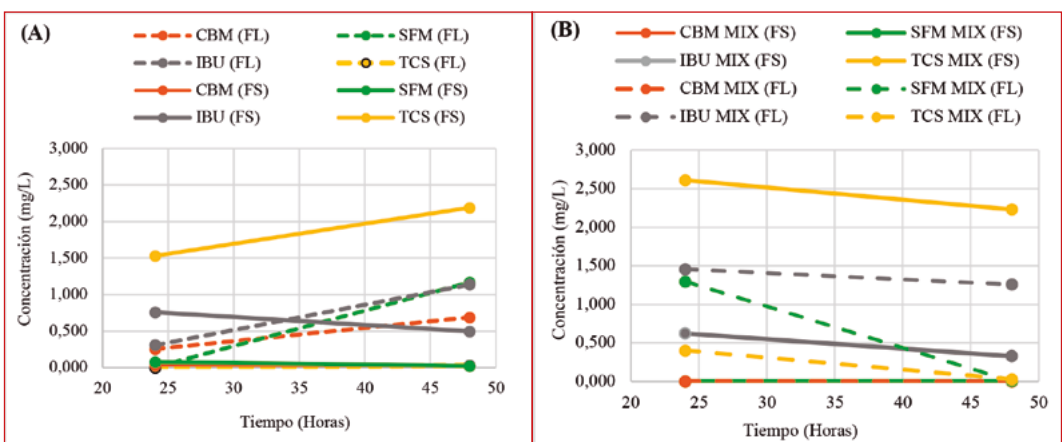
Las variaciones medidas en la actividad catalasa, enzima implicada en el proceso de detoxificación, se muestran en la **Figura 3d**. Se detecta una hiperexpresión de la actividad catalasa en respuesta a la presencia de todos los fármacos desde el momento inicial del contacto, pero especialmente para TCS. Asimismo, la variación se va amortiguando con el tiempo de incubación. Este perfil, que coincide con el de variación de ROS corresponde con la neutralización del estrés oxidativo generado por las células como mecanismo de defensa ante la presencia de xenobióticos, para lo cual las células generan ROS en exceso con la finalidad de oxidar los fármacos. Sin embargo, este desequilibrio provocado no puede restablecerse, tal como puede observarse en las variaciones de CAT a 24 y 48h de exposición. A tiempos largos, se pierde actividad enzimática en prácticamente todos los reactores, hecho que conlleva al colapso del digestor anaerobio.

La evolución de las actividades enzimáticas ha de analizarse a la luz de las medidas de concentración de los fármacos tanto en la fase acuosa del reactor como en los sólidos biológicos del

mismo. La **Figura 4** muestra las concentraciones de los cuatro fármacos estudiados en exposición individual y mezclados. Los resultados muestran que el TCS se encuentra asociado a la fracción sólida (FS), en tanto que los demás fármacos se reparten entre la fase líquida (FL) y sólida del digestor. Esta distribución de los microcontaminantes ha sido descrita previamente por [9]. Estos autores explicaron el reparto de microcontaminantes orgánicos en función del coeficiente de partición octanol-agua. Atendiendo a LogKow, el orden de hidrofobicidad sería TCS (4.78) > IBU (3.97) > CBZ (2.45) > SFM (0.89).

Asimismo, se puede observar que existe una eliminación más eficiente de SFM y CBM en la fracción líquida de los reactores, sin embargo pueden existir metabolitos residuales no detectados, que siguen provocando alteraciones a nivel enzimático y cuyos efectos se evidencian mediante el procedimiento de detección enzimática de estrés de los digestores, aquí presentado.

Finalmente, cabe resaltar que durante las 48h de duración de estos ensayos no se observaron cambios significativos en la generación de biogás o eliminación de materia orgánica, respecto al control.



■ **Figura 4.** Concentración de fármacos: A) en reactores individuales; B) en reactor mezcla

## 4. CONCLUSIONES

Los resultados muestran un rápido efecto de los contaminantes ensayados, con perfiles de variación temporal y niveles de efecto diferentes sobre cada una de las actividades enzimáticas estudiadas.

Los fármacos SMF y TCS son los que producen las alteraciones más importantes en la actividad biológica del fango.

GST y catalasa son las enzimas que muestran una respuesta inmediata a la presencia de los tóxicos, observándose un aumento importante de su actividad que permiten la detección temprana de estrés del reactor.

## 5. REFERENCIAS

1. Bernard, O. *et al.* An integrated system to remote monitor and control anaerobic wastewater treatment plants through the internet. *Water Science & Technology*, (2005). vol 52(1-2), 457-464.
2. Cugueró, M.A., Aguiló, P., Sáenz, B. & Sánchez, M. Aplicación de herramientas avanzadas de soporte a la toma de decisiones en la digestión anaerobia de lodos. *XXXIV Jornadas Técnicas AEAS. Tarragona*.
3. Carballa, M., Regueiro, L. & Lema, J.M. Microbial management of anaerobic digestion: exploiting the microbiome-functionality nexus. *Current Opinion in Biotechnology*, (2015), vol. 15(33), pp. 103-111. <http://dx.doi.org/10.1016/j.copbio.2015.01.008>
4. Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., Liang, S., & Wang, X. C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, (2014), vol. 473-474, pp. 619-641. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>
5. Falås, P., Wick, A., Castronovo, S., Habermacher, J., Ternes, T. A., & Joss, A. Tracing the limits of organic micropollutant removal in biological wastewater treatment. *Water Research*, (2016), vol. 95, 240-249. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.009>
6. Gonzalez-Gil, L., Mauricio-Iglesias, M., Carballa, M., & Lema, J. M. Why are organic micropollutants not fully biotransformed? A mechanistic modelling approach to anaerobic systems. *Water Research*, (2018). vol. 142, pp. 115-128. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.032>
7. Symaris, E.C., Fotidis, I.A., Stasinakis, A.S. & Angelidaki, I. Effects of triclosan, diclofenac, and nonylphenol on mesophilic and thermophilic methanogenic activity and on the methanogenic communities. *Journal of Hazardous Materials*, (2015), vol. 291, pp. 45-51. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.03.002>
8. Cetecioglu, Z. & Orhon, D. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, (2018), vol. 6, 1305-1313. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.056>

9. Venegas, M. Leiva, A.M., Reyes-Contreras, C., Neumann, P., Piña, B. & Vidal, G. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, (2021), vol. 9, pp. 104931. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104931>
10. Burgess, J. E., & Pletschke, B. I. Hydrolytic enzymes in sewage sludge treatment: A mini-review. *Water S.A.*, (2008), vol 34(3), 343-350. [http://www.scielo.org.za/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1816-79502008000300007&lng=en&tlng=en](http://www.scielo.org.za/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1816-79502008000300007&lng=en&tlng=en)
11. Martín-Díaz, M. L., Gagné, F., & Blaise, C. The use of biochemical responses to assess ecotoxicological effects of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) after injection in the mussel *Elliptio complanata*. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, (2009), vol. 28(2), pp. 237-242. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2009.04.009>
12. Zhang, P., Shen, Y., Guo, J., Li, C., Wang, H., Chen, Y., Yan, P., Yang, J., & Fang, F. Extracellular protein analysis of activated sludge and their functions in wastewater treatment plant by shotgun proteomics. *Scientific Reports*, (2015), vol. 5(1), pp. 12041. <https://doi.org/10.1038/srep12041>
13. Green, V. S., Stott, D. E., & Diack, M. Assay for fluorescein diacetate hydrolytic activity: Optimization for soil samples. *Soil Biology and Biochemistry*, (2006), vol. 38(4), pp. 693-701. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2005.06.020>
14. Gomes, A., Fernandes, E., & Lima, J. Fluorescence probes used for detection of reactive oxygen species. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, (2005), vol. 65(2), pp. 45-80. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jbbm.2005.10.003>
15. Franklin, M. R., & Yost, G. S. Biotransformation: a balance between bioactivation and detoxification. *Principles of Toxicology: Environmental and Industrial Applications*, (2000), pp. 57-86.
16. Green, V. S., Stott, D. E., & Diack, M. Assay for fluorescein diacetate hydrolytic activity: Optimization for soil samples. *Soil Biology and Biochemistry*, (2006), vol. 38(4), pp. 693-701. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2005.06.020>
17. Boltes, K., Leton, P., & Garcia-Calvo, E. Volatile Fatty Acid Anaerobic Degradation: Kinetic Modeling with an Inoculum under Controlled Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, (2008), vol 47(15), 5337-5345. <https://doi.org/10.1021/ie071583p>
18. Amariei, G., Boltes, K., Rosal, R., & Leton, P. Enzyme response of activated sludge to a mixture of emerging contaminants in continuous exposure. *Plos One*, (2020), vol. 15(1), pp. e0227267. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0227267>
19. Strange, R. C., Spiteri, M. A., Ramachandran, S., & Fryer, A. A. Glutathione-S-transferase family of enzymes. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, (2001), vol. 482(1), pp. 21-26. [https://doi.org/10.1016/S0027-5107\(01\)00206-8](https://doi.org/10.1016/S0027-5107(01)00206-8)
20. Amariei, G., Boltes, K., Rosal, R., & Leton, P. Enzyme response of activated sludge to a mixture of emerging contaminants in continuous exposure. *Plos One*, (2020), vol. 15(1), pp. e0227267. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0227267>
21. Amariei, G., Boltes, K., Rosal, R., & Letón, P. Toxicological interactions of ibuprofen and triclosan on biological activity of activated sludge. *Journal of Hazardous Materials*, (2017), vol. 334, pp. 193-200. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.04.018>
22. OECD Activated sludge, respiration inhibition test (carbon and ammonium oxidation). *Guidelines for the Testing of Chemicals, Section*, (2010), vol. 2. No, 209.

# BIO-OXIDACIÓN AVANZADA DE MICROCONTAMINANTES FARMACÉUTICOS EN AGUAS RESIDUALES URBANAS MEDIANTE CONTACTORES BIOLÓGICOS ROTATIVOS FÚNGICOS

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Microcontaminantes farmacéuticos en aguas residuales

En la última década, entre los contaminantes que se encuentran presentes en las aguas residuales urbanas, han despertado especial preocupación determinados microcontaminantes orgánicos, también llamados contaminantes emergentes. Estos compuestos son sustancias de las que se desconoce su impacto real sobre el medioambiente y que suponen un importante desafío para la comunidad científica en cuanto a su detección, cuantificación y tratamiento debido a la baja concentración (ng/L o µg/L) en la que se encuentran en los medios acuáticos [1]. Entre ellos, se incluyen los compuestos farmacéuticos, los cuales generan una especial preocupación debido a su alta presencia tanto en aguas residuales urbanas como en aguas superficiales, subterráneas y de consumo [2–5]. Aunque el rango de concentración de estos contaminantes en aguas

## ÍNDICE

### 1. INTRODUCCIÓN

- 1.1 Microcontaminantes farmacéuticos en aguas residuales
- 1.2 Proceso de bio-oxidación avanzada con hongos ligninolíticos de podredumbre blanca

### 2. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES URBANAS MEDIANTE UN PROCESO DE BIO-OXIDACIÓN AVANZADA CON *TRAMETES VERSICOLOR*

- 2.1 Influencia de la adición de los precursores de bio-oxidación avanzada en la actividad del *Trametes versicolor*
- 2.2 Influencia de la disminución del tiempo de residencia hidráulico
- 2.3 Influencia de la composición del agua residual al proceso de bio-oxidación avanzada

### 3. CONCLUSIONES

### 4. REFERENCIAS

## AUTORES

Ana Cruz del Álamo  
María Isabel Pariente Castilla  
Raúl Molina Gil  
Fernando Martínez Castillejo

**Grupo de Ingeniería Química y Ambiental (GIQA).**

UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS, MÓSTOLES, MADRID (ESPAÑA).

residuales varía considerablemente en función del desarrollo y de las actividades socioeconómicas de la zona, período del año o de la pluviometría, números estudios demuestran que existen determinados compuestos farmacéuticos como analgésicos, antiinflamatorios, antibióticos, antihipertensivos,  $\beta$ -bloqueantes, estimulantes, antiepilépticos o reguladores del colesterol, que se encuentran en la mayoría de los influentes de las depuradoras [3–5].

El uso diario de estos compuestos y su excreción parcial no metabolizada por el cuerpo humano hacen que sean desechados en los sistemas integrales de saneamiento. Las estaciones de depuración de aguas residuales (EDARs) están focalizadas en tratar grandes volúmenes de agua y en la reducción de los contaminantes regulados en las normativas actuales, pero no han sido diseñadas para eliminar este tipo de microcontaminantes emergentes, lo que hace que la eficacia de eliminación de estas tecnologías convencionales sea muy reducida para la mayoría de estos compuestos [4]. Consecuentemente, los efluentes de las estaciones de depuración de aguas residuales urbanas son una de las principales vías de entrada al medioambiente. Así, microcontaminantes como atenolol (ATN), azitromicina (AZM), carbamazepina (CPZ), ciprofloxacina (CIP), claritromicina (CTM), diclofenaco (DCF), eritromicina (ERM), hidroclorotiazida (HCT), gemfibrozilo (GFZ), iohexol (IHX), iopamidol (IPM), metronidazol (MDZ), metoprolol (MTP), propanolol (PPN), ranitidina (RNT), sulfametoxazol (SMX) o sulpirida (SPD) no consiguen eliminaciones superiores al 40 % [6].

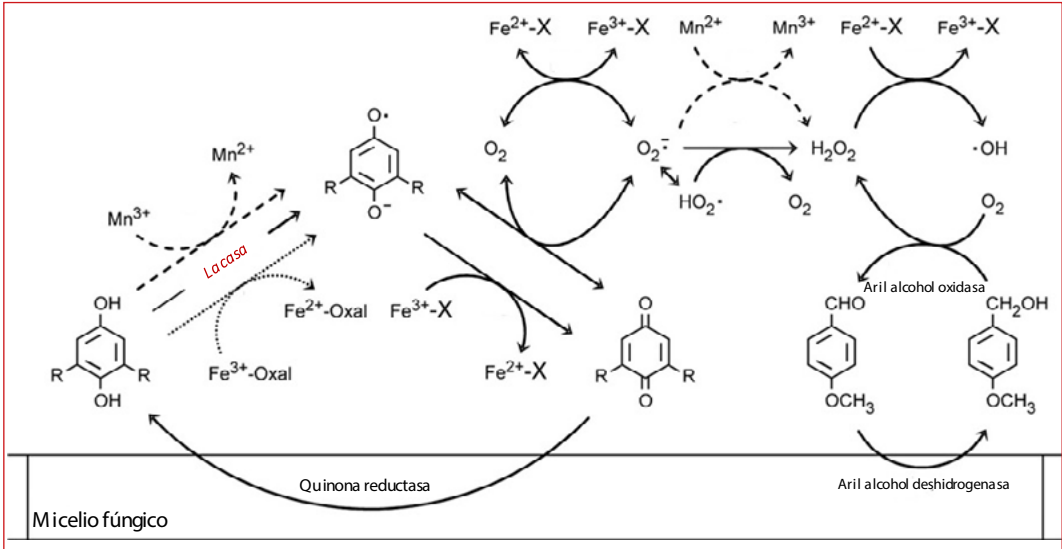
En este contexto, el desarrollo de nuevos tratamientos avanzados de depuración que sean baratos, escalables y sostenibles, o la mejora de los existentes, constituye un objetivo esencial, de modo que no solamente sean efectivos en la reducción de los parámetros regulados legalmente, sino también en la eliminación de este tipo de microcontaminantes. Durante los últimos años, se han desarrollado diversas tecnologías como tratamiento final de afino, en muchas ocasiones dentro de los denominados tratamientos terciarios, centrándose una gran parte de estas tecnologías en la eliminación de nutrientes, metales pesados y microcontaminantes emergentes. Entre las alternativas explo-

radas hasta la fecha, los tratamientos biológicos parecen ser los más prometedores debido a su alta eficiencia de depuración, bajo coste y reducida demanda energética. Sin embargo, a día de hoy, los trabajos centrados en la eliminación de microcontaminantes siguen siendo limitados y difícilmente escalables [1].

## 1.2. Proceso de bio-oxidación avanzada con hongos ligninolíticos de podredumbre blanca

Los hongos ligninolíticos de podredumbre blanca son capaces de despolimerizar de forma natural la lignina en compuestos orgánicos lignocelulósicos de menor peso molecular [7]. Estos hongos basidiomicetos, como el *Trametes versicolor*, son microorganismos con una alta tolerancia a ambientes tóxicos que pueden soportar altas temperaturas en un amplio rango de pH [8]. Su capacidad para degradar la lignina se debe a su sistema enzimático oxidativo con enzimas modificadoras de lignina intracelulares, como el citocromo P450 (CYP450), y extracelulares como las peroxidasas y oxido-reductasas no específicas [9].

Este sistema enzimático dota al hongo de una ventaja ecológica frente a otros microorganismos, ya que son capaces de oxidar inespecíficamente una amplia gama de complejos sustratos orgánicos mediante la generación de  $H_2O_2$  como aceptor de electrones [10]. Además, otra ventaja que presentan estos microorganismos es que su producción de  $H_2O_2$  puede potenciarse mediante un mecanismo extracelular de **bio-oxidación avanzada**, en el cual mediante la adición al medio de un sustrato quinónico se generan ciclos de oxidación-reducción que incentivan la formación de peróxido de hidrógeno. Este oxidante, a su vez, reacciona con iones de hierro a través de reacciones tipo Fenton para formar **radicales hidroxilo** [11]. La no especificidad y alto potencial de oxidación de los radicales hidroxilo convierte a este mecanismo en una vía poderosa para la eliminación de compuestos orgánicos complejos [12], haciendo que numerosos autores ya hayan considerado utilizar este tipo de hongos en tratamientos para la eliminación de contaminantes refractarios a los tratamientos bacterianos, como son los compuestos farmacéuticos [13].



■ **Figura 1.** Esquema de producción de radicales hidroxilo mediante un proceso de bio-oxidación avanzada con hongos ligninolíticos de podredumbre blanca (fuente: [11])

Actualmente, existe una gran cantidad de trabajos que evalúan principalmente los mecanismos naturales de bioeliminación enzimática [14] de compuestos farmacéuticos, mostrando buenas eliminaciones para aquellos compuestos farmacéuticos que interactúan con la biomasa fúngica y son poco recalcitrantes a los sistemas biológicos (ibuprofeno, cafeína, paracetamol, ranitidina o gemfibrozilo). Sin embargo, todavía muestran bajas o moderadas eliminaciones para compuestos que no suelen eliminarse en los procesos biológicos convencionales como carbamazepina, diclofenaco, metronidazol, sulfametoxazol, hidroclorotiazida, atenolol o iopromida [15–25].

Entre estos trabajos, se podría destacar un primer grupo basado en tratamientos con aguas residuales sintéticas o aguas residuales estériles dopadas con una concentración inicial de compuestos farmacéuticos. Entre ellos, destacan los resultados obtenidos por Vasiliadou y col. [15] con valores de eliminación del 30 % para la antipirina, carbamazepina, hidroclorotiazida, sulfametoxazol y ácido clorifóbico en ensayos discontinuos durante 7 días de incubación trabajando con un medio sintético en condiciones estériles. Jèlic y col. [16] aumentaron la eficacia



del proceso en términos de eliminación de carbamazepina hasta un 54 % trabajando en un reactor de lecho fluidizado en continuo, pero operando con un TRH de 3 días y únicamente usando este compuesto como contaminante modelo en una matriz de agua sintética con una concentración inicial de 200 µg/L. Otros trabajos también obtuvieron eficacias moderadas de eliminación para carbamazepina y cafeína con experimentos en discontinuo tras 8 días de incubación bajo condiciones estériles [17,18] o en biorreactores de membrana operando con un tiempo de residencia hidráulico (TRH) de 2 días [19]. Finalmente, Yang y col. [20] consiguieron una eliminación de diclofenaco (55 %) durante el tratamiento de un agua residual sintética, pero trabajando en un biorreactor en continuo con un TRH superior de 2 días.

En segundo lugar, un grupo de trabajos enfocados en utilizar hongos ligninolíticos para el tratamiento de aguas urbanas reales no esterilizadas fortificadas con una concentración inicial de fármacos. Palli y col. [21] utilizaron un hongo (*P. ostreatus*) de la misma familia que el *Trametes versicolor*, consiguiendo una completa eliminación de diclofenaco. Sin embargo, vieron una degradación nula para el atenolol en el tratamiento continuo de una matriz de agua residual fortificada con 10 mg/L de cada fármaco en un reactor fluidizado que operó con un TRH de 1,63 días. Por otro lado, Mir-Tutusaus y col. [22] obtuvieron una eliminación completa para el ibuprofeno trabajando con *T. versicolor* de nuevo en un reactor fluidizado, pero que operó en continuo con un TRH de 3 días y con una matriz de agua fortificada con una concentración superior de 20 mg/L de este fármaco.

Finalmente, aquellos trabajos que utilizan estos microorganismos fúngicos para tratar aguas residuales urbanas, veterinarias y hospitalaria con su concentración inicial de compuestos farmacéuticos. Badia- Fabregat y col. [23] realizaron el tratamiento de un agua residual procedente de una depuradora a escala planta piloto en Castell-Platja d'Aro (Cataluña, España) utilizando *Trametes versicolor* en un biorreactor fluidizado con pulsos de aire tras 7 días de incubación. En este trabajo obtuvieron una nula eliminación para la carbamazepina y para el metronidazol con una concentración inicial de 0,5 µg/L, 0,2 µg/L, respecti-

vamente. Sin embargo, la hidroclorotiazida se eliminó en un 46 %. Posteriormente, este mismo grupo de investigación continuó su trabajo con el tratamiento del mismo agua residual en el biorreactor con pulsos de aire, pero trabajando en continuo con un TRH de 2 días [24], obteniendo altas eliminaciones para el sulfametoxazol y gemfibrozilo (88 y 99 %) operando con concentraciones iniciales de 23 y 1 ng/L, respectivamente. Sin embargo, para la carbamazepina e hidroclorotiazida se obtuvieron eliminaciones moderadas trabajando en este mismo biorreactor (2 y 9 % para unas concentraciones iniciales de 0,8 y 1 µg/L, respectivamente). Los hongos ligninolíticos también se han utilizado para el tratamiento de aguas residuales hospitalarias y veterinarias. Badia-Fabregat y col. [25] estudiaron el tratamiento en continuo de un agua veterinaria procedente de la clínica Veterinaria localizada en la Universidad Autónoma de Barcelona (Bellaterra, España) en un biorreactor fluidizado con aire pulsado trabajando con un TRH de 3,3 días, obteniendo destacables tasas de eliminación para compuestos como gemfibrozilo, ibuprofeno, metronidazol y sulfametoxazol con eficacias medias del 78, 58, 40 y 78 %, respectivamente. Sin embargo, para otros compuestos como atenolol y cafeína se obtuvieron eliminaciones medias, mientras que azitromicina, carbamazepina y metoprolol tuvieron eliminaciones negativas probablemente por la conversión de los metabolitos formado al compuesto inicial. El tratamiento en continuo de un agua residual hospitalaria procedente del Hospital Sant Joan de Déu (Barcelona, España) también se realizó en un biorreactor fluidizado con aire pulsado con *Trametes versicolor* trabajando con un TRH de 3 días [22].

A pesar del extenso reporte bibliográfico expuesto sobre la eficacia y aplicabilidad de estos hongos como microorganismos potenciales para el tratamiento de aguas residuales, a día de hoy existen muy pocos trabajos donde se promueva el proceso de bio-oxidación avanzada con hongos de podredumbre blanca [26], lo que a priori mejoraría la eliminación de estos compuestos recalcitrantes debido a la intensiva formación de radicales hidroxilo y disminuiría el tiempo de residencia hidráulico del proceso [27]. Por ello, es importante continuar explorando y comparando este proceso de oxidación avanzada frente al

proceso enzimático natural de estos microorganismos fúngicos. Además, la mayoría de estudios presentan condiciones de operación que hace que su implementación a escala real todavía no se haya producido a nivel comercial, ya que como se ha mencionado anteriormente, suelen basarse en tratamientos con aguas sintéticas o aguas reales donde se añaden nutrientes o fortificadas con una concentración alta de microcontaminantes farmacéuticos [28] donde se opera con altos tiempos de residencia hidráulico superiores a 3 días, en biorreactores con dosificación externa de aire y con renovaciones parciales de la biomasa fúngica del sistema para mantener la actividad y eficacia del tratamiento [28].

Dentro de este marco, el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos busca una tecnología robusta que sea escalable sin un elevado coste asociado. Para ello, propone trabajar en un sistema de contactores biológicos rotativos (CBRs) donde la biomasa fúngica, *Trametes versicolor*, se encuentre inmovilizada en discos parcialmente sumergidos en el agua residual a tratar. Este tipo de sistemas son robustos, fácilmente escalables y permiten trabajar bajo condiciones aerobias sin necesidad de dosificar aire al reactor. Además, propone la adición de un sustrato quinónico, el ácido gálico [26], como mediador del proceso de bio-oxidación avanzada y sales de hierro y manganeso con el objetivo de potenciar la producción de  $H_2O_2$  como oxidante Fenton y, consecuentemente, aumentar la eficacia del tratamiento fúngico en la eliminación de microcontaminantes farmacéuticos a través de la producción de radicales hidroxilo no selectivos. Finalmente, cabe destacar que este proceso se desarrolló para el tratamiento en continuo de aguas residuales reales no estériles donde no se añadieron al agua nutrientes suplementarios adicionales fácilmente biodegradables, no se renovó parcialmente la biomasa fúngica y se operó con un tiempo de residencia hidráulico reducido de 1 día. La eficacia del proceso propuesto se evaluó tanto para la eliminación de carbono orgánico total (COT) y nutrientes ( $N-NH_4^+$  y  $P-PO_4^{3-}$ ), como para los microcontaminantes emergentes de origen farmacéutico presentes en dos aguas residuales urbanas reales procedentes de la salida de un tratamiento primario.

## 2. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES URBANAS MEDIANTE UN PROCESO DE BIO-OXIDACIÓN AVANZADA CON *TRAMETES VERSICOLOR*

En primer lugar, se realizó el tratamiento en continuo del agua residual urbana procedente de la salida del tratamiento primario de la depuradora a escala planta piloto localizada en el Centro de Apoyo Tecnológico del Campus de Móstoles de la Universidad Rey Juan Carlos (URJC) diseñada para 1.800 habitantes equivalentes operando para un caudal de diseño de 360 m<sup>3</sup>/d. Posteriormente, se realizó el tratamiento en continuo del agua residual urbana procedente de la salida del tratamiento primario de una estación depuradora de aguas residuales ubicada en la provincia de Toledo. Actualmente, la EDAR opera con un caudal medio de 8.800 m<sup>3</sup>/d y una población de 65.000 habitantes equivalentes. La **Tabla 1** resume la caracterización de las aguas residuales, las condiciones de operación y las eliminaciones conseguidas para los diferentes tratamientos realizados en los sistemas de CBRs.

**Tabla 1.** Caracterización de las aguas residuales urbanas, condiciones de operación y eliminaciones conseguidas para los diferentes tratamientos realizados en los sistemas de CBRs

	URJC-1	URJC-2	URJC-3	Toledo-1	Toledo-2
<b>CARACTERIZACIÓN DEL AGUA RESIDUAL</b>					
<b>COT (mg/L)</b>	146 ± 20	115 ± 29	143 ± 33	76 ± 18	116 ± 3
<b>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (mg/L)</b>	118 ± 10	175 ± 21	28 ± 9	29 ± 5	41 ± 7
<b>P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (mg/L)</b>	12 ± 3	14 ± 3	10 ± 1	13 ± 4	2,3 ± 0,2
<b>COT / N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	1,2	0,6	5,1	2,6	2,8
<b>COT / P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	12,2	8,2	14,3	5,9	50,4
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN</b>					
<b>TRH (d)</b>	1	1	0,5	1	1
<b>Adición promotores bio-oxidación avanzada</b>	NO	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ
<b>Duración del tratamiento (d)</b>	65	32	30	22	
<b>TASAS DE ELIMINACIÓN</b>					
<b>COT (%)</b>	70 ± 8	71 ± 6	44 ± 11	76 ± 8	77 ± 8
<b>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (%)</b>	1 ± 0	7 ± 7	17 ± 7	19 ± 5	16 ± 9
<b>P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (%)</b>	37 ± 29	54 ± 15	44 ± 1	64 ± 9	64 ± 29

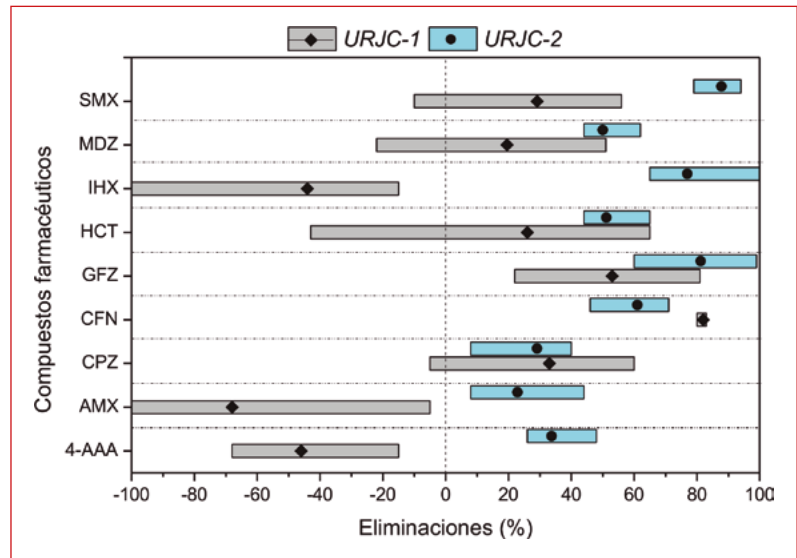
## 2.1. Influencia de la adición de los precursores de bio-oxidación avanzada en la actividad del *Trametes versicolor*

Para evaluar la contribución del mecanismo de bio-oxidación avanzada a la eficacia global del proceso propuesto, se compararon los resultados obtenidos durante las dos primeras etapas del tratamiento del agua residual procedente de la URJC (ver en **Tabla 1** URJC-1 y URJC-2) donde se trabajó sin y con la adición de las fuentes promotoras del proceso de bio-oxidación avanzada (ácido gálico y sales de hierro y manganeso) que aumentan la generación de radicales hidroxilo.

La **Tabla 1** muestra los resultados obtenidos para ambos tratamientos en términos de eliminación de carbono y nutrientes. Como se puede observar, los resultados mostraron en ambos tratamientos destacables tasas de eliminación para el COT ( $70 \pm 10\%$ ) y el fósforo en forma de fosfatos ( $37 \pm 29\%$  y  $54 \pm 15\%$ , respectivamente), mientras que la eliminación de nitrógeno en forma de amonio fue inferior al 10 % en ambos casos. La baja eliminación de este último puede deberse al bajo consumo de nitrógeno que tienen estos microorganismos [29] y al proceso de amonificación producido por este tipo de hongos ligninolíticos [30]. En este proceso se libera amonio al medio como resultado de la degradación de los compuestos orgánicos nitrogenados de bajo peso molecular disueltos en el mismo [31], pudiendo ser el caso de la urea, la cual está presente en el agua residual en una elevada proporción.

De este modo, la adición de los precursores del proceso de bio-oxidación avanzada no aumentó significativamente las eficiencias obtenidas en términos de carbono, nitrógeno y fósforo. Sin embargo, sí se apreciaron importantes diferencias en las eliminaciones obtenidas para los compuestos farmacéuticos. Como se puede observar en la **Figura 2**, en el tratamiento con el hongo sin promotores de bio-oxidación avanzada se obtuvieron tasas de eliminación bajas con valores inferiores al 40 % para siete de los nueve fármacos detectados. Mientras que en el tratamiento con promotores de bio-oxidación avanzada se observó un importante incremento en la eliminación de siete de los nueve microcontaminantes farmacéuticos detectados. Así,

antipirina (4-AAA), amoxicilina (AMX) e iohexol (IHX), los cuales no se eliminaron durante el tratamiento con el hongo, alcanzaron tasas de eliminación del 34, 23 y 77 % con el tratamiento de bio-oxidación avanzada. Otros como el gemfibrozilo (GFZ), hidroclorotiazida (HCT) y metronidazol (MDZ) aumentaron su reducción hasta un 81, 51 y 50 %; mientras que el SMX consiguió un incremento del 60 % con una tasa final de eliminación del 88 %.



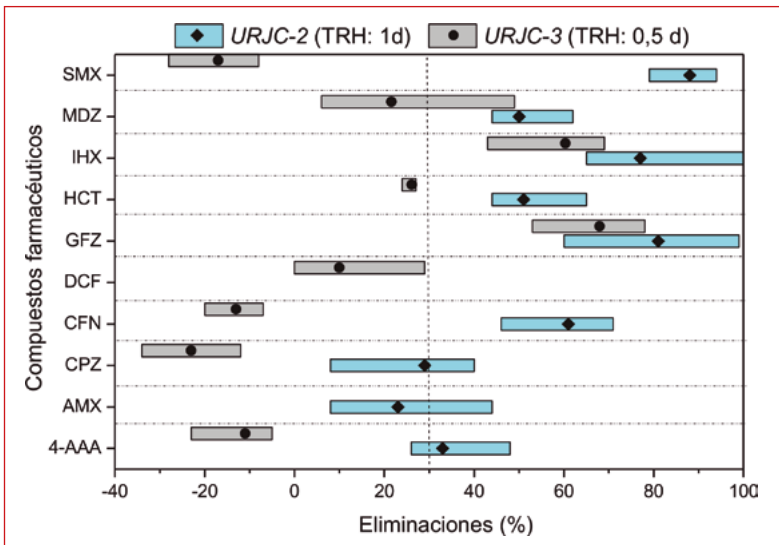
■ **Figura 2.** Eliminación de microcontaminantes farmacéuticos detectados durante el tratamiento con y sin promotores de bio-oxidación avanzada del agua residual urbana de la depuradora piloto de la URJC (puntos: valor medio)

## 2.2. Influencia de la disminución del tiempo de residencia hidráulico

El tratamiento del agua residual procedente de la URJC también se llevó a cabo en el sistema de contactores biológicos rotativos con un tiempo de retención hidráulico de 12 horas. En la **Tabla 1**, se muestran las tasas de reducción medias alcanzadas de COT,  $N-NH_4^+$  y  $P-PO_4^{3-}$  durante el tratamiento del agua residual urbana procedente de la URJC con ambos TRH (ver en **Tabla 1 URJC-2 y URJC-3**). Como se puede observar, las tasas de eliminación variaron al reducir el TRH de 1 día a 12 horas para los tres parámetros estudiados. Esta variación afectó notablemente a la reducción de COT bajando del 71 al 44 %. La tasa de elimi-

nación del fósforo en forma de fosfatos también disminuyó ligeramente al cambiar el TRH, desde un 54 % hasta a un 44 %. Por el contrario, el nitrógeno amoniacal experimentó un ligero aumento de la tasa de eliminación con la disminución del TRH a 12 horas. Este hecho se atribuye a una menor liberación de  $\text{N-NH}_4^+$  en el proceso de amonificación debido al poco tiempo de reacción en el sistema CBRs cuando se operó con 12 horas [32].

El efecto del TRH es también notable en las tasas de eliminación alcanzadas de los microcontaminantes farmacéuticos. Como se observa en la **Figura 3**, donde se representan las tasas obtenidas por los compuestos de manera individual, la eliminación de fármacos como antipirina (4-AAA), carbamazepina (CPZ), cafeína (CFN) y sulfametoxazol (SMX), se redujo drásticamente al operar con un TRH de 12 horas, mostrando incluso valores negativos debido a los factores mencionados anteriormente en el tratamiento del agua residual sin promotores de bio-oxidación avanzada. El resto de los fármacos sufrieron también reducciones en sus tasas de eliminación, pero de una manera más moderada. Gemfibrozilo (GFZ) e iohexol (IHX) bajaron de 82 al 68 % y del 77 al 60 % respectivamente, mientras que hidroclorotiazida (HCT) y metronidazol (MDZ) pasaron aproximadamente de un 50 % a un 26 y 22 %, respectivamente.



■ **Figura 3.** Eliminación de microcontaminantes farmacéuticos detectados durante el tratamiento del agua residual urbana de la depuradora piloto de la URJC con dos TRH (puntos: valor medio).

### 2.3. Influencia de la composición del agua residual al proceso de bio-oxidación avanzada

La validación del proceso de bio-oxidación avanzada en un sistema de CBRs para una futura implementación a nivel industrial en una planta convencional de depuración de aguas residuales requiere de su evaluación con diferentes tipos de aguas residuales urbanas. En este contexto, la variabilidad en la composición inicial de las aguas residuales urbanas tratadas en el sistema de CBRs con un TRH de 1 día mediante un proceso de bio-oxidación avanzada con *T. versicolor* ha permitido realizar este estudio sobre cómo influye en la eficacia del proceso operar con diferentes relaciones C:N y C:P. En este apartado, se van a evaluar de manera comparativa los tratamientos de las aguas residuales urbanas de la depuradora piloto de la URJC y la EDAR de Toledo (ver en **Tabla 1** URJC-2 y Toledo-1 y Toledo-2).

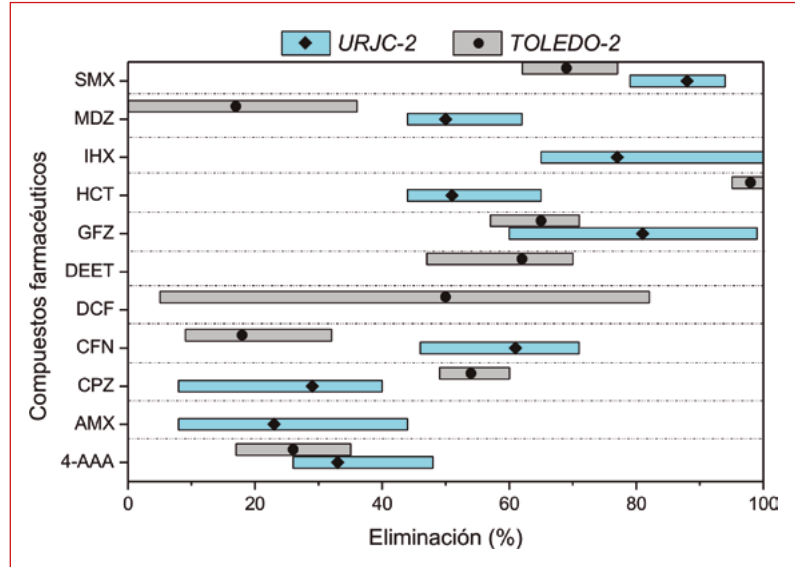
Los resultados de eliminación mostrados en la **Tabla 1** reflejan como la variación de la relación COT:P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> en la composición del agua de la EDAR de Toledo no modificó la eficacia del tratamiento biológico durante la operación. Durante el tratamiento del lote 1 (Toledo-1), se obtuvieron eliminaciones del 76 ± 8, 19 ± 5 y 64 ± 9 % para el COT, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, respectivamente, iguales a las obtenidas durante el tratamiento del lote 2 (77 ± 8, 16 ± 9 y 64 ± 29 %, respectivamente). Estos resultados indican que un bajo contenido de fósforo en el agua residual no limita el buen desarrollo del proceso de bio-oxidación avanzada con *T. versicolor*.

En cuanto a la influencia de la relación COT:N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en el rendimiento del proceso de bio-oxidación avanzada con *Trametes versicolor*, se compararon el agua de la depuradora de la URJC que muestra una relación de COT:N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> inicial de 1:1,5; con ambos lotes de la EDAR de Toledo que tienen un valor de COT:N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de 3:1 (ver en **Tabla 1** URJC-2 y Toledo-2). Las tasas de eliminación fueron ligeramente superiores para COT, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> cuando se realizó el tratamiento con el agua residual procedente de la EDAR de Toledo donde la relación COT:N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> fue de 3:1. Este hecho probablemente se debe al buen desarrollo del proceso biológico con *Trametes versicolor* cuando las relaciones COT:N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> son mayores. Altas relaciones C:N en el medio imitan a las condi-



ciones óptimas de los hongos ligninolíticos de podredumbre blanca para la degradación natural de la lignina presente en los sustrato lignocelulósico [46–48].

Por otro lado, la influencia de la relación  $COT:N-NH_4^+$  también se estudió en función de las tasas de reducción obtenidas para los microcontaminantes farmacéuticos (**Figura 4**). En este caso, como anteriormente las tasas obtenidas durante el tratamiento de los dos lotes del agua residual de la EDAR de Toledo no mostraron diferencias significativas (**Tabla 1**), se muestran de manera comparativa los resultados obtenidos para el agua residual de la depuradora piloto URJC y el agua de Toledo del lote 2 (Toledo-2). Las eliminaciones de los microcontaminantes farmacéuticos mostraron eficacias similares para la antipirina (4-AAA), cafeína (CFN), carbamazepina (CPZ) y gemfibrozilo (GFZ) durante el tratamiento de las dos aguas residuales (URJC y Toledo). No obstante, la eliminación de los antibióticos (metronidazol: MDZ y sulfametoxazol: SMX) fue ligeramente inferior durante el tratamiento del agua residual de Toledo. Por lo tanto, la ligera mejora en el rendimiento del proceso de bio-oxidación avanzada en términos de COT,  $N-NH_4^+$  y  $P-PO_4^{3-}$  no se corresponde con una mayor eficacia en la eliminación de compuestos farmacéuticos. Sin embargo, cabe destacar que la concentración total de fármacos durante el tratamiento del agua de Toledo-2 (59  $\mu\text{g/L}$ , aproximadamente) fue considerablemente superior que la concentración de estos compuestos en el agua residual de la depuradora piloto de la URJC (32  $\mu\text{g/L}$ , aproximadamente). Teniendo en cuenta estos datos, la eficacia de los tratamientos para la eliminación de los microcontaminantes farmacéuticos puede verse afectada por esta carga inicial.



■ **Figura 4.** Eliminación de microcontaminantes farmacéuticos detectados durante el tratamiento de las dos aguas residuales: URJC y Toledo (puntos: valor medio)

Estos resultados indican que la relación  $COT:N-NH_4^+$  ha sido un parámetro influyente en términos de reducción de los nutrientes estudiados; afectando también al proceso de eliminación de los microcontaminantes farmacéuticos. Así, mayores relaciones  $COT:N-NH_4^+$  en aguas residuales no estériles aseguran el crecimiento y mantenimiento fúngico. Sin embargo, pueden promover la proliferación de bacterias las cuales compiten con el hongo por los sustratos fácilmente asimilables que hay disponibles en el agua y, consecuentemente pueden reducir la eficacia del proceso de bio-oxidación avanzada para la eliminación de fármacos.

### 3. CONCLUSIONES

Todos estos resultados permiten concluir que la adición de un mediador quinónico y las sales de hierro y manganeso como promotores del proceso de bio-oxidación avanzada para la formación de radicales hidroxilo aumentan la eficacia del tratamiento del agua residual y en particular la eliminación de los

microcontaminantes farmacéuticos, consiguiendo eliminar fármacos como antipirina (4-AAA), amoxicilina (AMX) e iohexol (IHX) que no se eliminan en el tratamiento sin los promotores. Estos resultados ponen de manifiesto que estos compuestos no biodegradables pueden eliminarse en gran medida por el mecanismo bio-oxidativo de los radicales hidroxilo.

Además, indican que un TRH de 12 horas reduce significativamente las tasas de eliminación para los microcontaminantes farmacéuticos, mientras que un TRH de 1 día permitió conseguir reducciones de los microcontaminantes farmacéuticos entre el 50 y 90 % para seis de los nueve fármacos detectados, siendo hasta el momento el tiempo de residencia hidráulico más bajo utilizado para este tipo de tratamientos.

Por otro lado, se ha demostrado que la relación COT:  $P-PO_4^{3-}$  no es un parámetro significativo para el tratamiento del agua residual urbana con *Trametes versicolor*. Los resultados muestran que un bajo contenido de fósforo en el agua residual no limita el buen desarrollo del proceso de bio-oxidación avanzada. Mientras que la relación COT:  $N-NH_4^+$  sí parece ser un parámetro significativo para el tratamiento del agua residual urbana mediante un proceso de bio-oxidación avanzada con *Trametes versicolor*. Una mayor relación COT:  $N-NH_4^+$  mejora ligeramente las tasas de eliminación de COT,  $N-NH_4^+$  y  $P-PO_4^{3-}$ . Sin embargo, también promueve el desarrollo de comunidades bacterianas que pueden inhibir parcialmente la actividad fúngica reduciendo su eficacia en la eliminación de los contaminantes farmacéuticos

Todos estos resultados, junto con el buen desarrollo del sistema de CBRs propuesto, muestra un claro avance respecto a las limitaciones habituales presentadas por los procesos biológicos fúngicos, abriendo la posibilidad de aplicar este tipo de procesos para tratamientos a mayor escala.

## 4. REFERENCIAS

1. Rodríguez-Narvaez, O. M.; Peralta-Hernandez, J. M.; Goonetilleke, A.; and Bandala, E. R. "Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review," *Chem. Eng. J.*, vol. 323, pp. 361–380, Sep. 2017, doi: 10.1016/J.CEJ.2017.04.106.
2. Gogoi, A.; Mazumder, P.; Tyagi, V.; Chaminda, T.; Kyoungjin An, G.G A.; and Kumar, M. *Occurrence and Fate of Emerging Contaminants in Water Environment: A Review*, vol. 6. 2018.
3. Verlicchi, P.; Galletti, A.; Petrovic, M.; Barceló, D.; Al Aukidy, M. and Zambello, E. "Removal of selected pharmaceuticals from domestic wastewater in an activated sludge system followed by a horizontal subsurface flow bed — Analysis of their respective contributions," *Sci. Total Environ.*, vol. 454–455, pp. 411–425, Jun. 2013, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2013.03.044.
4. Deblonde, T. and Cossu-Leguille, C. "Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature," *Int. J. Hyg. Environ. Health*, vol. 214, no. 6, pp. 442–448, Nov. 2011, doi: 10.1016/J.IJHEH.2011.08.002.
5. Rosal, R. "Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation," *Water Res.*, vol. 44, no. 2, pp. 578–588, Jan. 2010, doi: 10.1016/J.WATRES.2009.07.004.
6. Couto, C.F.; Lange, C.F. and Amaral, M. C. S. "Occurrence, fate and removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) in water and wastewater treatment plants—A review," *J. Water Process Eng.*, vol. 32, p. 100927, Dec. 2019, doi: 10.1016/J.JWPE.2019.100927.
7. Wu, J.; Xiao, Y.Z and Yu, H.Q. "Degradation of lignin in pulp mill wastewaters by white-rot fungi on biofilm," *Bioresour. Technol.*, vol. 96, no. 12, pp. 1357–1363, Aug. 2005, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2004.11.019.
8. Woo-Sik Jo, M.J. K.; Choi, S.Y.; Yoo, Y.B.; Seok, S.Y. and Jung, H.Y. "Culture Conditions for Mycelial Growth of *Coriolus versicolor*," *Mycobiology*, vol. 38, no. 3, pp. 195–202, 2010, doi: 10.4489/MYCO.2010.38.3.195.
9. Olicón-Hernández, D.R.; González-López, J. and Aranda, E. "Overview on the Biochemical Potential of Filamentous Fungi to Degrade Pharmaceutical Compounds ," *Frontiers in Microbiology* , vol. 8. p. 1792, 2017, [Online]. Available: <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fmicb.2017.01792>.
10. Harms, H.; Schlosser, D. and Wick, L.Y. "Untapped potential: exploiting fungi in bioremediation of hazardous chemicals," *Nat. Rev. Microbiol.*, vol. 9, p. 177, Feb. 2011, [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/nrmicro2519>.
11. Gómez-Toribio, V.; García-Martín, A.B.; Martínez, M.J.; Martínez, A.T. and Guillén, F. "Enhancing the Production of Hydroxyl Radicals by *Pleurotus eryngii* via Quinone Redox Cycling for Pollutant Removal," *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 75, no. 12, pp. 3954–3962, 2009, doi: 10.1128/AEM.02138-08.
12. Krueger, M.C.; Bergmann, M. and Schlosser, D. "Widespread ability of fungi to drive quinone redox cycling for biodegradation," *FEMS Microbiol. Lett.*, vol. 363, no. 11, Apr. 2016, doi: 10.1093/femsle/fnw105.

13. Mir-Tutusaus, J.A.; Baccar, R.; Caminal, G. and Sarrà, M. "Can white-rot fungi be a real wastewater treatment alternative for organic micropollutants removal? A review," *Water Res.*, vol. 138, pp. 137–151, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.watres.2018.02.056.
14. Mir-Tutusaus, J.A.; Caminal, G. and Sarrà, M. "Influence of process variables in a continuous treatment of non-sterile hospital wastewater by *Trametes versicolor* and novel method for inoculum production," *J. Environ. Manage.*, vol. 212, pp. 415–423, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.02.018.
15. Vasilidou, I.A et al. "Biological removal of pharmaceutical compounds using white-rot fungi with concomitant FAME production of the residual biomass," *J. Environ. Manage.*, vol. 180, pp. 228–237, 2016, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.05.035>.
16. Jelic, A. et al., "Degradation of carbamazepine by *Trametes versicolor* in an air pulsed fluidized bed bioreactor and identification of intermediates," *Water Res.*, vol. 46, no. 4, pp. 955–964, 2012, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.063>.
17. Cruz-Morató, C. et al., "Degradation of pharmaceuticals in non-sterile urban wastewater by *Trametes versicolor* in a fluidized bed bioreactor," *Water Res.*, vol. 47, no. 14, pp. 5200–5210, 2013, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.06.007>.
18. Cruz-Morató, C. et al., "Hospital wastewater treatment by fungal bioreactor: Removal efficiency for pharmaceuticals and endocrine disruptor compounds," *Sci. Total Environ.*, vol. 493, pp. 365–376, 2014, doi: <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.117>.
19. Nguyen, L. N. et al., "Removal of trace organic contaminants by an MBR comprising a mixed culture of bacteria and white-rot fungi," *Bioresour. Technol.*, vol. 148, pp. 234–241, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.142>.
20. Yang, S.; Hai, F. I.; Nghiem, L. D.; Nguyen, L. N.; Roddick, F. and Price, W. E. "Removal of bisphenol A and diclofenac by a novel fungal membrane bioreactor operated under non-sterile conditions," *Int. Biodeterior. Biodegradation*, vol. 85, pp. 483–490, 2013, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.03.012>.
21. Palli, L.; Castellet-Rovira, F.; Pérez-Trujillo, M.; Caniani, D.; Sarrà-Adroguer, M. and Gori, R. "Preliminary evaluation of *Pleurotus ostreatus* for the removal of selected pharmaceuticals from hospital wastewater," *Biotechnol. Prog.*, vol. 33, no. 6, pp. 1529–1537, doi: 10.1002/btpr.2520.
22. Mir-Tutusaus, J.A. et al., "Pharmaceuticals removal and microbial community assessment in a continuous fungal treatment of non-sterile real hospital wastewater after a coagulation-flocculation pretreatment," *Water Res.*, vol. 116, pp. 65–75, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.03.005>.
23. Llorens-Blanch, G. et al., "Degradation of pharmaceuticals from membrane biological reactor sludge with *Trametes versicolor*," *Environ. Sci. Process. Impacts*, vol. 17, no. 2, pp. 429–440, 2015, doi: 10.1039/c4em00579a.
24. Badia-Fabregat, M. et al., "Study of the effect of the bacterial and fungal communities present in real wastewater effluents on the performance of

fungal treatments," *Sci. Total Environ.*, vol. 579, pp. 366–377, 2017, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.088>.

25. Badia-Fabregat, M. *et al.*, "Continuous fungal treatment of non-sterile veterinary hospital effluent: pharmaceuticals removal and microbial community assessment," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 100, no. 5, pp. 2401–2415, 2016, doi: 10.1007/s00253-015-7105-0.
26. Vasiliadou, I. A.; Molina, R.; Pariente, M. I.; Christoforidis, K. C.; Martinez, F. and Melero, J. A. "Understanding the role of mediators in the efficiency of advanced oxidation processes using white-rot fungi," *Chem. Eng. J.*, Nov. 2018, doi: 10.1016/J.CEJ.2018.11.035.
27. Marco-Urrea, E.; Radjenović, J.; Caminal, G.; Petrović, M.; Vicent, T. and Barceló, D. "Oxidation of atenolol, propranolol, carbamazepine and clofibrac acid by a biological Fenton-like system mediated by the white-rot fungus *Trametes versicolor*," *Water Res.*, vol. 44, no. 2, pp. 521–532, 2010, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2009.09.049>.
28. Mir-Tutusaus, J. A.; Bacchar, R., Caminal, G. and Sarrà, M. "Can white-rot fungi be a real wastewater treatment alternative for organic micropollutants removal? A review," *Water Res.*, vol. 138, pp. 137–151, Jul. 2018, doi: 10.1016/J.WATRES.2018.02.056.
29. Cruz-Morató, C. *et al.*, "Continuous treatment of clofibrac acid by *Trametes versicolor* in a fluidized bed bioreactor: Identification of transformation products and toxicity assessment," *Biochem. Eng. J.*, vol. 75, pp. 79–85, 2013, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2013.03.020>.
30. Geisseler, D.; Horwath, W. R.; Joergensen, R. G. and Ludwig, B. "Pathways of nitrogen utilization by soil microorganisms – A review," *Soil Biol. Biochem.*, vol. 42, no. 12, pp. 2058–2067, Dec. 2010, doi: 10.1016/J.SOILBIO.2010.08.021.
31. Romillac, N. "Ammonification," *Encycl. Ecol.*, pp. 256–263, Jan. 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-409548-9.10889-9.
32. Ryzhakov, A. V.; Kukkonen, N. A. and Lozovik, P. A. "Determination of the rate of ammonification and nitrification in natural water by kinetic method," *Water Resour.*, vol. 37, no. 1, pp. 70–74, 2010, doi: 10.1134/S0097807810010069.
33. Elgueta, S.; Santos, C.; Lima, N. and Diez, M. C. "Immobilization of the white-rot fungus *Anthraco-phyl-lum discolor* to degrade the herbicide atrazine," *AMB Express*, vol. 6, no. 1, p. 104, Dec. 2016, doi: 10.1186/s13568-016-0275-z.
34. D'Agostini, É. C.; Mantovani, T. R. D.; do Valle, J. S.; Paccola-Meirelles, L. D.; Colauto, N. B. and Linde, G. A. "Low carbon/nitrogen ratio increases laccase production from basidiomycetes in solid substrate cultivation," *Sci. Agric.*, vol. 68, no. 3, pp. 295–300, Jun. 2011, doi: 10.1590/S0103-90162011000300004.
35. Rousk J. and Bååth, E. "Fungal and bacterial growth in soil with plant materials of different C/N ratios," *FEMS Microbiol. Ecol.*, vol. 62, no. 3, pp. 258–267, Dec. 2007.

## BLOQUE II

# PROCESOS MICROBIANOS ELECTROQUÍMICOS

En 1911 el británico Potter obtuvo la primera evidencia de producción de corriente eléctrica utilizando microorganismos. El hecho de no utilizar los microorganismos idóneos (*E. coli* y la levadura *Saccaromyces*) retrasó el nacimiento de la electromicrobiología al año 2001, coincidiendo con la publicación en *Science* de la identificación de bacterias del género *Geobacter* como las responsables de transferir a un electrodo de grafito los electrones generados en su metabolismo. Esta transferencia extracelular permite a *Geobacter* o a otros microorganismos, denominados electroactivos, respirar el material conductor de una forma similar a la que llevan millones de años haciendo sobre óxidos de hierro o manganeso. De nuevo, han pasado dos décadas, y una exhaustiva y entusiasta generación de investigadores de distintas disciplinas han logrado convertir estas reacciones redox naturales en tecnologías, denominándose al conjunto de ellas Tecnologías Electroquímicas Microbianas (MET, por sus siglas en inglés). Si bien la producción de energía eléctrica, a través de dispositivos denominados Celdas de Combustible Microbianas (MFC, por sus siglas en inglés) se convirtió inicialmente en el objetivo más perseguido, los problemas de resistencia óhmica encontrados en los procesos de escalado sugieren desechar este tipo de aplicaciones, excepto para alimentar dispositivos de bajo consumo o sensores ambientales. A pesar de ello, en la actualidad podemos describir una plétora de distintas aplicaciones MET en el campo medioambiental. Asimismo, y teniendo en cuenta lo ubicua que está resultando ser la electromicrobiología, no podemos descartar en un futuro aplicaciones en otros campos como el biosanitario, la industria química o la alimentaria.

El objeto del siguiente bloque de capítulos es recoger algunas de esas aplicaciones tecnológicas que han sido desarrolladas, de forma pionera, por investigadores del Programa REMTAVARES de la Comunidad de Madrid.

La generación de agua potable a partir de agua salada o salobre es una de las estrategias actuales para luchar contra la falta

de recursos hídricos en nuestro país. La tecnología más utilizada es la ósmosis inversa y, pese a lo extendido del tratamiento, presenta un elevado consumo energético (aprox. 3 kWh/m<sup>3</sup>), la emisión de los correspondientes gases de efecto invernadero (1,78 kg de CO<sub>2</sub> por metro cúbico) y una producción de salmuera con potencial efecto nocivo sobre las praderas de *Poseidonia* del fondo marino.

En el **capítulo 6**, los autores exploran un nuevo concepto de desalación sostenible, el de Celda de Desalación Microbiana (en inglés, *Microbial Desalination Cell-MDC*). Este dispositivo podría considerarse como la integración de una Celda de Combustible Microbiana (MFC) y una celda de electrodiálisis (ED). El sistema emplea la energía proporcionada por la oxidación microbiana de la materia orgánica contenida en las aguas residuales para estimular la migración de los iones de un efluente salino, y producir agua potable a partir de agua salada o salobre. La originalidad de las MFC es que estos dos procesos (depuración y obtención de agua potable) se llevan a cabo en el mismo dispositivo y de manera simultánea. Financiados por el programa europeo H2020 y desde el proyecto MIDES ([www.mides.eu](http://www.mides.eu)) se han investigado materiales, configuraciones y modos de operación para lograr escalar el sistema hasta TRL 6, y operarlo en el entorno de una planta real de Desalación (Denia, Alicante). Es destacable la existencia de nuevos nichos de aplicación donde la tecnología MDC podría ser una alternativa viable para tratar aguas salinas industriales como por ejemplo de las industrias de galvanoplastia, minería, petroquímica y agroalimentaria. Además, podrían emplearse como tecnología independiente para el tratamiento y el reciclaje de agua o también podrían integrarse con las plantas tradicionales de ósmosis inversa como estrategia para reducir el coste energético al disminuir la salinidad del agua de alimentación.

El desarrollo de biosensores que utilizan enzimas y herramientas electroquímicas para identificar analitos en agua es bien conocido en el campo del electroanálisis. En cambio, la posibilidad de utilizar microorganismos electroactivos, capaces de acoplar su metabolismo a la producción de corriente eléctrica, supone una estrategia más compleja que permite interrogar a



una célula viva sobre la química del ambiente que la rodea, y obtener una respuesta en tiempo real sin ayuda de transductores de señal.

El **capítulo 7** explora precisamente esta visión, a través de la validación de un biosensor, diseñado y construido por los autores, hasta convertirlo en un producto denominado *IoT biosensing*. El equipo está formado por dos elementos diferenciados: i) el biosensor electroquímico, que consiste en un sistema de tres electrodos capaces de estimular el crecimiento del biofilm electroactivo, y ii) un equipo electroquímico que permite controlar el potencial redox al que trabajará el biofilm, monitorizar la corriente eléctrica generada y transmitir la señal via 4G a un servidor externo, accesible desde un ordenador o dispositivo móvil. Todo este sistema electrónico está alimentado por baterías recargables a través de un panel solar externo.

El IoT biosensing se ha validado no solo en un entorno controlado, sino en un entorno real, como el efluente de una estación depuradora de aguas residuales. La corriente eléctrica generada por los microorganismos electroactivos es proporcional a la carga de contaminantes orgánicos (DQO) presente en el agua, puesto que es el catabolismo de los mismos el que genera los electrones medibles como corriente eléctrica. Los autores han demostrado la relación lineal entre DQO y corriente, así como el papel de estos sistemas como alerta temprana frente a la presencia de agentes tóxicos, ya que los microorganismos que integran estos dispositivos también ven afectada su actividad metabólica por determinadas sustancias. Los autores concluyen su estudio sugiriendo que la información proporcionada por el *IoT biosensing* en tiempo real es susceptible de ser incorporada a los lazos de control de las plantas de tratamiento de agua residual, y ajustar las condiciones de operación de los distintos equipos según el contenido en carga orgánica en cada momento.

Desde el nacimiento de la electromicrobiología, se ha recurrido casi siempre a electrodos de naturaleza carbonosa de formas convencionales (barras, planchas, fieltros, gránulos) operando de forma estática con el fin de favorecer el desarrollo de un bio-

film electroactivo estable. Sin embargo, un nuevo concepto de electrodo basado en el uso de un electrodo fluidizado hizo su aparición, demostrando que microorganismos en estado planctónico eran también capaces de transferir electrones al material electroconductor en movimiento: había nacido el Reactor Microbiano de Lecho Fluidizado Electroquímico (ME-FBR, por sus siglas en inglés). Así, las ventajas de estos sistemas suponen una mejor transferencia de masa, una mayor superficie electroquímica para los microorganismos, y la posibilidad de obtener electroquímicamente productos de valor añadido, como hidrógeno, que favorecen una reducción global del consumo energético.

En el **capítulo 8**, sus autores exploran la resiliencia de este tipo de biorreactores ME-FBR para tratar agua residual industrial en un entorno real como el de la fábrica de cerveza Mahou (Alóvera), utilizando los digestores anaerobios convencionales como tecnología de referencia. La investigación ha revelado siempre un mayor rendimiento en la eliminación de contaminantes orgánicos (DQO) y nutrientes tras la estimulación electroquímica de las poblaciones microbianas electroactivas, tanto en la operación convencional del ME-FBR como bajo el efecto de los cuatro test de estrés operacional evaluados (exceso de carga orgánica, presencia de compuestos biocidas, puesta en marcha tras largas paradas técnicas de los reactores y operación a baja temperatura). Asimismo, los autores resaltan el hecho de generar un biogás enriquecido en hidrógeno lo que sugiere el gran potencial de este nuevo concepto.

Entre los escasos sistemas electroquímicos microbianos que han logrado convertirse en un producto comercial, están los denominados METland®, una solución híbrida que surge de integrar conceptos MET, como el de lecho fijo electroconductor, en los diseños tradicionales de humedales (wetlands) para el tratamiento de aguas residuales. La solución tecnológica se comercializa desde la spinoff METfilter SL fundada por dos instituciones de investigación: IMDEA AGUA (Comunidad de Madrid) y la Fundación CENTA (Junta de Andalucía).

En el **capítulo 9**, los autores exploran una capacidad concreta de los METland® como es la eliminación de contaminantes emergentes, aquellos de reciente síntesis y que suelen encontrarse presentes en las aguas residuales en baja concentración, pero exhibiendo un carácter altamente recalcitrante. Tras someter a distintas aguas reales a un tratamiento con METland® a escala laboratorio se demostró siempre una mayor eliminación de contaminantes emergentes en comparación con el uso de lechos de material inerte como las gravas utilizadas en humedales artificiales. Además, las aguas resultantes del tratamiento METland mostraron menor toxicidad tras exponerlas a algas (*Raphidocelis subcapitata*) y microcrustáceos (*Daphnia magna*) considerados entre los primeros eslabones de las cadenas tróficas de aguas superficiales.

Las bacterias fototróficas púrpura (PPB, por sus siglas en inglés) son un grupo de microorganismos con una gran variedad de rutas metabólicas y de gran interés en la recuperación de recursos de las aguas residuales. Pueden cultivarse como heterótrofos a partir de gran variedad de compuestos orgánicos, en presencia o ausencia de luz. Además, son capaces de crecer autotróficamente utilizando luz infrarroja como fuente de energía. Más recientemente se ha probado su capacidad electroactiva para fijar CO<sub>2</sub> utilizando un electrodo como donador de electrones.

En este contexto, en el **capítulo 10** se ha realizado un estudio sobre la influencia del voltaje en la fijación bioelectroquímica de CO<sub>2</sub>, utilizando un cultivo mixto de PPB cultivado en condiciones heterotróficas. Una de las conclusiones más interesantes del estudio es la hipótesis de que parte de la corriente eléctrica pueda ser consumida también en el metabolismo heterotrófico. Los resultados ayudarán al desarrollo de nuevos sistemas fotobioelectroquímicos con aplicaciones en purificación del biogás, la mejora en la calidad del efluente de salida de depuradoras, o la reducción de la huella de carbono en determinados procesos industriales.



# CELDA DE DESALACIÓN MICROBIANA PARA LA PRODUCCIÓN DE AGUA POTABLE Y EL TRATAMIENTO SIMULTÁNEO DEL AGUA RESIDUAL, CON BAJO CONSUMO ENERGÉTICO

## 1. CONCEPTOS GENERALES Y ESTADO DEL ARTE

Las Tecnologías Electroquímicas Microbianas (en inglés, *Microbial Electrochemical Technologies-MET*) constituyen una plataforma [1] de tecnologías emergentes basadas en la interacción entre bacterias electroactivas y materiales conductores de la electricidad (electrodos). En este sentido, la Celda de Combustible Microbiana (en inglés, *Microbial Fuel Cell-MFC*), permite la transformación directa de materia orgánica soluble en corriente eléctrica [2]. La energía producida (alrededor de  $0,001-19 \text{ W m}^{-2}$  con respecto a la sección transversal de la celda) [3] podría usarse en el mismo sistema para mejorar la degradación de la materia orgánica e impulsar otros procesos que requieran energía electroquímica, operando de manera autosuficiente y de modo descentralizado.

En este contexto, la Celda de Desalación Microbiana (en inglés, *Microbial Desalination Cell-MDC*) podría considerarse como la integración de una Celda de Combustible Microbiana y una celda de electrodiálisis

## ÍNDICE

### 1. CONCEPTOS GENERALES Y ESTADO DEL ARTE

### 2. RESULTADOS A ESCALA LABORATORIO DE DESALACIÓN MICROBIANA

- 2.1 Resultados de la Celda de Desalación Microbiana escala laboratorio para el tratamiento de agua salobre y marina (sintética)

### 3. DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y OPERACIÓN DE UN SISTEMA DE CELDA DE DESALACIÓN MICROBIANA A ESCALA PILOTO INDUSTRIAL

- 3.1 Resultados de desalación de agua salobre  
3.2 Resultados de desalación de agua marina

### 4. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVA FUTURA DE LA TECNOLOGÍA

### 5. REFERENCIAS

## AUTORES

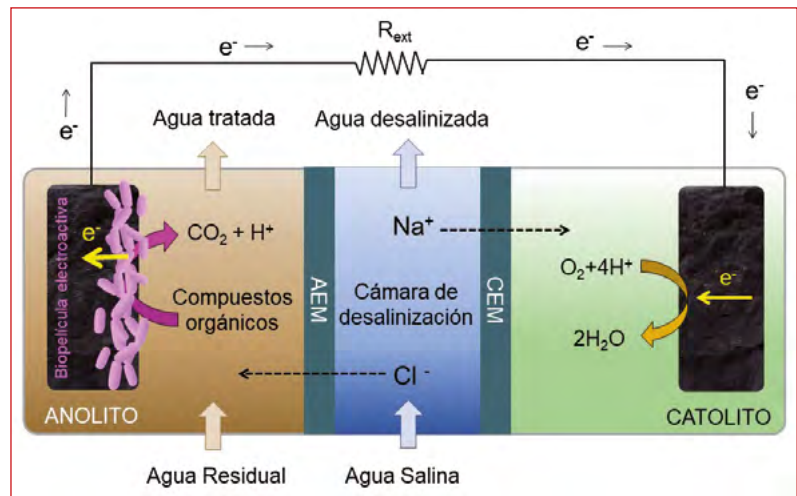
Juan Manuel Ortiz Díaz-Guerra<sup>1,2</sup>  
Pau Ródenas Motos<sup>1</sup>  
Marina Ramírez Moreno<sup>1,2</sup>  
Abraham Esteve Núñez<sup>1,2</sup>  
Patricia Zamora Bonachela<sup>3</sup>  
Víctor Monsalvo García<sup>3</sup>  
Frank Rogalla<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instituto IMDEA Agua.  
ALCALÁ DE HENARES, MADRID (ESPAÑA).

<sup>2</sup>Grupo Bioe. Ingeniería Química.  
UNIVERSIDAD DE ALCALA, ALCALÁ DE HENARES, MADRID (ESPAÑA).

<sup>3</sup>FCC AQUALIA, Departamento de Innovación y Tecnología.  
MADRID (ESPAÑA).

(ED) para tratar aguas residuales y desalinizar agua de mar. El sistema emplea la energía proporcionada por la oxidación de la materia orgánica contenida en las aguas residuales para producir la migración de los iones de un efluente salino y, por lo tanto, producir agua potable a partir de agua de mar. Estos dos procesos (depuración y obtención de agua potable) se llevan a cabo en el mismo dispositivo de manera simultánea. Por lo tanto, las Celdas de Desalación Microbianas podrían emplearse para reducir la energía asociada a la desalinización de agua con tecnologías convencionales y evitar los gases de efecto invernadero asociados (la producción de agua desalinizada mediante Ósmosis Inversa produce alrededor de 1,78 kg de  $\text{CO}_2$  por metro cúbico, estimando  $600 \text{ g CO}_2 \text{ kWh}^{-1}$  en el mix energético de la UE).



■ **Figura 1.** Esquema de Celda de Desalación Microbiana. AEM: membrana de intercambio aniónica; CEM: membrana de intercambio catiónica. La biopelícula de microorganismos sobre la superficie del ánodo proporciona el potencial eléctrico para la migración de los iones.

La Celda de Desalación Microbiana está compuesta de al menos tres cámaras (**Figura 1**): 1) una cámara anódica que contiene la comunidad microbiana electroactiva que oxida la materia orgánica (combustible) contenida en las aguas residuales y luego transfiere electrones al ánodo; 2) un compartimento central de desalinización separado por membranas de intercambio

iónico (membrana aniónica-AEM y membrana catiónica-CEM); 3) una cámara catódica donde se produce la reacción de reducción (por ejemplo, reducción de oxígeno a agua). Las membranas de intercambio iónico (AEM y CEM) se colocan alternativamente entre el compartimiento anódico y catódico, como se indica en la **Figura 1**. Para permitir el flujo de corriente eléctrica se coloca una carga externa entre el ánodo y el cátodo. Una vez que se introduce materia orgánica para alimentar el compartimiento anódico, y una disolución con aceptores de electrones en el compartimiento catódico (por ejemplo, un complejo de  $\text{Fe}^{3+}$  u oxígeno en medio ácido) [4], se establece una diferencia de potencial entre ambos electrodos. Debido al campo que se establece en el interior del dispositivo electroquímico, los aniones y cationes migran a través de las respectivas membranas aumentando la concentración de sal en los compartimientos anódico y catódico, mientras que disminuye en el compartimiento salino (compartimento central). Por lo tanto, la Celda de Desalación Microbiana constituye un proceso de desalación sostenible, ya que no requiere aporte de energía externa, ya que son los propios microorganismos que se encuentran en la cámara anódica los que producen el potencial necesario para llevar a cabo la desalación a partir de los residuos contenidos en el agua residual (combustible).

Desde que la primera prueba de concepto de Celda de Desalación Microbiana fuera propuesta en 2009 por Cao et al. [5,6], diferentes estudios han aparecido en la literatura científica explorando nuevas configuraciones, como por ejemplo reactores tubulares de dos compartimentos (el ánodo y cámara salina) [7,8], y diseños alternativos que utilizan el apilamiento de diferentes celdas unitarias para maximizar la tasa de desalación empleando varios pares de células [9–11]. En algunos casos, el metabolismo bacteriano en la cámara anódica puede verse afectado por el pH (ligera acidificación dentro de la biopelícula de microorganismos) y para mitigar este efecto se pueden recircular parcial o totalmente parte de la efluente de salida del catolito [11,12].

Las membranas son elementos críticos en las Celdas de Desalación Microbianas. Algunos diseños propuestos en la literatura

incluyen membranas de ósmosis directa para separar el ánodo y la cámara salina [13,14], en lugar de la membrana aniónica, y aprovechar así parte del gradiente osmótico entre las disoluciones de trabajo. Otros conceptos utilizan resinas de intercambio iónico dentro del compartimento salino, lo que permite mejorar la desalinización y la producción de electricidad a bajas concentraciones de sal [15,16]. Desde un punto de vista operacional, la mayoría de los ensayos de Celdas de Desalación Microbianas se han realizado a escala de laboratorio con acetato como combustible debido a la alta eficiencia coulombica que se alcanza mediante el empleo de bacterias electroactivas (es decir, cantidad de electrones que provienen de la oxidación de materia orgánica y que son recuperados en forma de corriente eléctrica) [5,13,17–21].

Es importante indicar también que se han realizado estudios empleando aguas residuales urbanas reales con alta carga, siendo pre-tratadas apropiadamente mediante el empleo de varias Celdas de Desalación Microbianas conectadas en múltiples etapas [22], y también se ha reportado el tratamiento de aguas residuales reales utilizando membranas de microfiltración junto con Celdas de Desalación Microbianas [23]. Aunque la mayoría de los prototipos hasta la fecha solo funcionan a escala de laboratorio (es decir, mililitros) [24], también se encuentra en la bibliografía estudios a escala piloto con volúmenes de hasta 100 L, logrando la desalación parcial del agua de mar [25]. En este sentido, es importante indicar que en el marco de proyecto H2020-MIDES (“Microbial Desalination for Low Energy Drinking Water”, <https://www.midesh2020.eu/>) se han construido dos Plantas Pilotos con capacidad de 3.500 litros/día para validar la tecnología de MDC, lo que supone la mayor instalación de esta tecnología hasta la fecha. El principal objetivo es validar la tecnología en instalaciones de producción de agua (plantas desoladoras) para el escalado de la misma y mejorar la eficiencia energética en el proceso de la desalación, aumentado así la sostenibilidad del proceso de producción de agua [26].

Por otro lado, las Celdas de Desalación Microbiana también se han propuesto como tecnología sostenible para algunos otros procesos como, por ejemplo, la eliminación de nitrógeno y sul-

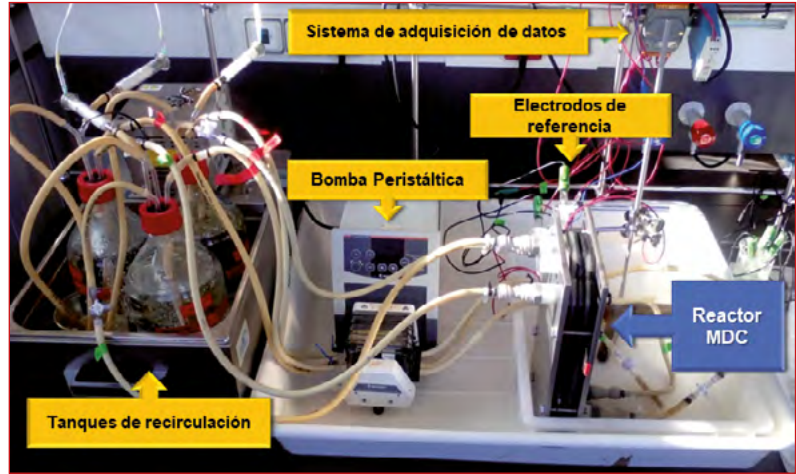


fato de las aguas residuales de la industria alimentaria [27], el tratamiento de lixiviados [28], la recuperación de amoníaco de digestores anaerobios [29] y la producción y purificación de compuestos químicos [30–33].

Por último, en cuanto a las principales limitaciones de las Celdas de Desalación Microbianas se pueden señalar i) el drástico aumento de la resistencia interna debido a los cambios en la conductividad del medio salino, y ii) las variaciones de pH en la cámara anódica que pueden afectar el crecimiento y rendimiento de la biopelícula electrogénica. En relación con la eficiencia del proceso de desalación, las principales limitaciones son el bajo potencial para impulsar la migración de iones (baja densidad de corriente), la retrodifusión de sales entre el compartimento anódico/catódico y salino, y el paso de agua a través de las membranas (procesos de ósmosis y electro-ósmosis). Por las razones indicadas, el estudio a escala de laboratorio de estos sistemas podría ayudar a entender el comportamiento en diferentes condiciones experimentales, y así permitir la optimización de los mismos para una futura implementación a escala real.

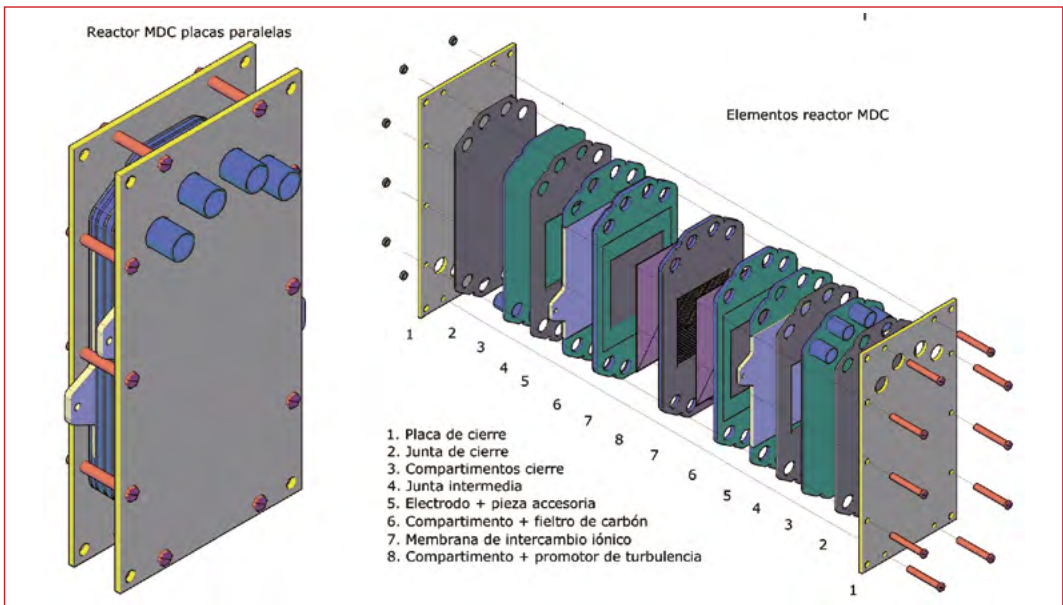
## 2. RESULTADOS A ESCALA LABORATORIO DE DESALACIÓN MICROBIANA

En esta sección se presentan resultados experimentales a escala de laboratorio de Celdas de Desalación Microbianas para la obtención de agua potable a partir de aguas salobres y marinas. El reactor bioelectroquímico (ver **Figura 2**) consta de varios compartimentos de polipropileno y juntas de neopreno en configuración de filtro prensa. El dispositivo se cierra con tornillos de acero inoxidable para evitar cualquier fuga del sistema. Como disolución anolito se empleó *Fresh Water Medium* suplementado con 20 mM de acetato de sodio. Como disolución catolito se empleó disolución de ferro-ferricianuro 0,06 M como aceptor de electrones,  $\text{pH} = 7,4$  (i.e.  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 1e^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $E^0 = 0,36 \text{ V}$ ). Como efluentes salinos, se han utilizado aguas sintéticas con contenido de NaCl equivalente tanto a aguas salo-



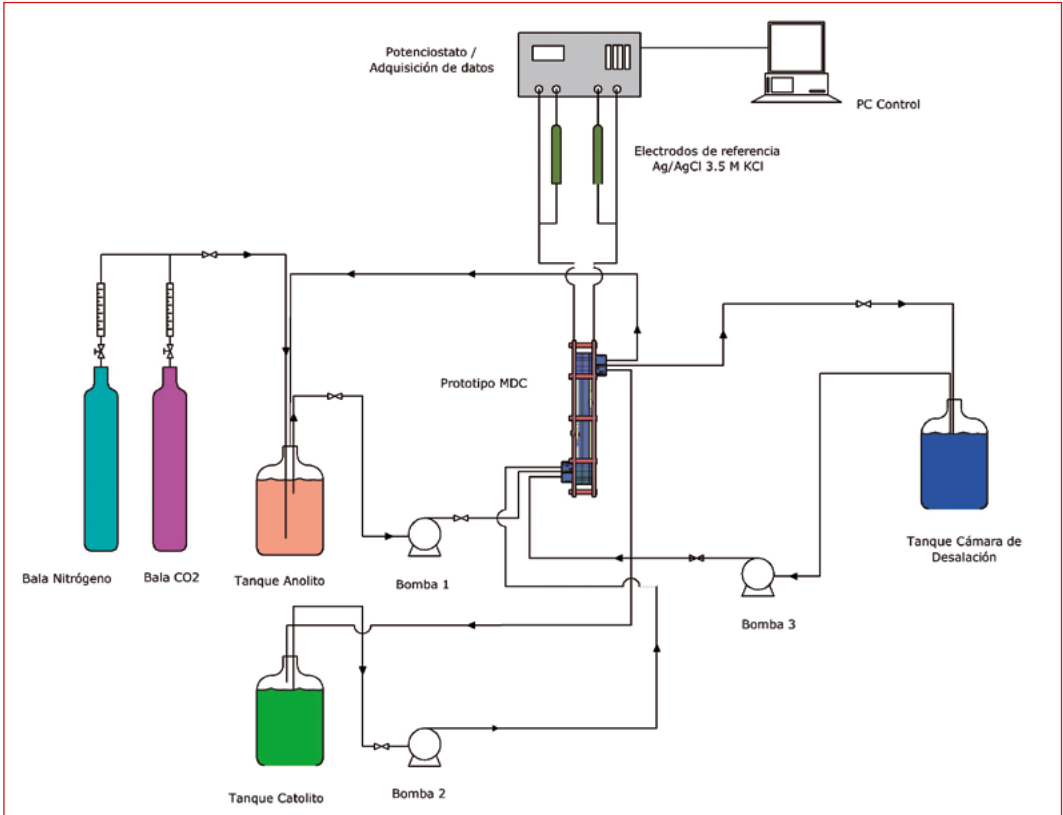
■ **Figura 2.** Imagen del sistema de Celda de Desalación Microbiana escala laboratorio.

bres (6 g/L) como aguas marinas (35 g/L). La **Tabla 1** muestra las principales características del sistema experimental de Celda de Desalación Microbiana empleado en el estudio. La **Figura 3** muestra el diagrama de flujo de la configuración experimental.



■ **Figura 3a.** Diagrama del reactor Celda de Desalación Microbiana.

Celdas de desalación microbiana para la producción de agua potable y el tratamiento simultáneo del agua residual, con bajo consumo energético



■ **Figura 3b.** Diagrama de flujo del dispositivo experimental (figura adaptada de [34]).

**Tabla 1.** Principales características de sistema experimental escala laboratorio de Celda de Desalación Microbiana

Parámetro	Valor/Descripción
Área transversal (cm <sup>2</sup> )	100
Área activa (cm)	10x10
Número de celdas unitarias	1
<b>Ánodo</b>	
Colectores de corriente	Plancha de grafito isostático (Grade 2114-45, Mersen)
Electrodos	RVG 2000 MERSEN
Espesor de electrodos (mm)	Filtro de Carbón
Espesor compartimento (mm)	4,6
	9
<b>Cátodo</b>	
Colectores de corriente	Plancha de grafito isostático (Grade 2114-45, Mersen)
Electrodos	RVG 2000 MERSEN
Espesor de electrodos (mm)	Filtro de Carbón
Espesor compartimento (mm)	4,6
	9

**Tabla 1.** Principales características de sistema experimental escala laboratorio de Celda de Desalación Microbiana. (CONT.)

Parámetro	Valor/Descripción
<b>Compartimento salino</b>	
<b>Espesor compartimento (mm)</b>	9
<b>Membrana aniónica</b>	Neosepta AMX
<b>Resistencia electrica (<math>\Omega \cdot \text{cm}^{-2}</math>)<sup>*</sup></b>	2,4
<b>Permselectividad (%) <sup>**</sup></b>	>93
<b>Espesor membrana(<math>\mu\text{m}</math>)<sup>*</sup></b>	0,14
<b>Membrana catiónica</b>	Neosepta CMX
<b>Resistencia electrica (<math>\Omega \cdot \text{cm}^{-2}</math>)<sup>*</sup></b>	3,0
<b>Permselectividad (%) <sup>**</sup></b>	>90
<b>Espesor membrana(<math>\mu\text{m}</math>)<sup>*</sup></b>	0,17
<b>Condiciones de operación</b>	
<b>Modo de operación</b>	Lotes (3 corrientes)
<b>Caudal (<math>\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}</math>)</b>	95
<b>Temperatura (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	25-30 $^{\circ}\text{C}$
<b>Carga externa (<math>\Omega</math>)</b>	2,5
<b>Corrientes</b>	
<b>Anolito</b>	FWM + Acetato de Sodio
<b>Catolito</b>	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
<b>Corriente salina</b>	NaCl
<b>Tanques</b>	
<b>Volumen de anolito (mL)</b>	2150
<b>Volumen de catolito (mL)</b>	2150
<b>Volumen salino (mL)</b>	370
<b>Relación <math>V_{\text{an}} : V_{\text{saline}} : V_{\text{catholyte}}</math></b>	5:1:5
<b>Protocolo de Start-up</b>	
<b>Inóculo inicial</b>	Cultivo puro de <i>Geobacter sulfurreducens</i>
<b>Periodo (horas)</b>	140

\* Membrana equilibrada con disolución de NaCl 0,5 M, a 25  $^{\circ}\text{C}$  (datos proporcionados por el fabricante)

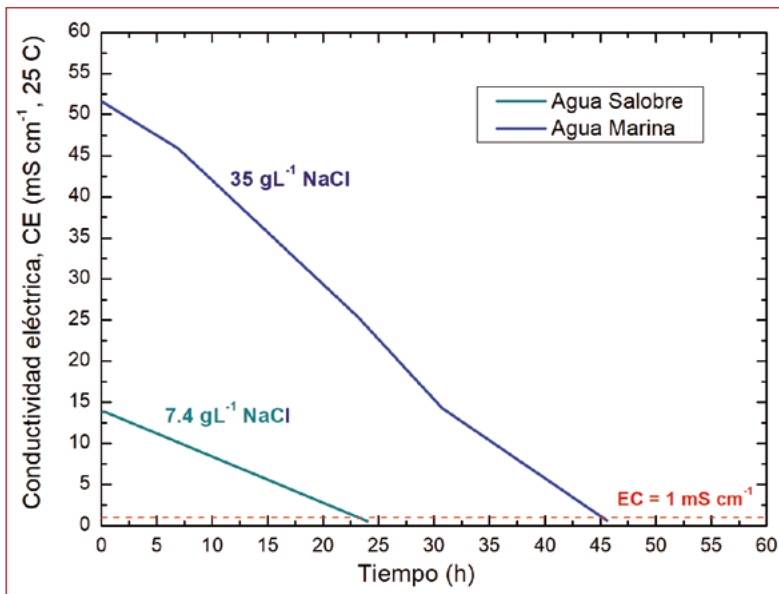
\*\* Medido en laboratorio. Membrana equilibrada con disoluciones de NaCl 0,1 M y 0,5 M.

## 2.1. Resultados de la Celda de Desalación Microbiana escala laboratorio para el tratamiento de agua salobre y marina (sintética)

Para el correcto funcionamiento del sistema experimental de Celda de Desalación Microbiana se siguió el procedimiento de “start-up” descrito en la bibliografía [34,35], mediante el cual se adapta el cultivo de microorganismos electrogénicos antes de su inoculación en el compartimento anódico del reactor bioelectroquímico, y después se permite que la biopelícula de

microorganismos se desarrolle sobre la superficie del ánodo de modo que pueda proporcionar la corriente eléctrica suficiente para producir la migración de los iones en su interior (desalación). De este modo se reduce significativamente el período de puesta en marcha del sistema. Una vez alcanzado este punto, la Celda de Desalación Microbiana fue capaz de producir agua desalinizada a partir de aguas salobres y marina. La **Figura 4** muestra la disminución de la conductividad para varios experimentos con varias concentraciones iniciales de NaCl. **Tabla 2** resume los principales resultados obtenidos.

En primer lugar, es importante indicar que la desalación en ambos experimentos se llevó a cabo de manera completa (esto es, conductividad eléctrica del agua  $< 1 \text{ mS cm}^{-1}$ ). Este hecho es de gran significancia debido a que en la mayoría de las publicaciones científicas relativas a Celdas de Desalación Microbiana se indica que solamente es posible la desalación parcial del agua de mar utilizando esta tecnología. En segundo lugar, la producción de agua desalinizada alcanza valores superiores al



■ **Figura 4.** Conductividad eléctrica (CE) en el tanque salino vs tiempo empleando la Celda de Desalación Microbiana escala laboratorio con catolito líquido. La línea horizontal muestra la conductividad eléctrica correspondiente al agua potable ( $1 \text{ mS cm}^{-1}$ ).

**Tabla 2.** Resultados para la Celda de Desalación Microbiana a escala laboratorio con diferentes efluentes salinos: agua salobre y marina (sintéticas).

Salinidad (g L <sup>-1</sup> NaCl)	Volumen salino (L)	Volumen Anólito (L)	Volumen católito (L)	Tiempo de desalación (h) (CE < 1 mScm <sup>-1</sup> )	Tasa Nominal de Desalación, TND (Lm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	Eficiencia en corriente, $\eta_c$ (%)	Tasa de eliminación de DQO (kg DQO m <sup>-3</sup> día <sup>-1</sup> )
7,3 (agua salobre)	0,37	2,15	2,15	23	1,5	81	7,14
35,0 (agua de mar)	0,37	2,15	2,15	43	0,7	108	19,7

reportado en la literatura (0,077 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> para desalación parcial de 52,4 a 20 mS cm<sup>-1</sup>) [25]. Los resultados experimentales muestran que la tecnología de Celda de Desalación Microbiana es capaz de producir hasta 0,82 Lm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> para la desalación completa de agua de mar.

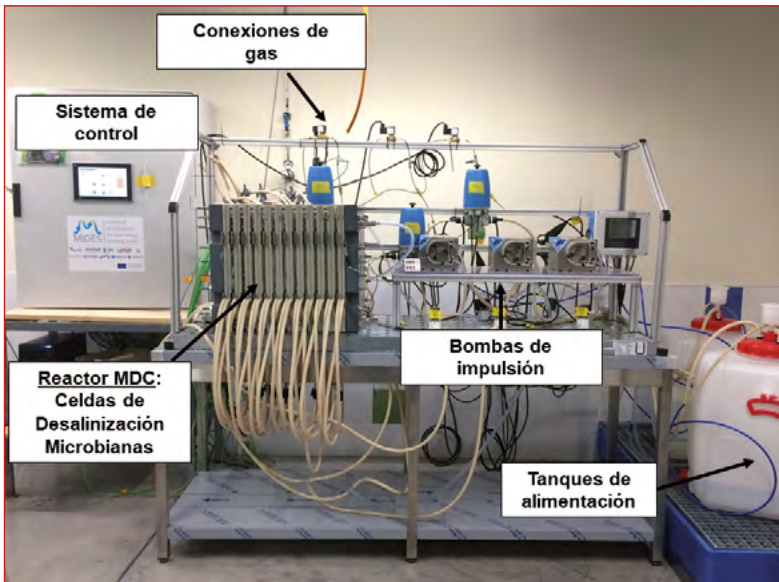
### 3. DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y OPERACIÓN DE UN SISTEMA DE CELDA DE DESALACIÓN MICROBIANA A ESCALA PILOTO INDUSTRIAL

Una vez validado el diseño de la configuración a escala de laboratorio (sección transversal: 100 cm<sup>2</sup>, 1 celda unitaria), el sistema se amplió a escala piloto (sección transversal: 600 cm<sup>2</sup>, 15-20 celdas unitarias) con el objetivo de comparar el rendimiento de ambos sistemas (laboratorio y piloto) y ganar conocimiento del comportamiento del sistema operando con aguas reales (agua residual real, efluentes salinos reales). La **Figura 5** se muestra la secuencia del montaje de la Celda de Desalación Microbiana a escala piloto: placas de apriete, juntas, compartimentos, membranas, colectores de corriente, electrodos, conexión a equipos auxiliares: bombas, medidores de caudal, integración de sistema de automatización y control.

La **Figura 6** muestra la configuración final del sistema piloto de Celda de Desalación Microbiana. La operación con el siste-



■ **Figura 5.** Secuencia de montaje del sistema de Celda de Desalación Microbiana piloto.



■ **Figura 6.** Celda de Desalación Microbiana piloto para la desalinización sostenible de agua salobre y marina utilizando materia orgánica. Celdas unitarias: Sección transversal: 600 cm<sup>2</sup>. Compartimentos: 15-20 unidades (9000-12000 cm<sup>2</sup>). Electrodo: grafito isostático + fieltro de grafito. Membranas: membranas de intercambio iónico (aniónicas y catiónicas).

ma piloto es útil para conocer en profundidad el comportamiento bioelectroquímico del sistema: potencial eléctrico de los electrodos durante el ciclo de desalación, influencia de la salinidad en el proceso, análisis de los principales parámetros para el correcto funcionamiento del sistema, funcionamiento del sistema con aguas reales, etc.

Los párrafos siguientes muestran los principales resultados para la desalación de agua salobre y marina.

### 3.1. Resultados de desalación de agua salobre

La siguiente tabla muestra los principales resultados para la desalación de agua salobre sintética y real utilizando el sistema piloto de Celda de Desalación Microbiana. Además, se han empleado aguas residuales sintéticas e industriales (industria agroalimentaria) como fuente de materia orgánica para alimentar al sistema, con el objetivo de comparar el rendimiento en ambos casos y determinar la capacidad de degradación de la demanda química de oxígeno (DQO) en el efluente de agua residual utilizado para llevar a cabo la desalación. Los experimentos se llevaron a cabo utilizando catolito líquido con ferro-ferricianuro como aceptor de electrones ( $0,06 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 7,4$ , i.e.  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $E^0 = 0,36 \text{ V}$ ).

La Tasa Nominal de Desalación (TND) para la desalación de agua salobre fue de  $3,9 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  cuando se emplea aguas residuales reales y salobres reales (industria alimentaria, cervecería). La diferencia entre este valor y  $11,24 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  (utilizando aguas residuales sintéticas como anolito) se debe principalmente a la diferencia en la conductividad inicial del anolito (sintético:  $9,16 \text{ mS cm}^{-1}$  y aguas residuales:  $2,55 \text{ mS cm}^{-1}$ ), lo que indica que este parámetro juega un papel clave en el rendimiento de la Celda de Desalación Microbiana. En este sentido, la menor conductividad eléctrica en las aguas residuales reales aumenta la resistencia interna, reduciendo la energía disponible para impulsar el proceso de desalación. Por lo tanto, esta consideración debe tenerse en cuenta cuando se utilizan aguas residuales reales como alimentación.



**Tabla 3.** Principales resultados de Celda de Desalación Microbiana a escala piloto para la desalación de agua salobre (real y sintética).

Id.	Corriente salina	Anolito	Conductividad compartimento salino	Conductividad compartimento anolito	Tasa Nominal de Desalación (TND)	Eficiencia en corriente, $\eta_C$	Eficiencia coulombica	Producción de energía	Tasa de eliminación de DQO
			$t \gg 0$ ( $mS\ cm^{-1}$ )	$t \gg 0$ ( $mS\ cm^{-1}$ )	$L\ m^{-2}\ h^{-1}$	%	%	$kWh\ m^{-3}$	$kg\ DQO\ m^{-3}\ día^{-1}$
1	NaCl 5 g/L	Medio sintético (FWM)	10,60	9,28	1,27	44,8	32,41	1,706	8,45
2	NaCl 1,75 g/L	Medio sintético (FWM)	3,16	9,16	6,25	31,8	31,27	0,691	13,70
3	Río Racons, Dénia	Medio sintético (FWM)	2,20	9,16	11,24	33,1	57,39	0,409	7,26
4	Río Racons, Dénia	Agua residual industrial (cervecera)	2,92	2,55	3,9	40,3	52,51	0,243	3,56

En general, la conductividad eléctrica de las aguas residuales influiría en el proceso de desalación, por lo que aguas residuales con conductividad eléctrica en el rango de 6-9  $mS\ cm^{-1}$  podrían ser consideradas como óptimas para el proceso de desalación microbiana. En cualquier caso, el rendimiento de Celda de Desalación Microbiana a escala piloto representa un gran avance, ya que la comparación de los resultados con los análogos a escala laboratorio demuestran que el sistema puede ser escalado manteniendo la eficiencia y el rendimiento tanto en la desalación, en la degradación de materia orgánica (tratamiento de agua residual) y en la producción de energía eléctrica.

### 3.2. Resultados de desalación de agua marina

Los experimentos realizados con agua de mar se resumen en la siguiente tabla. De nuevo, los experimentos se llevaron a cabo utilizando catolito líquido con ferro-ferricianuro como aceptor de electrones (0,06 M, pH = 7,4).

**Tabla 4.** Principales resultados de Celda de Desalación Microbiana a escala piloto para la desalación de agua marina (real y sintética).

Id.	Corriente salina	Anolito	Conductividad compartimento salino	Conductividad compartimento anolito	Tasa Nominal de Desalación (TND)	Eficiencia en corriente, $\eta_C$	Eficiencia coulombica	Producción de energía	Tasa de eliminación de DQO
			$t \gg 0$ (mS cm <sup>-1</sup> )	$t \gg 0$ (mS cm <sup>-1</sup> )	L m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>	%	%	kWhm <sup>-3</sup>	kg DQO m <sup>-3</sup> día <sup>-1</sup>
5	NaCl 35 g/L	Medio sintético (FWM)	46,4	8,36	0,42	152,0	27,61	0,202	7,46
6	Agua marina real	Medio sintético (FWM)	28,32	8,73	0,59	90,7	21,58	0,691	15,36
7	Agua marina real	Agua residual industrial (cervecera)	2,20	9,16	0,14	33,1	57,39	0,409	7,26

Los resultados experimentales obtenidos para la desalación de agua de mar muestran tasas nominales de desalación (TND) en el rango de 0,1 a 0,6 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>, mostrando estos valores buena concordancia con los obtenidos a escala de laboratorio. De un modo general, se puede resaltar que tanto la energía producida como la tasa de degradación son significativamente mayores en comparación con los mismos parámetros para la desalación de agua salobre, debido principalmente a la menor resistencia interna del sistema durante el proceso de desalación. En cuanto a la tasa nominal de desalación (TND), en el caso de agua de mar es inferior que en el agua salobre, debido principalmente a la mayor concentración de sales disueltas.

## 4. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVA FUTURA DE LA TECNOLOGÍA

Las Celdas de Desalación Microbianas representan una tecnología reciente que podría contribuir significativamente a aumentar la sostenibilidad en la desalación de agua, ya que per-

mitiría disminuir el coste energético de las actuales plantas de Ósmosis Inversa. Sin embargo, hay algunos puntos claves que deben abordarse antes de la aplicación práctica real de estos sistemas y que debería enfocar los esfuerzos futuros para demostrar la viabilidad económica y técnica de estos sistemas, tal y como se indica brevemente a continuación:

**Desarrollo de membranas:** las membranas de intercambio iónico son elementos clave para la tecnología de Celdas de Desalación Microbianas y, en general, para todas las tecnologías electroquímicas microbianas. Sería deseable continuar desarrollando membranas específicas para desalación en dispositivos bioelectroquímicos, además de mejorar la resistencia al ensuciamiento biológico y prestar especial atención a mejorar las propiedades de baja difusión, transporte de agua (de la cámara salina a las adyacentes), mejorar la estabilidad mecánica y disminuir los costes de producción.

**Desarrollo de electrodos:** además de los esfuerzos en disminuir el coste económico de los materiales carbonosos empleados como electrodos, sería deseable también estudiar materiales innovadores que posean una mayor adhesión microbiana a la superficie y/o una estructura porosa específica que mejorase la colonización microbiana.

**Regeneración del catolito:** la principal ventaja del empleo de catolito líquido en Celdas de Desalación Microbianas es que es posible incrementar el potencial proporcionado por el sistema para llevar a cabo la desalinización, y así conseguir la desalinización completa del efluente salino. Sin embargo, el catolito líquido debe regenerarse una vez agotado. Por esta razón, es necesario desarrollar una estrategia sencilla y eficiente para la regeneración del catolito agotado. Esto podría incluir la integración de energía renovables (es decir, energía fotovoltaica, eólica) o el acoplamiento de reacciones electroquímicas microbianas (por ejemplo, biocátodos) para la regeneración.

**Disponibilidad de sustrato orgánico:** la limitación de sustratos orgánicos podría ser un factor negativo para la implementación

de estos sistemas, especialmente en áreas aisladas o remotas. En este sentido, el estudio de sustratos orgánicos alternativos podría ser clave para ampliar el concepto de desalación sostenible mediante Celdas de Desalación Microbianas (por ejemplo: microalgas, residuos agrícolas, etc.).

Aceptación social de la tecnología: el agua potable de alta calidad y segura es esencial para la salud, el bienestar público y un activo importante para la economía. La percepción social de la producción de agua potable mediante el uso de aguas residuales podría ser un problema para el desarrollo comercial de la tecnología de Celdas de Desalación Microbianas. En la práctica, el agua potable podría obtenerse incluso si se producen pequeñas fugas o contaminación cruzada en la celda de desalación microbiana mediante un post tratamiento del agua apropiado, por ejemplo, filtración por membranas y posterior desinfección, lo que garantizaría la calidad del agua tratada. Por esta razón, las medidas para aumentar la aceptación social de la tecnología podrían ser importantes para el futuro de la implementación de estos sistemas de desalación sostenible.

Nuevos nichos de aplicación: La tecnología de Celdas de Desalación Microbianas podría ser una alternativa viable para tratar aguas salinas industriales como por ejemplo de las industrias de galvanoplastia, minería, petroquímica y agroalimentaria. Además, la tecnología podría emplearse para la recuperación selectiva de recursos de alto valor añadido de aguas residuales como nutrientes, ácidos grasos volátiles y metales. Estas aplicaciones alternativas podrían aumentar la circularidad de los recursos clave de corrientes de aguas residuales industriales, permitiendo un tratamiento efectivo y sostenible de las mismas.

En resumen, la tecnología de Celdas de Desalación Microbianas posee un gran potencial para la desalación y el tratamiento de aguas de manera simultánea, y podría aumentar significativamente el proceso de obtención de agua potable a partir de agua salobre o marina (en comparación con tecnologías convencionales como Ósmosis Inversa o procesos térmicos). Ade-

más, podrían emplearse como tecnología independiente para el tratamiento y el reciclaje de agua o también podrían integrarse con las plantas tradicionales de ósmosis inversa como estrategia para reducir el coste energético al disminuir la salinidad del agua de alimentación. Finalmente, es necesario profundizar en los aspectos claves anteriormente citados para facilitar la implementación a escala real de la tecnología como tecnología de desalación sostenible.

## 5. REFERENCIAS

1. U. Schröder, F. Harnisch, L.T. Angenent, Microbial electrochemistry and technology: terminology and classification, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 513–519. <https://doi.org/10.1039/C4EE03359K>.
2. M. Ramírez-Moreno, P. Rodenas, M. Aliaguilla, P. Bosch-Jimenez, E. Borràs, P. Zamora, V. Monsalvo, F. Rogalla, J.M. Ortiz, A. Esteve-Núñez, Comparative Performance of Microbial Desalination Cells Using Air Diffusion and Liquid Cathode Reactions: Study of the Salt Removal and Desalination Efficiency, *Front. Energy Res.* 7 (2019) 135. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2019.00135>.
3. B.E. Logan, M.J. Wallack, K.-Y. Kim, W. He, Y. Feng, P.E. Saikaly, Assessment of Microbial Fuel Cell Configurations and Power Densities, *Environ. Sci. Technol. Lett.* 2 (2015) 206–214. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.5b00180>.
4. M. Ramírez-Moreno, A. Esteve-Núñez, J.M. Ortiz, Desalination of brackish water using a microbial desalination cell: Analysis of the electrochemical behaviour, *Electrochim. Acta.* 388 (2021) 138570. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138570>.
5. X. Cao, X. Huang, P. Liang, K. Xiao, Y. Zhou, X. Zhang, B.E. Logan, A New Method for Water Desalination Using Microbial Desalination Cells, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 7148–7152. <https://doi.org/10.1021/es901950j>.
6. Y. Kim, B.E. Logan, Microbial desalination cells for energy production and desalination, *Desalination.* 308 (2013) 122–130. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.07.022>.
7. K.S. Jacobson, D.M. Drew, Z. He, Use of a Liter-Scale Microbial Desalination Cell As a Platform to Study Bioelectrochemical Desalination with Salt Solution or Artificial Seawater, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 4652–4657. <https://doi.org/10.1021/es200127p>.
8. K.S. Jacobson, D.M. Drew, Z. He, Efficient salt removal in a continuously operated upflow microbial desalination cell with an air cathode, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 376–380. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.030>.
9. X. Chen, X. Xia, P. Liang, X. Cao, H. Sun, X. Huang, Stacked microbial desalination cells to enhance water desalination efficiency, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 2465–2470. <https://doi.org/10.1021/es103406m>.

10. Y. Kim, B.E. Logan, Series Assembly of Microbial Desalination Cells Containing Stacked Electrodialysis Cells for Partial or Complete Seawater Desalination, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 5840–5845. <https://doi.org/10.1021/es200584q>.
11. X. Chen, P. Liang, Z. Wei, X. Zhang, X. Huang, Sustainable water desalination and electricity generation in a separator coupled stacked microbial desalination cell with buffer free electrolyte circulation, *Bioresour. Technol.* 119 (2012) 88–93. <https://doi.org/10.1016/j.BIORTECH.2012.05.135>.
12. Y. Qu, Y. Feng, X. Wang, J. Liu, J. Lv, W. He, B.E. Logan, Simultaneous water desalination and electricity generation in a microbial desalination cell with electrolyte recirculation for pH control, *Bioresour. Technol.* 106 (2012) 89–94. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.045>.
13. B. Zhang, Z. He, Integrated salinity reduction and water recovery in an osmotic microbial desalination cell, *RSC Adv.* 2 (2012) 3265. <https://doi.org/10.1039/c2ra20193c>.
14. H. Yuan, I.M. Abu-Reesh, Z. He, Enhancing desalination and wastewater treatment by coupling microbial desalination cells with forward osmosis, *Chem. Eng. J.* 270 (2015) 437–443. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.059>.
15. F. Zhang, M. Chen, Y. Zhang, R.J. Zeng, Microbial desalination cells with ion exchange resin packed to enhance desalination at low salt concentration, *J. Memb. Sci.* 417–418 (2012) 28–33. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2012.06.009>.
16. A. Morel, K. Zuo, X. Xia, J. Wei, X. Luo, P. Liang, X. Huang, Microbial desalination cells packed with ion-exchange resin to enhance water desalination rate, *Bioresour. Technol.* 118 (2012) 43–48. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.093>.
17. S. Chen, H. Luo, Y. Hou, G. Liu, R. Zhang, B. Qin, Comparison of the removal of monovalent and divalent cations in the microbial desalination cell, *Front. Environ. Sci. Eng.* 9 (2013) 317–323. <https://doi.org/10.1007/s11783-013-0596-y>.
18. H. Luo, P. Xu, P.E. Jenkins, Z. Ren, Ionic composition and transport mechanisms in microbial desalination cells, *J. Memb. Sci.* 409–410 (2012) 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.02.059>.
19. A. Ebrahimi, D.Y. Kebria, G.N. Darzi, Enhancing biodegradation and energy generation via roughened surface graphite electrode in microbial desalination cell, *Water Sci. Technol.* 76 (2017) 1206–1214. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.280>.
20. C. Santoro, M.R. Talarposhti, M. Kodali, R. Gokhale, A. Serov, I. Merino-Jimenez, I. Ieropoulos, P. Atanassov, Microbial Desalination Cells with Efficient Platinum-Group-Metal-Free Cathode Catalysts, *ChemElectroChem.* 4 (2017) 3322–3330. <https://doi.org/10.1002/celc.201700626>.
21. M. Mehanna, T. Saito, J. Yan, M. Hickner, X. Cao, X. Huang, B.E. Logan, Using microbial desalination cells to reduce water salinity prior to reverse osmosis., *Energy Environ. Sci.* 3 (2010) 1114–1120. <https://doi.org/10.1039/c002307h>.

22. K. Zuo, J. Chang, F. Liu, X. Zhang, P. Liang, X. Huang, Enhanced organics removal and partial desalination of high strength industrial wastewater with a multi-stage microbial desalination cell, *Desalination*. 423 (2017) 104–110. <https://doi.org/10.1016/j.DESAL.2017.09.018>.
23. K. Zuo, M. Chen, F. Liu, K. Xiao, J. Zuo, X. Cao, X. Zhang, P. Liang, X. Huang, Coupling microfiltration membrane with biocathode microbial desalination cell enhances advanced purification and long-term stability for treatment of domestic wastewater, *J. Memb. Sci.* 547 (2018) 34–42. <https://doi.org/10.1016/j.MEMSCI.2017.10.034>.
24. E.T. Sayed, N. Shehata, M.A. Abdelkareem, M.A. Atieh, Recent progress in environmentally friendly bio-electrochemical devices for simultaneous water desalination and wastewater treatment, *Sci. Total Environ.* 748 (2020) 141046. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141046>.
25. F. Zhang, Z. He, Scaling up microbial desalination cell system with a post-aerobic process for simultaneous wastewater treatment and seawater desalination, *Desalination*. 360 (2015) 28–34. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.01.009>.
26. S.G. Salinas-Rodríguez, J. Arévalo, J.M. Ortiz, E. Borràs-Camps, V. Monsalvo-García, M.D. Kennedy, A. Esteve-Núñez, eds., *Microbial Desalination Cells for Low Energy Drinking Water*, IWA Publishing, 2021. <https://doi.org/10.2166/9781789062120>.
27. L. Zhang, G. Fu, Z. Zhang, High-efficiency salt, sulfate and nitrogen removal and microbial community in biocathode microbial desalination cell for mustard tuber wastewater treatment, *Bioresour. Technol.* 289 (2019) 121630. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121630>.
28. S.M. Iskander, J.T. Novak, Z. He, Enhancing forward osmosis water recovery from landfill leachate by desalinating brine and recovering ammonia in a microbial desalination cell, *Bioresour. Technol.* 255 (2018) 76–82. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.097>.
29. Y. Zhang, I. Angelidaki, Submersible microbial desalination cell for simultaneous ammonia recovery and electricity production from anaerobic reactors containing high levels of ammonia, *Bioresour. Technol.* 177 (2015) 233–239. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.079>.
30. Y. Lu, H. Luo, K. Yang, G. Liu, R. Zhang, X. Li, B. Ye, Formic acid production using a microbial electrolysis desalination and chemical-production cell, *Bioresour. Technol.* 243 (2017) 118–125. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.059>.
31. B. Ye, Y. Lu, H. Luo, G. Liu, R. Zhang, Tetramethyl ammonium hydroxide production using the microbial electrolysis desalination and chemical-production cell with long anode, *Bioresour. Technol.* 251 (2018) 403–406. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.049>.
32. G. Liu, Y. Zhou, H. Luo, X. Cheng, R. Zhang, W. Teng, A comparative evaluation of different types of microbial electrolysis desalination cells for malic acid production, *Bioresour. Technol.* 198 (2015) 87–93. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.149>.
33. P. Zhang, Z. Sun, J. Zhang, B. Pan, Y. Feng, A microbial electrochemical hybrid system for simultaneous sludge treatment, acid production, and desalination, *Sci. Total Environ.* 760 (2021) 144153. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144153>.

- 34.** Z. Borjas, J.M. Ortiz, A. Aldaz, J. Feliu, A. Esteve-Núñez, Strategies for reducing the start-up operation of microbial electrochemical treatments of urban wastewater, *Energies*. 8 (2015). <https://doi.org/10.3390/en81212416>.
- 35.** Z. Borjas, A. Esteve-Núñez, J.M. Ortiz, Strategies for merging microbial fuel cell technologies in water desalination processes: Start-up protocol and desalination efficiency assessment, *J. Power Sources*. (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.02.052>.



# BIOSENSORES ELECTROQUÍMICOS MICROBIANOS PARA LA MONITORIZACIÓN EN TIEMPO REAL DE PLANTAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS

## 1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo durante el comienzo del siglo XXI de las denominadas tecnologías electroquímicas microbianas, TEM, ha supuesto una revolución en la aplicación de procesos biotecnológicos basados en la utilización de microorganismos electroactivos [1–5]. Estas tecnologías se basan en la capacidad de ciertos microorganismos para realizar un proceso de respiración extracelular. Este proceso consiste en la utilización de sustancias insolubles, como por ejemplo materiales conductores de la electricidad, como aceptores y/o donadores de electrones en el metabolismo celular de los microorganismos [6–12].

La posibilidad de utilizar sustancias sólidas para aceptar o donar electrones se vinculó rápidamente a la utilización de electrodos, lo cual proporcionó un nuevo y fuerte impulso en el crecimiento de la electroquímica microbiana y sus aplicaciones. Toda esta ingente actividad científica y tecnológica ha fijado las bases para las múltiples aplicaciones de las TEM.

## ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN
2. BIOSENSOR ELECTROQUÍMICO MICROBIANO
  - 2.1 Sistema bioelectroquímico
  - 2.2 Sistema electrónico
3. APLICACIÓN EN LA MONITORIZACIÓN EN TIEMPO REAL DE PLANTAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES
  - 3.1 Ensayos a escala de laboratorio
  - 3.2 Ensayos a escala real
4. CONCLUSIONES
5. REFERENCIAS

## AUTORES

Carlos Manchón Vállegas<sup>1</sup>  
Andrés de Deus Villagra Galiano<sup>1,2</sup>  
Antonio Berná Galiano<sup>3</sup>  
Abraham Esteve-Núñez<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Grupo Bioe. Ingeniería Química.  
UNIVERSIDAD DE ALCALÁ, ALCALÁ  
DE HENARES, MADRID (ESPAÑA).

<sup>2</sup> Nanoelectra S.L.  
ALCALÁ DE HENARES, MADRID  
(ESPAÑA).

<sup>3</sup> Instituto IMDEA Agua.  
ALCALÁ DE HENARES, MADRID  
(ESPAÑA).

Las TEM se han aplicado en la generación de energía y la degradación de materia orgánica mediante las denominadas pilas o celdas de combustible microbiológicas, más conocidas por sus siglas en inglés MFC [1]. Esta aplicación ha merecido gran atención y esfuerzo por ser pionera en utilizar las TEM, pero es en el campo del tratamiento de aguas residuales donde se están desarrollando grandes avances debido a que solventa tres de los grandes problemas tradicionales de las tecnologías convencionales de tratamiento de aguas [2,3]: la necesidad de proporcionar oxígeno al tratamiento de fangos activados con el consiguiente consumo energético; la generación de elevadas cantidades de fango biológico y los costes asociados a su posterior tratamiento; y la producción de olores. Los procesos de tratamiento de aguas residuales basados en TEM han probado su capacidad para minimizar el impacto de estos tres problemas.

Aparte de estos relevantes campos de aplicación, las TEM son susceptibles de ser aplicadas en muchos procesos biotecnológicos tales como bioelectrosíntesis [4] o en biosensores microbianos [13,14].

Especialmente interesante es la aplicación en el campo de los biosensores microbianos, y más concretamente como biosensores electroquímicos microbianos. La utilización de biosensores microbianos, donde se utilizan células completas en lugar de proteínas o enzimas extraídos y concentrados, está muy extendida por las numerosas ventajas que presentan. El coste de estos dispositivos es bajo al eliminarse complejos procesos de extracción, purificación y concentración de los componentes activos [7]. Además, la utilización de microorganismos o biofilms electroactivos proporciona una enorme ventaja frente a los biosensores microbianos convencionales. Los microorganismos electroactivos son, por sí mismos, los elementos transductores de la respuesta metabólica directamente en una señal eléctrica. Esta característica única representa un avance significativo en el campo de los biosensores microbianos, donde se les considera una tercera generación dentro del desarrollo de estos dispositivos [13,14].

Las potenciales aplicaciones como biosensores de los biofilms electroactivos están asociadas a todos los factores que pueden

modificar la actividad metabólica y, en consecuencia la producción de corriente de los microorganismos electroactivos. En un primer momento, las investigaciones estuvieron enfocadas a la detección y cuantificación de diferentes sustratos utilizados como fuente de carbono [15] por los microorganismos: acetato [16,17] y ácidos grasos volátiles [18,19] generados durante procesos de digestión anaerobia, y, de modo más genérico, en la determinación de forma directa de la demanda bioquímica de oxígeno, DBO [20,21]. Estos biosensores permiten reducir drásticamente el plazo de 5 días que se requiere para la determinación del valor de este parámetro de forma convencional. El valor de la corriente eléctrica producida en el biosensor electroquímico microbiano es proporcional a la concentración de materia orgánica biodegradable presente, y la generación de esta corriente eléctrica es prácticamente instantánea.

Además de estas aplicaciones, se debe tener en cuenta que la producción de corriente eléctrica en estos dispositivos biosensores proporciona una información global sobre la actividad metabólica de los microorganismos electroactivos, y su respuesta frente a multitud de factores ambientales externos. Por este motivo, los biosensores electroquímicos microbianos también se han aplicado como herramientas de detección y alerta temprana ante la presencia de sustancias tóxicas [22–25], validando su utilidad como indicadores de calidad de agua.

En este capítulo, se presenta el desarrollo, caracterización y validación de un biosensor electroquímico microbiano como herramienta de monitorización en tiempo real y de forma autónoma de la calidad del agua en corrientes influentes y efluentes en plantas de tratamiento de aguas residuales.

## 2. BIOSENSORES ELECTROQUÍMICOS MICROBIANOS

Un biosensor electroquímico microbiano viable para su aplicación en la monitorización en tiempo real de la calidad de los efluentes en una planta de tratamiento de aguas requiere de la

integración de dos sistemas diferenciados en un único dispositivo. Por una parte, es imprescindible un sistema bioelectroquímico que sea sensible a los parámetros de calidad del agua y que transforme la respuesta biológica en una señal eléctrica y, por otro lado, es necesario disponer de un sistema electrónico de control, adquisición y transmisión de dicha señal para su acceso en tiempo real.

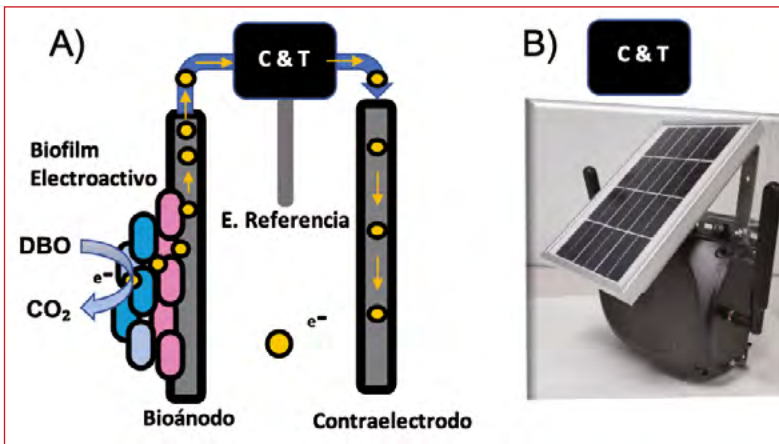
## 2.1. Sistema bioelectroquímico

El prototipo de biosensor electroquímico microbiano propuesto se compone de dos sistemas integrados, tal y como se muestran en el esquema de la **Figura 1**. La **Figura 1A** representa un esquema del sistema bioelectroquímico de tres electrodos que transforma la respuesta microbiológica del sistema, cuando entra en contacto con una muestra de agua con una determinada composición, en una señal eléctrica.

La elección de un sistema de tres electrodos frente a un sistema de dos electrodos obedece a la mayor sensibilidad y especificidad que aporta el control del potencial electroquímico que el sistema de tres electrodos permite llevar a cabo sobre el bioelectrodo sensor [26].

Cada uno de los tres electrodos que integran el sistema bioelectroquímico desempeña una función específica. El bioánodo o bioelectrodo sensor, es donde reside el biofilm electroactivo que transforma la actividad metabólica directa y proporcionalmente en una señal eléctrica. Esta actividad metabólica aumentará o disminuirá en presencia o ausencia, respectivamente, de materia orgánica biodegradable, e incluso podrá llegar a verse inhibida por la presencia de un agente tóxico. El electrodo de referencia, en este caso un electrodo de plata/cloruro de plata, es necesario para fijar y controlar el valor del potencial electroquímico en el bioelectrodo sensor. Este electrodo de referencia proporciona un valor constante y conocido del potencial, lo que permite correlacionar la producción de corriente con los diferentes sucesos esperables: presencia o ausencia de materia orgánica, o aparición de agentes tóxicos.

Finalmente, el tercer electrodo es necesario para cerrar el circuito eléctrico y el lazo de control que permite fijar el potencial electroquímico del bioelectrodo sensor. Además, su presencia es necesaria para que la corriente eléctrica circule exclusivamente entre este electrodo y el bioelectrodo sensor. Por este motivo, este tercer electrodo se denomina contraelectrodo o electrodo auxiliar.



■ **Figura 1.** Esquema de biosensor electroquímico microbiano en el que se representan todos sus elementos. A) Sistema bioelectroquímico de detección. B) Sistema electrónico de control, adquisición y envío remoto de datos.

## 2.2. Sistema electrónico

La **Figura 1B** muestra el sistema electrónico responsable del control del potencial electroquímico del bioelectrodo sensor, de la adquisición de datos y de la transmisión de la señal para su monitorización en línea. La aplicación para la monitorización en línea exige una serie de requisitos específicos que el sistema electrónico debe cumplir. Estos requisitos son autonomía, capacidad de almacenamiento y transmisión de datos en entornos remotos. El desarrollo de este sistema electrónico de control de potencial, adquisición de datos y transmisión de la señal ha sido llevado a cabo en colaboración con la empresa Nanoelectra S. L. [27]. En base a las especificaciones de operación del sistema bioelectroquímico, Nanoelectra diseñó un potencióstato de bajo consumo y gran autonomía acoplado a un

sistema de medida y adquisición de datos, que también lleva a cabo los procesos de envío de la señal eléctrica para su monitorización en línea dentro de una aplicación accesible mediante un ordenador o dispositivo móvil. Todo este sistema electrónico está alimentado eléctricamente por baterías recargables a través de un panel solar externo.

La integración de ambos sistemas constituye el biosensor electroquímico microbiano que se desarrolla en este trabajo para su aplicación en la monitorización en línea de la calidad de los caudales de agua en plantas de tratamiento de aguas residuales. Este capítulo se centra, principalmente, en el desarrollo y validación del sistema bioelectroquímico y el establecimiento de las condiciones de operación adecuadas para su utilización.

### 3. MONITORIZACIÓN EN TIEMPO REAL DE PLANTAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

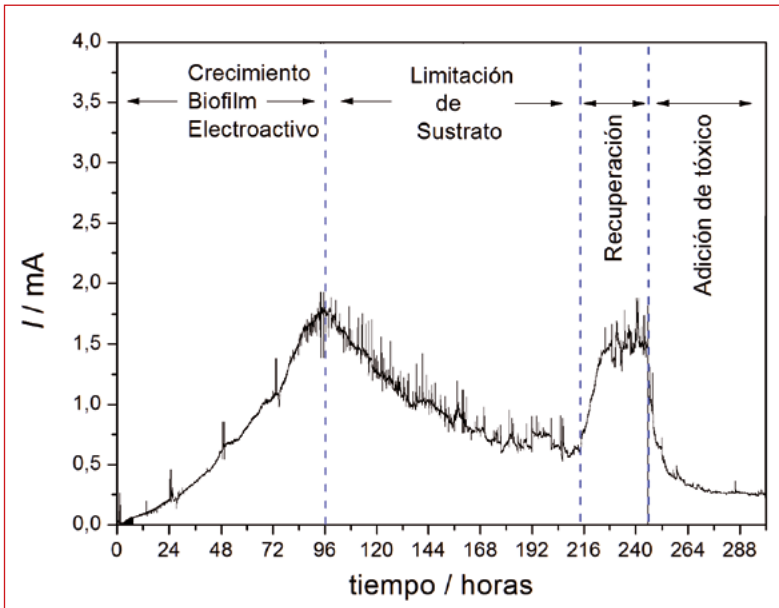
La aplicación de un biosensor electroquímico microbiano para la monitorización en tiempo real de plantas de tratamiento de aguas residuales exige un desarrollo en dos etapas. En un primer paso, se procede a la evaluación en escala de laboratorio y ambiente controlado, de las diferentes situaciones a considerar en el desarrollo del sistema bioelectroquímico. Estas situaciones comprenden las etapas de formación y crecimiento del biofilm electroactivo sobre el bioelectrodo sensor, así como la respuesta del sistema frente a los diferentes eventos que se pretenden identificar.

En una segunda etapa, se lleva a cabo la validación en una planta real de tratamiento de aguas residuales urbanas de una pequeña población. Para este caso se eligió la primera planta depuradora de aguas residuales basada en TEM en el mundo, que está ubicada en Otos, pedanía ubicada en el Parque Natural de Moratalla (Murcia) y propiedad de ESAMUR [28].

### 3.1. Ensayos a escala laboratorio

Los biosensores electroquímicos microbianos descritos en el apartado 2 se colocaron en la corriente de alimentación de un sistema de tratamiento de aguas residuales a escala laboratorio. Este sistema era alimentado con un agua residual sintética con un valor de DQO alrededor de  $640 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Este valor de DQO se suministraba en forma de acetato.

El dispositivo de tratamiento de aguas residuales consistía en un biofiltro electroactivo, denominado METland®, operando en condiciones de anegación con alimentación horizontal y flujo subsuperficial [29,30]. El objetivo del biosensor es doble: como indicador de la calidad del agua, monitorizando la calidad del influente en el sistema de tratamiento para detectar posibles cambios en la carga orgánica de la corriente de alimentación que excedan la capacidad del sistema; y como dispositivo de alerta temprana frente a la presencia de sustancias tóxicas que puedan perjudicar o dañar el reactor biológico encargado del proceso de depuración de aguas residuales.



■ **Figura 2.** Evolución de la corriente eléctrica producida durante las diferentes etapas de funcionamiento de un biosensor electroquímico microbiano polarizado a  $0,6 \text{ V}$  (vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ).

En la **Figura 2** se muestra la respuesta del sistema en términos de corriente eléctrica producida por el sistema bioelectroquímico en cada una de las diferentes etapas y situaciones en las que se puede encontrar a lo largo de su vida útil operativa.

La primera etapa corresponde al desarrollo y crecimiento del biofilm electroactivo sobre el bioelectrodo sensor. Esta situación, en principio, solamente tendrá lugar una vez, durante el crecimiento del biofilm electroactivo en el bioelectrodo sensor. El resto de las etapas son sucesos que pueden repetirse varias veces durante el período de funcionamiento del biosensor.

Una vez se alcanza un biofilm electroactivo estable, con un valor límite constante en producción de corriente eléctrica, se procede a simular los diferentes episodios relevantes para este estudio.

El primer suceso analizado es el correspondiente a modificaciones de la carga orgánica en el influente a tratar, un suceso muy frecuente en plantas de tratamiento de aguas residuales. La disminución del contenido en carga orgánica de la muestra de agua se llevó a cabo mediante una dilución progresiva con agua. La respuesta de la producción en corriente ante la continua disminución de materia orgánica presente en el medio se refleja en una curva con una pendiente de disminución continuada y suave de  $13,8 \mu\text{A}\cdot\text{s}^{-1}$ . Este tipo de respuesta indica una buena capacidad de detección y respuesta frente a la disminución del contenido en materia orgánica por parte del biosensor electroquímico microbiano.

La evaluación de la respuesta del sistema frente a un aumento en el contenido en carga orgánica, un suceso que se puede considerar como el opuesto al anteriormente estudiado, se llevó a cabo mediante la supresión inmediata de la corriente de dilución y el aporte directo del caudal con el contenido en materia orgánica original. El cambio se realiza de forma abrupta para intentar identificar posibles problemas hidráulicos en el diseño del sistema bioelectroquímico y que provoquen la existencia de zonas muertas o con tiempos de residencia hidráu-



lica elevados. La existencia de caminos preferenciales o zonas muertas en el sistema pueden producir un amortiguamiento en la señal eléctrica y el consiguiente retardo en la identificación de cambios en el medio que penalizarían su funcionalidad. La respuesta registrada en la región de la **Figura 2** etiquetada como “recuperación”, permite descartar cualquier problema asociado a estos factores.

El segundo caso relevante que puede tener lugar en las plantas de tratamiento de aguas residuales es la presencia de algún agente tóxico, tales como metales pesados o elevadas concentraciones de salmuera. La detección de la presencia de alguno de estos agentes tóxicos en el agua residual a tratar es una información importante y necesaria para evitar riesgos que pongan en peligro la viabilidad de los procesos biológicos en las plantas de tratamiento de aguas residuales. El colapso por toxicidad del reactor biológico puede acarrear que la planta de tratamiento quede fuera de servicio por varias semanas, tiempo necesario para la recuperación de la actividad biológica después de uno de estos episodios tóxicos. La función de alerta temprana del biosensor en estos casos es clave para poder proteger a los reactores biológicos. El efecto de la presencia de un agente tóxico se ha simulado mediante la adición de NaCl en el caudal de alimentación, alcanzando una concentración de 20 g/L, valor análogo a los que se pueden encontrar en aguas residuales urbanas después de haberse mezclado con un vertido de salmuera. En la **Figura 2** se observa cómo el valor de la corriente eléctrica del sistema bioelectroquímico disminuye de forma abrupta y rápida ante la presencia de una elevada concentración de NaCl, a razón de  $93,8 \mu\text{A}\cdot\text{s}^{-1}$ . La corriente eléctrica alcanza valores muy bajos y de forma muy rápida, confirmando la ausencia de cualquier problema de flujo hidrodinámico en el diseño del sensor. El experimento también confirmó que, en el caso de exposiciones breves frente a tóxicos, los daños causados sobre la estructura del biofilm electroactivo no son irreversibles. Cuando el sistema bioelectroquímico vuelve a ser alimentado con un caudal de agua residual sintética libre de tóxico, solamente son necesarias unas pocas horas para que se recupere el nivel de producción de corriente previo al episodio de exposición al tóxico.

Es importante indicar que, no solamente el valor de la corriente eléctrica proporciona información sobre el evento que tiene lugar, la pendiente de la curva de corriente eléctrica frente al tiempo también es útil para la determinación de la naturaleza del episodio que tiene lugar. Los simulacros de episodios de toxicidad muestran cambios mucho más marcados y que se reflejan en el valor de la pendiente de la curva, frente a las respuestas que se observan en los episodios de modificaciones en la carga orgánica del agua monitorizada. Se debe tener en cuenta que la producción de corriente eléctrica es una medida en tiempo real de la actividad metabólica del biofilm electroactivo. Por tanto, esos cambios en el valor de la pendiente de la curva de corriente eléctrica frente al tiempo también será una información para incluir en el análisis que se hace de la respuesta del sistema.

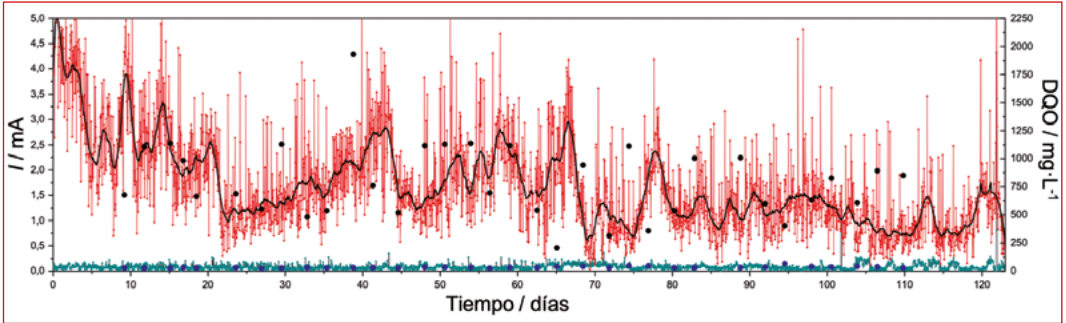
Los resultados obtenidos en las pruebas de laboratorio con agua residual sintética permiten comenzar la segunda etapa de evaluación del funcionamiento del sistema bioelectroquímico en condiciones de agua residual real.

### 3.2. Ensayos a escala real

Los ensayos a escala real consistieron en la implantación de dos biosensores electroquímicos microbianos en una planta de tratamiento de aguas residuales de una pequeña población. El primer biosensor se utilizó para monitorizar la calidad del agua a tratar en el influente previo a los reactores biológicos, y el segundo biosensor se ubicó en la corriente de salida de la planta para monitorizar la calidad del efluente vertido. Además, se correlacionó la corriente eléctrica producida por cada biosensor con el correspondiente valor de DQO en el caudal de agua que fluía por la ubicación de cada biosensor.

Estos datos de corriente eléctrica y valores de DQO se reflejan en la **Figura 3**. También se incluye un ajuste polinómico de los datos de corriente eléctrica del biosensor de entrada para atenuar el ruido generado por el flujo turbulento de agua a través de dicho biosensor. Este biosensor se encuentra ubicado en una arqueta de reparto donde el agua de entrada genera

turbulencias sobre la posición del biosensor, provocando ruido en la medida de corriente eléctrica.

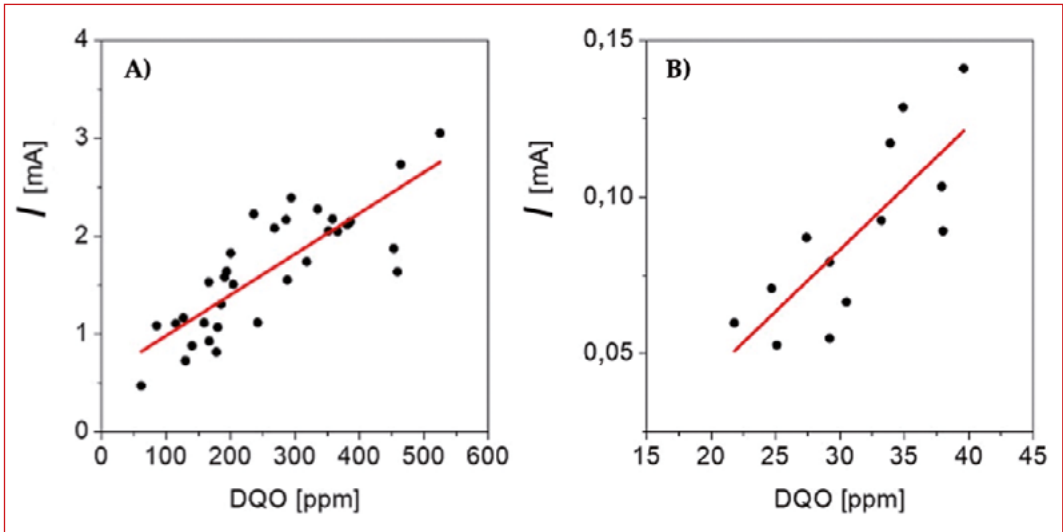


■ **Figura 3.** Corriente eléctrica producida por los biosensores electroquímicos microbianos (0,6 V vs. Ag/AgCl) colocados en el caudal de alimentación previo a los reactores biológicos (—●—) y en el de salida de la planta de agua residual (—●—), y valores de DQO medidos en el caudal de alimentación (●) y en la salida de la planta (●). Se incluye un ajuste polinómico de la corriente eléctrica producida en el biosensor colocado en el caudal de entrada (—).

Como se observa en la **Figura 3**, la corriente eléctrica producida por el biosensor colocado en el punto previo a la alimentación de los reactores biológicos es significativamente más elevada que el valor análogo registrado en el caudal de salida de la planta. Concretamente, un orden de magnitud mayor, pasando de valores con picos entre 3,0 y 4,0 mA en la entrada hasta valores alrededor de 0,1 mA. Esta diferencia proporciona un valor cuantificable de un parámetro genérico como es la calidad del agua, y específicamente del contenido en materia orgánica biodegradable antes y después del tratamiento en la planta. Cuando los valores de DQO en los caudales de agua se traducen en valores de corriente eléctrica, se observa claramente que el tratamiento biológico de la planta es capaz de disminuir el contenido en DQO. Los valores de DQO en la entrada del tratamiento secundario suelen oscilar entre 650 y 1000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , mientras que los valores de salida no superan valores de 50  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , por debajo de la cifra que la legislación marca como límite para el vertido (125  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) [31]. La forma de pico y valle de ambas curvas se observan superpuestas y, además, la curva de corriente tiene la ventaja de proporcionar una imagen completa del comportamiento durante las 24 horas de funcionamiento.

Los datos de los valores de corriente eléctrica registrados en cada uno de los biosensores presentan la misma tendencia y

comportamiento que los cambios en valor de DQO en el agua monitorizada, y permiten, por tanto, establecer una correlación clara y directa entre ambas medidas. Esta correlación se muestra en la **Figura 4** para los biosensores colocados en el influente de los reactores biológicos y el efluente de la planta.



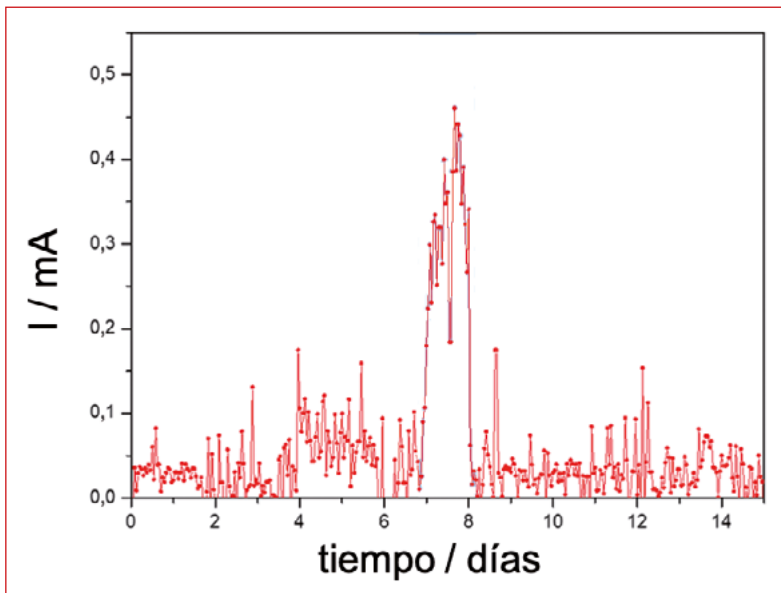
■ **Figura 4.** Ajuste lineal (—) de la relación entre la corriente eléctrica producida por los biosensores electroquímicos microbianos y el valor de DQO (·) determinado en los caudales de entrada (A) y de salida (B) del tratamiento biológico de la planta de tratamiento de aguas residuales.

Estos resultados muestran una dependencia lineal entre la corriente eléctrica producida por la actividad metabólica de los microorganismos del biosensor y el contenido en DQO del agua monitorizada. Estos resultados deben relativizarse, pues no se pueden considerar como referencias absolutas para cualquier agua monitorizada con este tipo de sensores. En cada aplicación concreta y con un agua de composición determinada, se deberá llevar a cabo un proceso de calibración que permita establecer la relación lineal existente en cada caso.

Por otro lado, el bajo nivel de corriente eléctrica registrado por el biosensor ubicado en el efluente de salida (línea verde en la **Figura 3**) podría deberse a una peor detección de cambios en la concentración de materia orgánica biodegradable por parte del sistema. El efluente de la planta presenta un contenido en

materia orgánica biodegradable muy bajo y una limitación de nutrientes muy acusada, ambos elementos necesarios para el mantenimiento vital de los microorganismos que integran el biofilm electroactivo. Es importante determinar si, en estas condiciones, este biosensor conserva intactas su capacidad de detección y respuesta, ya que la estabilidad y robustez de estos dispositivos se pone a prueba en unas condiciones reales extremas que no se han ensayado en el laboratorio por períodos tan largos.

En la **Figura 5**, se muestran los valores de corriente eléctrica registrados durante un período de dos semanas. En ese período, se realizó un episodio de limpieza de las arquetas situadas a continuación de los reactores biológicos, causando un aumento de la carga contaminante del agua de salida. Esta diferencia en la calidad del efluente de salida de la planta fue detectada por el biosensor electroquímico microbiano colocado en dicho punto. Los valores de corriente eléctrica registrados esos días, aún se corresponden con valores de los parámetros de calidad de agua dentro de los límites de vertido [31].



■ **Figura 5.** Registro de la corriente eléctrica producida por un biosensor electroquímico microbiano colocado en el caudal de salida de la planta de tratamiento de aguas residuales.

Además, como prueba final, se procedió a trasladar el biosensor del efluente a la ubicación del influente. Una vez reubicado, en cuestión de unos segundos, el biosensor alcanzó valores de corriente eléctrica dentro del mismo rango que los registrados por el biosensor que habitualmente monitorizaba el influente.

Todos estos resultados son evidencias de la robustez, sensibilidad y viabilidad de los biosensores electroquímicos microbianos como herramienta para la monitorización en línea de los caudales de agua dentro de las plantas de tratamiento de aguas residuales.

## 4. CONCLUSIONES

Estos resultados permiten validar los biosensores electroquímicos microbianos como una herramienta útil y novedosa para la monitorización de la calidad del agua en tiempo real en plantas de tratamiento de aguas residuales. La monitorización en línea y tiempo real es un valor añadido de la utilización de estos sistemas frente a la metodología convencional.

Los resultados obtenidos a escala de laboratorio, con agua residual sintética de composición conocida, han podido ser corroborados en un ambiente real, con un agua residual mucho más compleja en la composición química, así como en el contenido en carbono orgánico. En esta situación, la corriente eléctrica producida por los biosensores electroquímicos microbianos sigue siendo una medida válida de la calidad del agua en tiempo real.

El contenido en materia orgánica del influente en plantas de tratamiento de aguas residuales suele estar sujeto a modificaciones estacionales, períodos de verano o invierno, actividades puntuales o episodios meteorológicos repentinos que pueden aumentar o disminuir el contenido en materia orgánica del agua a tratar. La capacidad de detección de diferentes niveles de carga orgánica en las corrientes tiene una aplicación rápida y directa en la evaluación de la efectividad de los tratamientos biológicos mediante la monitorización y comparación de la co-

riente producida por dos biosensores electroquímicos microbianos colocados a la entrada y la salida del tratamiento.

Además, los parámetros de operación de los distintos equipos que componen la línea de tratamiento de aguas en dichas plantas dependen en gran medida de este valor de contenido en materia orgánica, y su desconocimiento impide un funcionamiento óptimo al tener que operar en condiciones sobredimensionadas. La información proporcionada por los biosensores electroquímicos microbianos en tiempo real sobre el contenido en materia orgánica es susceptible de ser incorporada a los lazos de control de las plantas de tratamiento, y permitir ajustar las condiciones de operación de los distintos equipos según el contenido en carga orgánica para cada instante.

Por último, los biosensores electroquímicos microbianos también pueden desempeñar el doble papel de elementos de alerta temprana frente a la presencia de agentes tóxicos, ya que los microorganismos que integran estos dispositivos también ven afectada su actividad metabólica por dichas sustancias. De este modo, los cambios bruscos y abruptos en la corriente eléctrica sirven de aviso ante la presencia de agentes tóxicos.

## 5. REFERENCIAS

1. Santoro, C.; Arbizzani, C.; Erable, B. y Ieropoulos, Y. Microbial Fuel Cells: From fundamentals to applications. A review. *Journal of Power Sources*. 2017, 356, 225-244.
2. Modin, O. y Aulenta, F. Three promising applications of microbial electrochemistry for the water sector. *Environmental Science: Water Research & Technology*. 2017, 3 (3), 391-402.
3. Ramírez-Vargas, C. A.; Prado, A.; Arias, C.; Carvalho, P.; Esteve-Núñez, A. y Brix, H. Microbial electrochemical technologies for wastewater treatment: Principles and evolution from microbial fuel cells to bioelectrochemical-based constructed wetlands. *Water*. 2018, 10 (9), 1128.
4. Chu, N.; Liang, Q. y Zeng, R. J. Microbial electrochemical platform for the production of renewable fuels and chemicals. *Biosensors and Bioelectronics*. 2020, 150, 111922.
5. Yang, E.; Chae, K.-J.; Choi, M.-J.; He, Z. y Kim, I. S. Critical review of bioelectrochemical systems integrated with membrane-based technologies for desalination, energy self-sufficiency, and high-efficiency water and wastewater treatment. *Desalination*. 2019, 452, 40-67.

6. Bond, D. R. y Lovley, D. R. Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes. *Applied and Environmental Microbiology*. 2003, 69 (3), 1548-55.
7. Busalmen, J. P.; Esteve-Núñez, A.; Berná, A. y Feliu, J. M. C-Type cytochromes wire electricity-producing bacteria to electrodes. *Angewandte Chemie International Edition*. 2008, 47, 4874-4877.
8. Busalmen, J. P.; Esteve-Núñez, A.; Berná, A. y Feliu, J. M. ATR-SEIRAS characterization of surface redox processes in *G. sulfurreducens*. *Bioelectrochemistry*. 2010, 78, 25-29.
9. Esteve-Núñez, A.; Busalmen, J. P.; Berná, A.; Gutiérrez-Garrán, C. y Feliu, J. M. Opportunities behind the unusual ability of *Geobacter sulfurreducens* for exocellular respiration and electricity production. *Energy and Environmental Science*. 2011, 4, 2066-2069.
10. Kuzume, A.; Zhumaev, U.; Jianfeng, F.; Fueg, M.; Estevez, M.; Borjas, Z.; Wandlowski, Th. y Esteve-Núñez, A. An in situ surface electrochemistry approach towards whole-cell studies: The structure and reactivity of a *Geobacter sulfurreducens* submonolayer on electrified metal/electrolyte interfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014, 16, 22229-22236.
11. Liu, Y.; Berná, A.; Climent, V. y Feliu, J. M. Real-time monitoring of electrochemically active biofilm developing behavior on bioanode by using EQCM and ATR/FTIR. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2015, 209, 781-789.
12. Fueg, M.; Borjas, Z.; Estevez-Canales, M.; Esteve-Núñez, A.; Pobelov, I.; Broekmann, P. y Kuzume, A. Interfacial electron transfer between *Geobacter sulfurreducens* and gold electrodes via carboxylate-alkanethiol linkers: Effects of the linker length. *Bioelectrochemistry*. 2019, 126, 130-136.
13. Yang, H. J.; Zhou, M. H.; Liu, M. M.; Yang, W. L. y Gu, T. Y. Microbial fuel cells for biosensor applications. *Biotechnology Letters*. 2015, 37, 2357-2364.
14. PrévotEAU, A. y Rabaey, K. Electroactive biofilms for sensing: Reflections and perspectives. *ACS Sensors*. 2017, 2 (8), 1072-1085.
15. Chae, K. J.; Choi, M. J.; Lee, J. W.; Kim, K. Y. y Kim, I. S. Effect of different substrates on the performance, bacterial diversity, and bacteria viability in microbial fuel cells. *Bioresource Technology*. 2009, 100, 3518-3525.
16. Estevez-Canales, M.; Berná, A.; Borjas, Z. y Esteve-Núñez, A. Screen-Printed electrodes: New tools for developing microbial electrochemistry at microscale level. *Energies*. 2015, 8, 13211-13221.
17. Sun, H.; Zhang, Y.; Wu, S.; Dong, R. y Angelidakis, I. Innovative operation of microbial fuel cell-based biosensor for selective monitoring of acetate during anaerobic digestion. *Science of the Total Environment*. 2019, 655, 1439-1447.
18. Kaur, K.; Kim, J. R.; Michie, I.; Dinsdale, R.; Guwy, A. J. y Premier, G. C. Microbial fuel cell type biosensor for specific volatile fatty acids using acclimated bacterial communities. *Biosensors and Bioelectronics*. 2013, 47, 50-55.
19. Kretzschmar, J.; Koch, C.; Liebetrau, J.; Mertig, M. y Harnisch, F. Electroactive biofilms as sensor for volatile fatty acids: Cross sensitivity,



response dynamics, latency and stability. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2017, 241, 466-472.

20. Modin, O. y Wilen, B. M. A novel bioelectrochemical BOD sensor operating with voltage input. *Water Resources*. 2012, 46, 6113-6120.
21. Abrevaya, X. C.; Sacco, N. J.; Bonetto, M. C.; Hilding-Ohlsson, A. y Corton, E. Analytical applications of microbial fuel cells. Part I: Biochemical oxygen demand. *Biosensors & Bioelectronics*. 2015, 63, 580-590.
22. Davila, D.; Esquivel, J. P.; Sabate, N. y Mas, J. Silicon-based microfabricated microbial fuel cell toxicity sensor. *Biosensors and Bioelectronics*. 2011, 26, 2426-2430.
23. Abrevaya, X. C.; Sacco, N. J.; Bonetto, M. C.; Hilding-Ohlsson, A. y Corton, E. Analytical applications of microbial fuel cells. Part II: Toxicity, microbial activity and quantification, single analyte detection and other uses. *Biosensors & Bioelectronics*. 2015, 63, 591-601.
24. Yu, D. B.; Bai, L.; Zhai, J. F.; Wang, Y. Z. y Dong, S. J. Toxicity detection in water containing heavy metal ions with a self-powered microbial fuel cell-based biosensor. *Talanta*. 2017, 168, 210-216
25. Chouler, J.; Cruz-Izquierdo, Á.; Rengaraj, S.; Scott, J. L. y Di Lorenzo, M. A. A screen-printed paper microbial fuel cell biosensor for detection of toxic compounds in water. *Biosensors and Bioelectronics*. 2018, 102, 49-56.
26. Bard, A. J. y Faulkner, L. R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. Segunda edición. Nueva York, JohnWiley & Sons, Inc., 2001.
27. <http://nanoelectra.com>
28. <https://www.esamur.com/>
29. <http://metfilter.com>
30. Aguirre-Sierra, A.; Bacchetti-De Gregoris, T.; Berná, A.; Salas, J. J.; Aragón, C. y Esteve-Núñez, A. Microbial electrochemical systems outperform fixed-bed biofilters in cleaning up urban wastewater. *Environmental Science: Water Research & Technology*. 2016, 2(6), 984-993.
31. 1) Directiva 91/271/CEE del Consejo, de 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas. 2) Real Decreto Ley 11/1995, de 28 de diciembre, transposición al ordenamiento jurídico español de la Directiva 91/271/CEE.



# INTEGRACIÓN DE TECNOLOGÍAS ELECTROQUÍMICAS Y ELECTROQUÍMICAS MICROBIANAS (TEM) PARA EL TRATAMIENTO Y REUTILIZACIÓN DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA CERVECERA A ESCALA PREINDUSTRIAL

## 1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, la digestión anaerobia es la tecnología más utilizada, como tratamiento secundario, en las estaciones depuradoras de aguas residuales industriales (EDARI) cerveceras europeas. La instalación generalizada de estos reactores está relacionada con la alta capacidad de tratamiento de aguas residuales altamente cargadas con materia orgánica, y la posterior recuperación energética a través del biogás generado durante su tratamiento [1–3]. Sin embargo, a pesar del amplio conocimiento sobre la tecnología, se siguen experimentando problemas operacionales críticos que comprometen el buen funcionamiento de las EDARI. Algunos de estos problemas operacionales están asociados a causas bien identificadas como: a) baja eliminación de nutrientes (especialmente nitrógeno y fósforo) [4–7], b) baja capacidad de tratamiento de aguas residuales

## ÍNDICE

### 1. INTRODUCCIÓN

### 2. EL REACTOR ELECTROQUÍMICO MICROBIANO DE LECHO FLUIDIZADO

- 2.1 Diseño del reactor electroquímico microbiano de lecho fluidizado y digestores anaerobios
- 2.2 Diseño del experimento. Test de resiliencia
- 2.3 Operación y control electroquímico

### 3. RESULTADOS

- 3.1 Eficiencia de los reactores electroquímicos microbianos de lecho fluidizado
- 3.2 Reactores electroquímicos microbianos de lecho fluidizado versus digestores anaerobios: Explorando los límites

### 4. CONCLUSIONES

### 5. REFERENCIAS

## AUTORES

Yeray Asensio Ramírez<sup>1</sup>  
 María Llorente Remartínez<sup>1</sup>  
 Patricia Fernandez Labrador<sup>2</sup>  
 Sara Tejedor-Sanz<sup>1</sup>  
 Juan Manuel Ortiz Díaz-Guerra<sup>3</sup>  
 Juan Francisco Ciriza Santero<sup>2</sup>  
 Víctor Monsalvo García<sup>4</sup>  
 Frank Rogalla<sup>4</sup>  
 Abraham Esteve Núñez<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> **Grupo Bioe. Ingeniería Química.** UNIVERSIDAD DE ALCALÁ, ALCALÁ DE HENARES, MADRID (ESPAÑA).

<sup>2</sup> **Mahou-San Miguel.** MADRID (ESPAÑA).

<sup>3</sup> **Instituto IMDEA Agua.** ALCALÁ DE HENARES, MADRID (ESPAÑA).

<sup>4</sup> **FCC AQUALIA, Departamento de Innovación y Tecnología.** MADRID (ESPAÑA).

a baja temperatura [8,9], c) baja estabilidad de la tecnología con aguas residuales con muy alta carga orgánica [10–12], d) baja eliminación de DQO tras paradas técnicas de los reactores [13,14], y e) inhibición de las poblaciones microbianas en presencia de compuestos biocidas, ampliamente utilizados en la industrias cerveceras como productos desinfectantes [15,16]. La gran variabilidad de la composición de las aguas residuales cerveceras, y los altos caudales generados de este tipo de aguas, hace necesaria la búsqueda de nuevas estrategias operativas y el desarrollo de tecnologías más eficientes para incrementar la capacidad de tratamiento de estas aguas y la robustez del tratamiento ante cualquier efecto operativo adverso.

En este sentido, las tecnologías electroquímicas microbianas (TEM) se han erigido como una alternativa prometedora para solventar las limitaciones operacionales de los digestores anaerobios convencionales [17–22]. Estas tecnologías se fundamentan en la capacidad de las bacterias electroactivas para intercambiar electrones con materiales conductores de la electricidad [23,24]. En algunas TEM, las bacterias electroactivas actúan como “catalizador” natural para transferir los electrones producidos durante la oxidación microbiana de la materia orgánica hasta un electrodo conductor de la electricidad, produciendo energía limpia (por ejemplo, energía eléctrica, hidrógeno o metano) [25–27]. Posteriormente, los electrones aceptados por el material conductor de la electricidad (ánodo) son transferidos a: a) al cátodo a través de un circuito eléctrico externo produciendo energía eléctrica en los dispositivos llamados celdas de combustible microbiológicas (CCM) [23,28–30], o b) a un contra-electrodo, bajo control potencioestático, en los dispositivos llamados celdas de electrolisis microbiológicas (CEM) [31–34]. Ambas TEM han sido ampliamente estudiadas durante las últimas décadas, siendo tecnologías muy prometedoras para el tratamiento de estas aguas residuales cerveceras a escala de laboratorio [35–40].

Sin embargo, a pesar de lo prometedor de las TEM anteriores, no se ha conseguido, con éxito, un escalado eficiente debido principalmente a la limitación de superficie de los electrodos, dónde se producen las reacciones redox de interés, y por tanto

una alta limitación de transferencia de masa entre los sustratos orgánicos y los microorganismos electroactivos [41]. Estos problemas operativos están fundamentados en los electrodos fijos de estas TEM. Para solventar este problema, se plantea la sustitución de estos electrodos fijos por electrodos fluidizados conformados por partículas electroconductoras carbonosas [42,43], desarrollando una tecnología TEM de alta eficiencia y con un alto grado de innovación: los reactores electroquímicos microbianos de lecho fluidizado. Una de las ventajas principales de estos reactores bioelectroquímicos es la alta superficie disponible del electrodo conductor de la electricidad, aumentando drásticamente la transferencia de materia [44–46]. Con este concepto, en experiencias previas realizadas por este grupo de investigación, se han alcanzado eliminaciones de DQO del 87 %, y eficiencias coulómbicas muy altas, en el tratamiento de aguas residuales de la industria cervecera [42]. De forma adicional, la fluidización de este electrodo favorece la eliminación bioelectroquímica de los nutrientes presentes en estas aguas, alcanzando valores de eliminación de 46 % de NT y 50 % de fósforo total (PT) [42]. Adicionalmente, los últimos estudios realizados han demostrado que los reactores electroquímicos microbianos de lecho fluidizado pueden operar con un lecho fluido actuando como dador de electrones, para promover el metabolismo de bacterias electroactivas (como *Geobacter sulfurreducens*) en aguas residuales con baja concentración de materia orgánica (por ejemplo, favoreciendo el proceso de desnitrificación), generando de forma simultánea hidrógeno bioelectroquímico [47]. Atendiendo a estos resultados, se ha demostrado que los reactores electroquímicos microbianos de lecho fluidizado superan drásticamente la eficiencia alcanzada por la TEM convencionales.

Las bacterias electroactivas han demostrado su capacidad para interactuar con electrodos utilizando diversos mecanismos. Sin embargo, la formación de un biofilm sobre la superficie del material conductor (electrodo) es el mecanismo más frecuente y más estudiado. En concreto, se ha observado que las especies de *Geobacter* son las predominantes en las comunidades microbianas, encontradas en los biofilms formados en la superficie de los ánodos, inoculados con poblaciones mi-

robianas mixtas. Esta especie también se ha identificado en los gránulos anaerobios de reactores UASB (upflow anaerobic sludge blanket) generalmente utilizados en las depuradoras de las industrias cerveceras. *Geobacter* ha demostrado tener una alta versatilidad respecto a la transferencia de electrones entre microorganismos y electrodos. En los casos en los que no hay presencia de electrodos, se ha observado que *Geobacter* es capaz de realizar transferencia directa de electrones de forma extracelular (DEET, de sus siglas en inglés *direct extracellular electron transfer*), intercambiando electrones con comunidades metanogénicas (DIET, de sus siglas en inglés *direct interspecies electron transfer*). Específicamente, se ha demostrado que *Methanosarcina barkeri* es capaz de realizar DIET en co-cultivos con *Geobacter* [48,49]. El proceso DIET también se puede producir con un mineral como mediador. Se caracteriza porque distintas especies usan materiales conductores, como por ejemplo distintos minerales o materiales como carbón vitreo, para realizar un intercambio eficaz de electrones entre bacteria y material conductor [50]. Durante el estudio de este fenómeno se ha demostrado que se estimula la producción de metano y el crecimiento de las poblaciones de *Geobacter* [45,48,51,52]. Todos estos ejemplos demuestran las ventajas de la “convivencia” entre especies electroactivas, como *Geobacter*, y especies metanogénicas en reactores anaerobios.

Atendiendo a estos antecedentes, el objetivo de este trabajo ha consistido en evaluar la capacidad de resiliencia de un reactor electroquímico microbiano de lecho fluidizado y compararlo con un digestor anaerobio convencional tratando agua residual real de la industria cervecera durante un año ininterrumpido de operación. Los test de resiliencia se realizaron simulando los problemas operacionales más típicos sufridos por los digestores anaerobios en un ambiente industrial real: altas cargas orgánicas, adición de un biocida, puesta en marcha de los reactores tras paradas estratégicas y operación a bajas temperaturas.

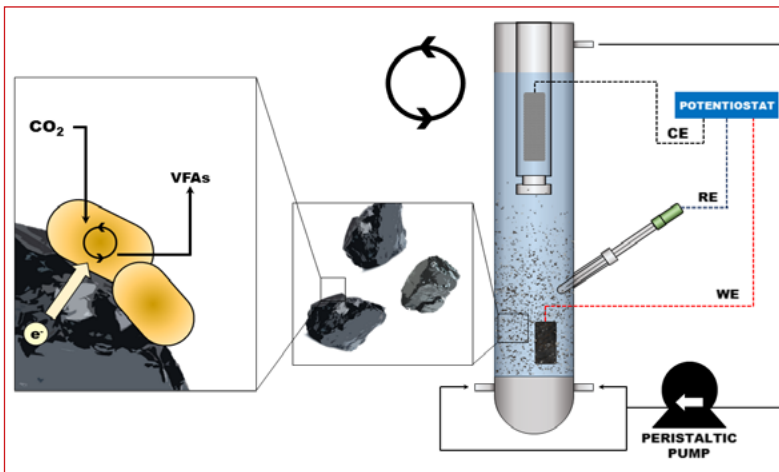
## 2. EL REACTOR ELECTROQUÍMICO MICROBIANO DE LECHO FLUIDIZADO

### 2.1. Diseño del reactor electroquímico microbiano de lecho fluidizado y digestores anaerobios

Tal y como se ha presentado anteriormente en la introducción, el reactor bioelectroquímico que hemos desarrollado supone un avance desde el punto de vista de la simplicidad de la estructura como desde el aumento de rendimiento de la tecnología, tal y como se muestra en la siguiente figura.

Desde el punto de vista de la arquitectura del sistema se puede observar que se eliminan los elementos que aumentan drásticamente el coste de inversión como son las membranas de intercambio iónico. Adicionalmente, la geometría tubular de nuestro reactor supone una ventaja en el ámbito del escalado del sistema.

Es importante destacar que se han realizado estudios comparativos, para evaluar el potencial de los reactores electroquímicos de lecho fluidizado, con un digestor anaerobio con el mismo volumen de trabajo que el reactor bioelectroquímico estudiado. El volumen de trabajo de ambos reactores fue de 5,4 L.



■ **Figura 1.** Esquema del reactor electroquímico microbiano de lecho fluidizado operado en la planta industrial.

Desde el punto de vista del rendimiento electroquímico del sistema, la sustitución del electrodo fijo por un lecho fluidizado de material electroconductor, supone un cambio de paradigma. La retención de la biomasa electroactiva en la superficie de las partículas permite una disminución del tiempo de retención hidráulico de los tratamientos de aguas, al mismo tiempo que aumentamos la superficie activa de electrodo. Ese aumento de área activa es de vital importancia, atendiendo a que las reacciones electroquímicas se producen en la superficie de estos electrodos.

El material de construcción seleccionado para ambos reactores ha sido metacrilato. Ambos reactores se equiparon con un distribuidor de flujo en la parte baja de los reactores para favorecer una fluidización homogénea del fango granular (en el caso del digestor anaerobio), y del fango granular con el material conductor (en el caso del reactor electroquímico microbiano de lecho fluidizado). La instalación del distribuidor de flujo es crucial en esta tecnología ya que evita problemas críticos como la presencia de volúmenes muertos que pueden afectar gravemente al rendimiento del tratamiento de las aguas residuales.

En la zona superior de ambos reactores se han instalado campanas de metacrilado con el objetivo de monitorizar el caudal y composición del biogás, e hidrógeno en el caso del reactor electroquímico microbiano de lecho fluidizado, generado en ambos reactores.

La principal diferencia del diseño de ambos reactores fue la instalación de dos puertos (o picajes) adicionales en el caso del reactor electroquímico microbiano de lecho fluidizado para la instalación de sondas de referencia con el objetivo de monitorizar en continuo el potencial anódico aplicado, el potencial del cátodo y el potencial de celda.

El material electroconductor (lecho fluido) utilizado en el reactor electroquímico microbiano de lecho fluidizado fue carbón activado ( $20\% \text{ v/V}_{\text{reactor}}$ , Aquasorb<sup>®</sup>, Alemania). Este material favorece el intercambio de electrones desde el biofilm formado



en la superficie de las partículas de carbón activado hasta el material conductor. Adicionalmente, el carbón activado presentaba una alta porosidad que favorece activamente la colonización del material por las bacterias electroactivas en la superficie de las mismas. Se instaló en el reactor electroquímico microbiano de lecho fluidizado un colector de corriente dispuesto verticalmente en el centro del reactor (placa de grafito, 4,5 cm x 4,5 cm). El cátodo en el reactor estaba fabricado con esponja de acero inoxidable.

## 2.2. Diseño del experimento. Test de resiliencia

Durante un año ininterrumpido de operación en un ambiente industrial (depuradora de insutria cervecera localizada en Guadalajara) se evaluó la capacidad y rendimiento de un reactor anaerobio convencional y de un reactor electroquímico microbiano de lecho fluidizado, para el tratamiento en régimen continuo de agua residual cervecera real. Adicionalmente, se realizaron “test de resiliencia” para observar la capacidad tampón de ambas tecnologías ante distintos problemas operativos que presentan de forma asidua estas depuradoras. Estos test de resiliencia fueron los siguientes:

- a) Presencia de influentes con cargas orgánicas muy altas ( 27,2 y 51,2 kgDQO/m<sup>3</sup> d).
- b) Presencia de un biocida, basado en aminos cuaternarias, en el influente. Estos biocidas son ampliamente utilizados para los procesos de limpieza de los equipos industriales. El biocida utilizado fue di-decylidimethylammonium chloride – DDAC).
- c) Puesta en marcha de los reactores tras periodos de paradas operativas (starving).
- d) Operación de los reactores a baja temperatura (25 °C).

Estos test de resiliencia se realizaron de forma independiente y consecutiva. Esto significa que no se estudiaba el siguiente test de resiliencia hasta que ambos reactores se recuperaban totalmente del anterior test disruptivo.

### 2.3. Operación y control electroquímico

Un potenciostato (Nanoelectra NEV3, España) se conectó a los electrodos para polarizar el material anódico (lecho fluido de carbón activado) a 0,6 V (vs. Ag/AgCl) durante la operación del reactor electroquímico microbiano de lecho fluidizado. Tal y como se ha comentado anteriormente, la presencia de dos sondas de referencia es útil para monitorizar todos los potenciales involucrados en la operación (ánodo, cátodo y celda).

El reactor anaerobio no se equipó con un potenciostato ya que este reactor no dispone de material electroconductor.

Ambos reactores se alimentaron en régimen continuo utilizando bombas peristálticas. Para obtener la fluidización del sistema en ambos reactores se utilizaron dos bombas peristálticas adicionales. Una para cada reactor.

Ambos reactores fueron operados con el mismo caudal de alimentación y con el mismo tiempo de retención hidráulico (9 horas). La toma de muestras y análisis de las mismas se realizó de forma diaria.

## 3. RESULTADOS

### 3.1. Eficiencia de los reactores electroquímicos microbianos de lecho fluidizado

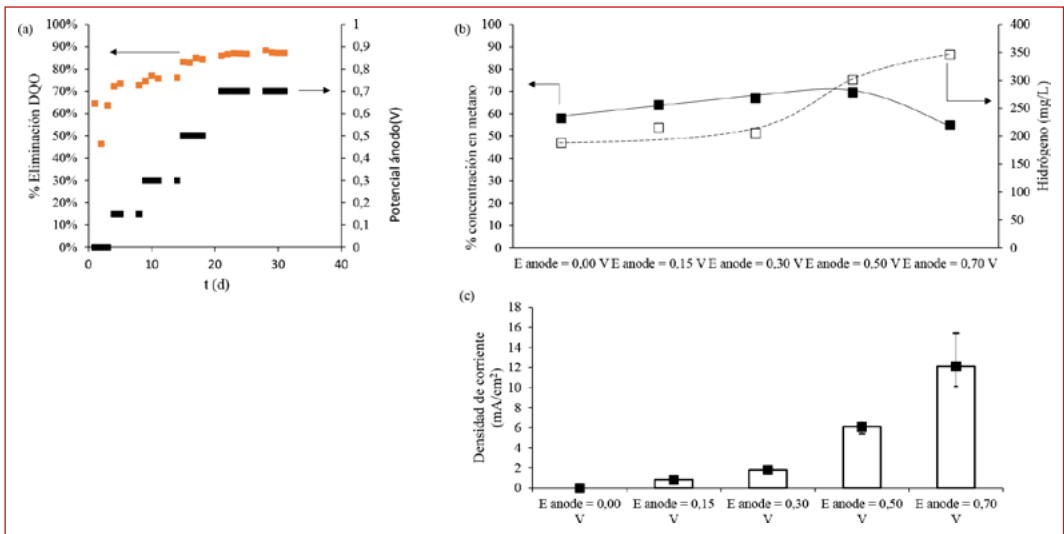
En primer lugar se realizó un estudio de optimización del reactor electroquímico microbiano de lecho fluidizado operado con agua residual (correspondiente al efluente del tratamiento primario de la planta depuradora) de la industria cervecera.

Esa optimización se realizó monitoreando la eliminación de DQO, biogás producido y generación de hidrógeno bioelectroquímica variando, como parámetro principal, la polarización del lecho electroconductor (de un sistema polarizado a 0 V a un sistema polarizado; 0,7 V). Evaluando los resultados previos, se

observó un aumento de la eliminación de DQO con el aumento de la polarización del lecho electroconductor (60 % eliminación DQO a 0,15 V; 87 % eliminación DQO a 0,7 V).

Atendiendo a los resultados, la oxidación microbiana de la materia orgánica está limitada por transferencia de materia, y no por la transferencia de electrones, atendiendo a que la eliminación de DQO está directamente relacionada con la medida de corriente eléctrica en la zona anódica de los reactores. Por tanto, con estos reactores bioelectroquímicos, es posible superar uno de los mayores problemas relacionados con las tecnologías electroquímicas microbianas convencionales ya que tienen asociado un consumo energético bajo. Atendiendo a la **Figura 2**, polarizaciones por encima de 0,7 V no mejorarían la tasa de eliminación de DQO, siendo contraproducente, ya que puede dañar las membranas de las bacterias electroactivas.

Otra de las ventajas competitivas de los reactores bioelectroquímicos, respecto a los digestores anaerobios, es la generación bioelectroquímica de hidrógeno en la superficie del cátodo de-

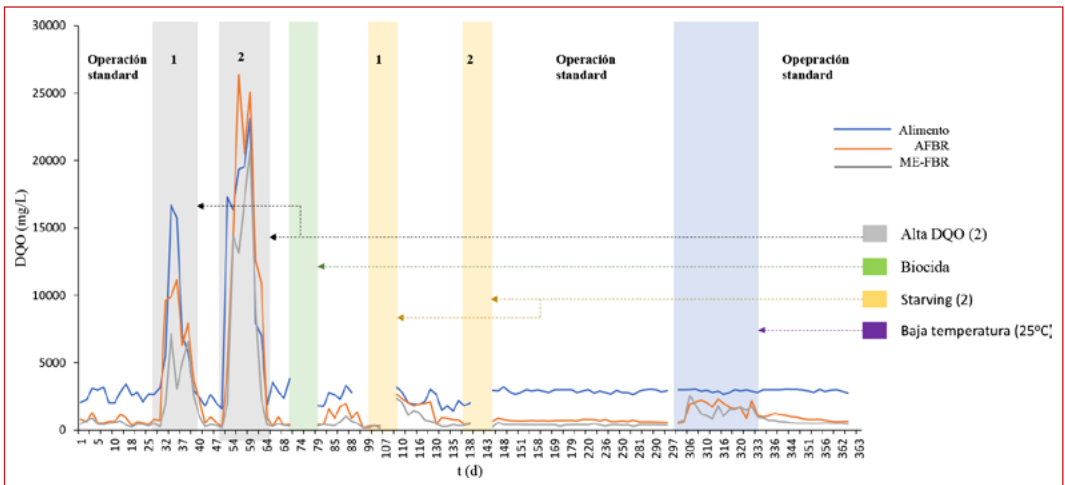


■ **Figura 2.** Caracterización del reactor bioelectroquímico. (a) Influencia del potencial anódico (V) en el % de eliminación de DQO. Símbolos: (■) % DQO eliminado, (■) Potencial anódico, E (V vs Ag/AgCl). (b) Producción de metano e hidrógeno en el reactor bioelectroquímico. Símbolos: (■) Concentración de hidrógeno en el biogas producido (mg/L). (c) Densidad de corriente. Símbolo: (■) Densidad de corriente (mA/cm<sup>2</sup>).

bido a la polarización ejercida sobre el reactor. En la **Figura 2** se observa que la mayor generación de hidrógeno se produjo en el rango de polarización 0,5 – 0,7 V. Este aumento de la producción de hidrógeno a mayores polarizaciones está también correlacionada con las altas densidades de corriente alcanzadas en el sistema en ese rango (2,24 A/m<sup>3</sup>, volumen referido al volumen de lecho electroconductor).

### 3.2. Reactores electroquímicos microbianos de lecho fluidizado versus digestores anaerobios: Explorando los límites

Explorar los límites de los reactores bioelectroquímicos supone comparar la actividad de esta tecnología ante condiciones operacionales que afectan gravemente a la operación de los digestores anaerobios convencionales ampliamente operados en las plantas depuradoras de la industria cervecera. Los problemas operativos producidos con mayor frecuencia en los digestores anaerobios están asociados a 4 escenarios: presencia de altas cargas orgánicas, presencia de alta concentración de compuestos biocidas, puesta en marcha tras largas paradas operativas y operación a baja temperatura. El estudio se realizó durante un año ininterrumpido.

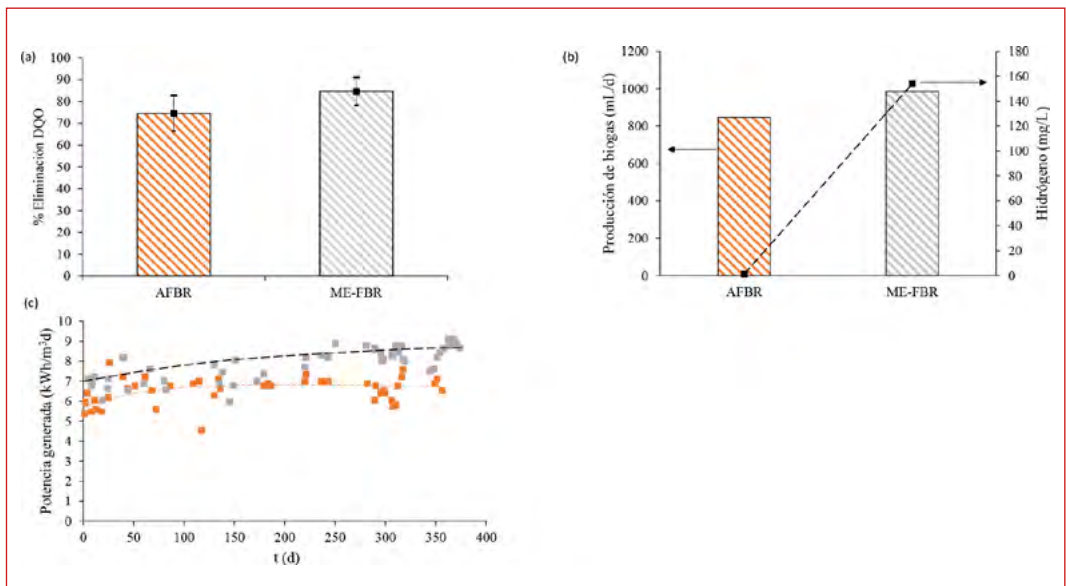


■ **Figura 3.** Operación durante un año del digestor anaerobio y reactor bioelectroquímico. Descripción de los 4 escenarios evaluados. (-) DQO en el influente (mg O<sub>2</sub>/L), (-) DQO efluente digestor anaerobio (mg O<sub>2</sub>/L), (-) DQO efluente del digestor bioelectroquímico (mg O<sub>2</sub>/L).

Los 4 escenarios fueron evaluados operando en continuo un reactor bioelectroquímico de lecho fluidizado y un digestor anaerobio. Los reactores también se operaron en condiciones standard (mismas condiciones que las presentes en la depuradora).

Tras escenario y escenario, se operaron los reactores en condiciones standard hasta la completa recuperación de ambas tecnologías. Con esta estrategia se aseguraba que los efectos en la capacidad de tratamiento de aguas residuales eran debidos a los escenarios operativos evaluados durante el estudio.

Bajo condiciones standard, la capacidad de depuración del reactor bioelectroquímico fue un 10 % superior respecto al digestor anaerobio (tomando como referencia la eliminación de DQO). La electroestimulación de las poblaciones electroactivas favorecen este proceso de eliminación de materia orgánica respecto al digestor convencional.

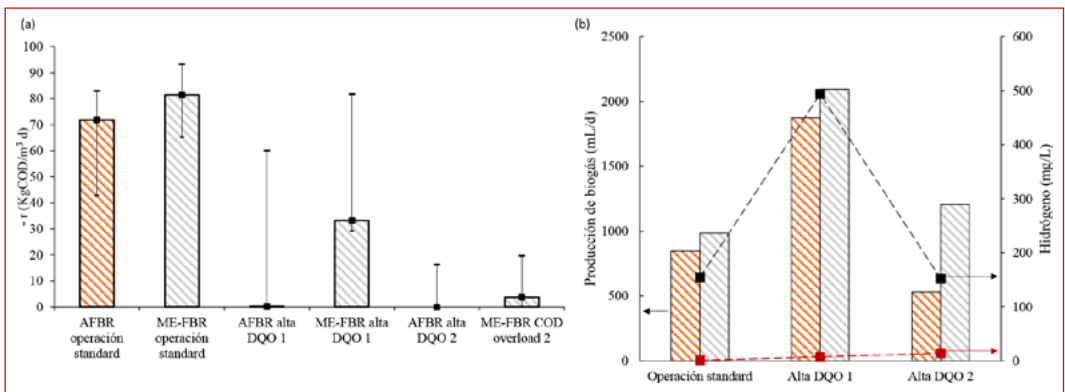


■ **Figura 4.** Operación en condiciones estándar del reactor bioelectroquímico y digestor anaerobio. **(a)** Eliminación DQO digestor anaerobio (barra naranja) y eliminación DQO reactor bioelectroquímico (barra gris). **(b)** Producción de biogás y concentración de hidrógeno. Símbolo: (■) Concentración de hidrógeno en el biogás producido (mg/L). **(c)** Generación de energía del reactor bioelectroquímico y digestor anaerobio durante la operación estándar asociado a la generación de biogás. Símbolos: (■) Reactor bioelectroquímico ( $\text{kWh/m}^3 \text{d}$ ), (■) Digestor anaerobio ( $\text{kWh/m}^3 \text{d}$ ).

Sin embargo se observaron otras ventajas competitivas como, mayor producción de biogás y generación de hidrógeno electroquímico, durante la operación del reactor bioelectroquímico, favoreciendo una reducción global del consumo energético de esta unidad.

El primer escenario evaluado fue el tratamiento de influentes con altas cargas orgánicas (27,20 y 51,20 kgDQO/m<sup>3</sup>d).

La velocidad de eliminación de materia orgánica en el digestor anaerobio bajó drásticamente tras el aumento de la carga orgánica del influente, de 71,9 kgDQO/m<sup>3</sup>d a 0,23 kgDQO/m<sup>3</sup>d durante el tratamiento del influente con una carga orgánica de 27,20 kgDQO/m<sup>3</sup>d. Esta disminución drástica fue aún más pronunciada tras el tratamiento del segundo influente, caracterizada por una mayor carga orgánica, no observándose consumo de materia orgánica en el reactor anaerobio debido, principalmente, a la acumulación de ácidos grasos volátiles (AGV) que provoca la inhibición de las bacterias hidrolíticas responsables de la primera etapa de la digestión anaerobia. Sin embargo, la velocidad de consumo de DQO en el reactor bioelectroquímico fue 30 veces superior al digestor anaerobio durante el tratamiento del agua residual con carga orgánica de 27,20 kgDQO/m<sup>3</sup>d, y de 55 veces superior al digestor anaerobio

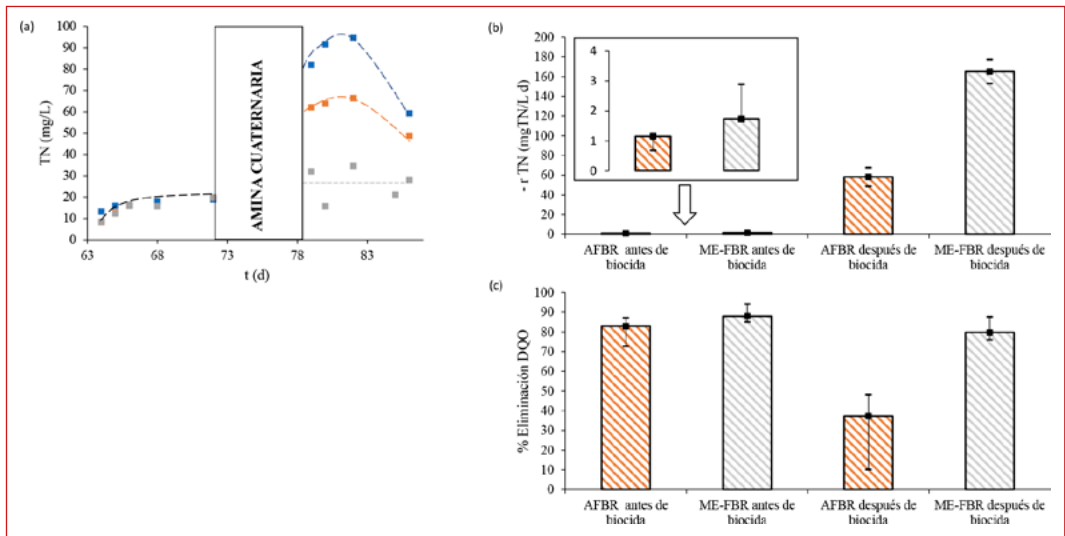


■ **Figura 5.** Velocidad de consumo de DQO del reactor bioelectroquímico y digestor anaerobio durante la sobrecarga de DQO en el influente. **(a)** Velocidad de consumo de DQO en ambos reactores. **(b)** Generación de biogás y de hidrógeno. Símbolo: (■) Producción de hidrógeno durante la operación del reactor bioelectroquímico (mg/L), (■) Producción de hidrógeno en el digestor anaerobio (mg/L).

robo durante el tratamiento del agua residual con carga orgánica de 51,20 kgDQO/m<sup>3</sup>d.

El gran aumento de la capacidad de tratamiento con el reactor bioelectroquímico está favorecido por la aplicación constante de un potencial al lecho electroconductor que aumenta la velocidad de oxidación de AGV evitando el proceso de inhibición que si presentaba el digester anaerobio convencional. Otra ventaja competitiva del reactor bioelectroquímico fue la mayor producción de biogás (con alta concentración de hidrógeno electroquímico) respecto al digester anaerobio, siendo sensible de ser valorizado energéticamente en la propia planta depuradora.

El segundo escenario evaluado fue el tratamiento de influentes con una concentración moderada de un biocida ampliamente utilizado en la planta depuradora para la limpieza de los equipos de la cervecera. La eliminación de estos biocidas (aminas cuaternarias) suponen un doble desafío: eliminación de com-



■ **Figura 6.** Concentración nitrógeno total, velocidad consumo NT y eliminación de DQO en los reactores bioelectroquímicos y digester anaerobio **(a)** Concentración nitrógeno total. Símbolos: (■) nitrógeno total en el influente (mg/L), (■) Nitrógeno total en el efluente del digester anaerobio (mg/L), (■) Nitrógeno total en el efluente del reactor bioelectroquímico (mg/L). **(b)** velocidad de consumo de nitrógeno total en el digester anaerobio y reactor bioelectroquímico antes y después de la dosificación del biocida. **(c)** Eliminación DQO en el digester anaerobio y reactor bioelectroquímico antes y después del biocida.

puestos con baja biodegradabilidad y eliminación de nitrógeno del propio influente.

Durante la eliminación del biocida en el reactor bioelectroquímico no se observó en ningún momento inhibición de las poblaciones microbianas. Sin embargo, la capacidad de tratamiento en el digestor anaerobio se vio drásticamente afectada, disminuyendo la eliminación de DQO desde un 83 % (condiciones estándar) hasta un 37 % tras la entrada del biocida y aumentando en un 30 % la concentración de nitrógeno total (TN) en el efluente de dicho digestor.

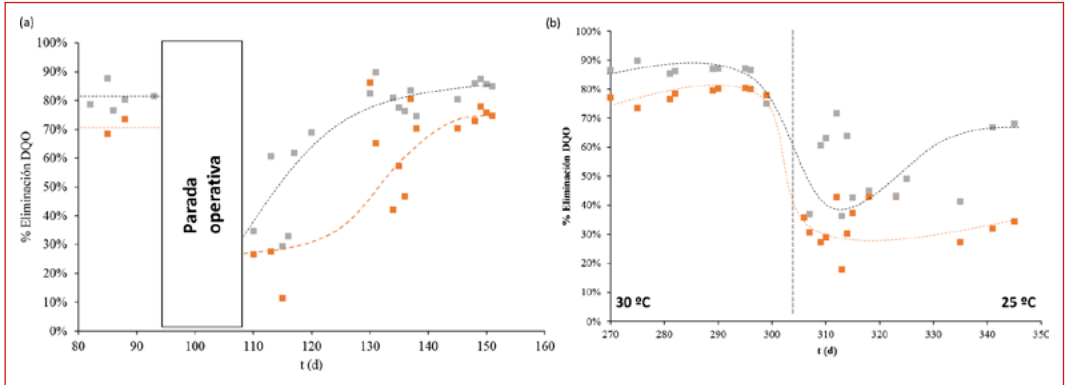
Durante la operación del reactor bioelectroquímico se observó una capacidad de eliminación de TN inesperada (hasta un 70 %). Esta eliminación es debida a la oxidación microbiana electroquímica de los compuestos de nitrógeno en nitrato sobre la superficie de las partículas que forman el lecho electroconductor. Posteriormente, el nitrato es reducido a nitrógeno gas por los microorganismos anaerobios suspendidos en el electrolito, usando la materia orgánica residual como donador de electrones.

Finalmente se evaluó la puesta en marcha tras largas paradas operativas y la operación de los reactores a baja temperatura. Ambos escenarios afectaron negativamente a la capacidad de tratamiento de ambas tecnologías. La diferencial principal, y la principal ventaja del reactor bioelectroquímico, es el tiempo de recuperación (o resiliencia) de la tecnología.

Tras una parada técnica de 16 días del reactor bioelectroquímico y del digestor anaerobio se procedió a su puesta en marcha. Ambos reactores sufrieron una bajada dramática en términos de eliminación de DQO (aproximadamente un 70 %). La recuperación de la capacidad de tratamiento del reactor bioelectroquímico hasta valores iniciales se produjo tras 20 días de operación, siendo necesarios 40 días en el caso del digestor anaerobio.

De forma similar, se observó una caída de un 50 % en el consumo de DQO tras la operación de ambos reactores a baja temperatura (25°C). La operación del reactor bioelectroquímico produjo





■ **Figura 7.** Capacidad de resiliencia del digester anaerobio y reactor bioelectroquímico durante la puesta en marcha tras starving y operación a baja temperatura. **(a)** Eliminación DQO tras starving. Símbolos: (■) Digester anaerobio, (■) Reactor bioelectroquímico. **(b)** Eliminación de DQO de los reactores a baja temperatura (25°C). Símbolos: (■) Digester anaerobio, (■) Reactor bioelectroquímico.

una recuperación de la capacidad de tratamiento, hasta un 70 % DQO, tras un mes de operación, mientras que la capacidad de tratamiento del digester anaerobio no consiguió reestablecerse. La capacidad del reactor bioelectroquímico para su recuperación está debida a la mayor actividad de las poblaciones electroactivas durante el tratamiento del agua residual favorecido por la aplicación del potencial eléctrico en el lecho electroconductor.

A pesar de los prometedores resultados obtenidos operando el reactor electroquímico se debe seguir explorando la tecnología y plantear nuevas estrategias de operación para aumentar la eficiencia del proceso durante las puestas en marcha tras largas paradas operativas y la operación a baja temperatura. Adicionalmente, la alta versatilidad del reactor bioelectroquímico debe seguir siendo explorada para obtener, como producto final, una tecnología capaz de desplazar a los tratamientos anaerobios convencionales.

## 4. CONCLUSIONES

Nuestro trabajo demuestra que los reactores electroquímicos microbianos de lecho fluidizado tienen un mayor rendimiento en la eliminación de DQO y nutrientes que los digestores anaerobios convencionales, tanto en la operación convencio-

nal como bajo el efecto de los 4 test de resiliencia evaluados (exceso de carga orgánica, presencia de compuestos biocidas, puesta en marcha tras largas paradas técnicas de los reactores y operación a baja temperatura). Durante la operación convencional, el reactor bioelectroquímico tuvo un 10 % más de capacidad de tratamiento del agua residual comparado con el digestor anaerobio convencional. Adicionalmente, se observó una recuperación de un 30 % más de energía debido a la generación de un biogás enriquecido con hidrógeno (producido *in situ* vía bioelectroquímica). Nuestros resultados revelan la ventaja competitiva de polarizar los electrodos fluidizados, no solo debido a su impacto positivo en la eliminación de DQO y nutrientes, sino en la disminución de la inhibición observada generalmente en los digestores anaerobios bajo situaciones de estrés operacional (nombrados como test de resiliencia) como los evaluados en este trabajo.

## 5. REFERENCIAS

1. P. Weiland, Biogas production: Current state and perspectives, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 85 (2010) 849–860. <https://doi.org/10.1007/s00253-009-2246-7>.
2. W. Gujer, A. J. B. Zehnder, Conversion processes in anaerobic digestion, *Water Sci. Technol.* 15 (1983) 127–167.
3. L. Appels, J. Baeyens, J. Degrève, R. Dewil, Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge, *Prog. Energy Combust. Sci.* 34 (2008) 755–781. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2008.06.002>.
4. R. Rajagopal, D. I. Massé, G. Singh, A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia, *Bioresour. Technol.* 143 (2013) 632–641. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.030>.
5. K. H. Hansen, I. Angelidaki, B. K. Ahring, Anaerobic digestion of swine manure: Inhibition by ammonia, *Water Res.* 32 (1998) 5–12. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00201-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00201-7).
6. O. Yenigün, B. Demirel, Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review, *Process Biochem.* 48 (2013) 901–911. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2013.04.012>.
7. I. Angelidaki, B. K. Ahring, Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 38 (1993) 560–564. <https://doi.org/10.1007/BF00242955>.
8. S. A. Patil, F. Harnisch, B. Kapadnis, U. Schröder, Electroactive mixed culture biofilms in microbial bioelectrochemical systems: The role of temperature for biofilm formation and performance, *Biosens. Bioelectron.* 26 (2010) 803–808. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2010.06.019>.

9. G. F. Parkin, W. F. Owen, Fundamentals of anaerobic digestion of wastewater sludges, *J. Environ. Eng.* (United States). 112 (1986) 867–920. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1986\)112:5\(867\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1986)112:5(867)).
10. Y. Li, R. Zhang, G. Liu, C. Chen, Y. He, X. Liu, Comparison of methane production potential, biodegradability, and kinetics of different organic substrates, *Bioresour. Technol.* 149 (2013) 565–569. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.09.063>.
11. R. M. W. Ferguson, F. Coulon, R. Villa, Organic loading rate: A promising microbial management tool in anaerobic digestion, *Water Res.* 100 (2016) 348–356. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.009>.
12. P. G. Kougiyas, T. A. Kotsopoulos, G. G. Martzopoulos, Effect of feedstock composition and organic loading rate during the mesophilic co-digestion of olive mill wastewater and swine manure, *Renew. Energy.* 69 (2014) 202–207. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.03.047>.
13. K. Hwang, M. Song, W. Kim, N. Kim, S. Hwang, Effects of prolonged starvation on methanogenic population dynamics in anaerobic digestion of swine wastewater, *Bioresour. Technol.* 101 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.03.070>.
14. T. G. Kim, T. Yi, J.-H. Lee, K.-S. Cho, Long-term survival of methanogens of an anaerobic digestion sludge under starvation and temperature variation, *J. Environ. Biol.* 36 (2015) 371–375.
15. J. J. Stone, S. A. Clay, G. M. Spellman, Tylosin and chlortetracycline effects during swine manure digestion: Influence of sodium azide, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 9515–9520. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.07.116>.
16. J.-L. Xue, G.-M. Liu, D.-F. Zhao, J.-C.-Z. Li, X.-D. Su, Inhibition effects of pentachlorophenol (PCP) on anaerobic digestion system, *Desalin. Water Treat.* 51 (2013) 5892–5897. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.803704>.
17. J. De Vrieze, S. Gildemyn, J. B. A. Arends, I. Vanwonterghem, K. Verbeken, N. Boon, W. Verstraete, G. W. Tyson, T. Hennebel, K. Rabaey, Biomass retention on electrodes rather than electrical current enhances stability in anaerobic digestion, *Water Res.* 54 (2014) 211–221. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.01.044>.
18. Z. Zhao, Y. Zhang, L. Wang, X. Quan, Potential for direct interspecies electron transfer in an electric-anaerobic system to increase methane production from sludge digestion, *Sci. Rep.* 5 (2015). <https://doi.org/10.1038/srep11094>.
19. H. Xu, K. Wang, D. E. Holmes, Bioelectrochemical removal of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>): An innovative method for biogas upgrading, *Bioresour. Technol.* 173 (2014) 392–398. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.127>.
20. S. Gajaraj, Y. Huang, P. Zheng, Z. Hu, Methane production improvement and associated methanogenic assemblages in bioelectrochemically assisted anaerobic digestion, *Biochem. Eng. J.* 117 (2017) 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2016.11.003>.
21. Y. Li, Y. Zhang, Y. Liu, Z. Zhao, Z. Zhao, S. Liu, H. Zhao, X. Quan, Enhancement of anaerobic methanogenesis at a short hydraulic retention time via bioelectrochemical enrichment of hydrogenotrophic methanogens, *Bioresour. Technol.* 218 (2016) 505–511. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.06.112>.

22. J. De Vrieze, J. B. A. Arends, K. Verbeeck, S. Gildemyn, K. Rabaey, Interfacing anaerobic digestion with (bio)electrochemical systems: Potentials and challenges, *Water Res.* 146 (2018) 244–255. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.08.045>.
23. B. E. Logan, B. Hamelers, R. Rozendal, U. Schröder, J. Keller, S. Freguia, P. Aelterman, W. Verstraete, K. Rabaey, Microbial fuel cells: Methodology and technology, *Environ. Sci. Technol.* (2006). <https://doi.org/10.1021/es0605016>.
24. B. E. Logan, *Microbial Fuel Cells*, 2008. <https://doi.org/10.1002/9780470258590>.
25. B. E. Logan, M. J. Wallack, K.-Y. Kim, W. He, Y. Feng, P. E. Saikaly, Assessment of Microbial Fuel Cell Configurations and Power Densities, *Environ. Sci. Technol. Lett.* 2 (2015) 206–214. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.5b00180>.
26. V. G. Gude, Wastewater treatment in microbial fuel cells - An overview, *J. Clean. Prod.* 122 (2016) 287–307. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.022>.
27. S. K. Butti, G. Velvizhi, M. L. K. Sulonen, J. M. Haavisto, E. Oguz Koroglu, A. Yusuf Cetinkaya, S. Singh, D. Arya, J. Annie Modestra, K. Vamsi Krishna, J. A. Puhakka, S. Venkata Mohan, Microbial electrochemical technologies with the perspective of harnessing bioenergy: Maneuvering towards upscaling, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 53 (2016) 462–476. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.08.058>.
28. B. E. Logan, Scaling up microbial fuel cells and other bioelectrochemical systems, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 85 (2010) 1665–1671. <https://doi.org/10.1007/s00253-009-2378-9>.
29. D. Cecconet, D. Molognoni, A. Callegari, A. G. Capodaglio, Agro-food industry wastewater treatment with microbial fuel cells: Energetic recovery issues, *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018) 500–511. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.231>.
30. P. Pandey, V. N. Shinde, R. L. Deopurkar, S. P. Kale, S. A. Patil, D. Pant, Recent advances in the use of different substrates in microbial fuel cells toward wastewater treatment and simultaneous energy recovery, *Appl. Energy.* 168 (2016) 706–723. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.01.056>.
31. M. I. San-Martín, A. Sotres, R. M. Alonso, J. Díaz-Marcos, A. Morán, A. Escapa, Assessing anodic microbial populations and membrane ageing in a pilot microbial electrolysis cell, *Int. J. Hydrogen Energy.* 44 (2019) 17304–17315. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.287>.
32. Y. Zhang, I. Angelidaki, Microbial electrolysis cells turning to be versatile technology: Recent advances and future challenges, *Water Res.* 56 (2014) 11–25. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.031>.
33. T. H. J. A. Sleutels, A. Ter Heijne, C. J. N. Buisman, H. V. M. Hamelers, Bioelectrochemical systems: An outlook for practical applications, *ChemSusChem.* 5 (2012) 1012–1019. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100732>.
34. Z. Borjas, J. M. Ortiz, A. Aldaz, J. M. Feliu, A. Esteve-Núñez, Strategies for Reducing the Start-up Operation of Microbial Electrochemical Treatments of Urban Wastewater, *Energies.* 8 (2015) 14064–14077. <https://doi.org/10.3390/en8121416>.

35. L. F. Leon-Fernandez, J. Villaseñor, L. Rodriguez, P. Cañizares, M. A. Rodrigo, F. J. Fernández-Morales, Dehalogenation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid by means of bioelectrochemical systems, *J. Electroanal. Chem.* 854 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113564>.
36. S. Puig, M. Serra, M. Coma, M. D. Balaguer, J. Colprim, Simultaneous domestic wastewater treatment and renewable energy production using microbial fuel cells (MFCs), *Water Sci. Technol.* 64 (2011) 904–909. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.401>.
37. A. Iannaci, T. Pepè Sciarria, B. Mecheri, F. Adani, S. Licocchia, A. D'Epifanio, Power generation using a low-cost sulfated zirconium oxide based cathode in single chamber microbial fuel cells, *J. Alloys Compd.* 693 (2017) 170–176. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.159>.
38. S. Mateo, M. Mascia, F. J. Fernandez-Morales, M. A. Rodrigo, M. Di Lorenzo, Assessing the impact of design factors on the performance of two miniature microbial fuel cells, *Electrochim. Acta.* 297 (2019) 297–306. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.193>.
39. Y. Asensio, C. M. Fernandez-Marchante, J. Lobato, P. Cañizares, M. A. Rodrigo, Influence of the fuel and dosage on the performance of double-compartment microbial fuel cells, *Water Res.* 99 (2016) 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.04.028>.
40. Y. Asensio, I. B. Montes, C. M. Fernandez-Marchante, J. Lobato, P. Cañizares, M. A. Rodrigo, Selection of cheap electrodes for two-compartment microbial fuel cells, *J. Electroanal. Chem.* 785 (2017) 235–240. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.12.045>.
41. K. Scott, E. H. Yu, *Microbial Electrochemical and Fuel Cells: Fundamentals and Applications*, 2015. <https://doi.org/10.1016/C2014-0-01767-4>.
42. S. Tejedor-Sanz, J. M. Ortiz, A. Esteve-Núñez, Merging microbial electrochemical systems with electrocoagulation pretreatment for achieving a complete treatment of brewery wastewater, *Chem. Eng. J.* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.049>.
43. A. Deeke, T. H. J. A. Sleutels, T. F. W. Donkers, H. V. M. Hamelers, C. J. N. Buisman, A. Ter Heijne, Fluidized capacitive bioanode as a novel reactor concept for the microbial fuel cell, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 1929–1935. <https://doi.org/10.1021/es503063n>.
44. S. Tejedor-Sanz, T. Bacchetti De Gregoris, J. J. Salas, L. Pastor, A. Esteve-Núñez, Integrating a microbial electrochemical system into a classical wastewater treatment configuration for removing nitrogen from low COD effluents, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* (2016). <https://doi.org/10.1039/c6ew00100a>.
45. S. Tejedor-Sanz, J. R. Quejigo, A. Berná, A. Esteve-Núñez, The Planktonic Relationship Between Fluid-Like Electrodes and Bacteria: Wiring in Motion, *ChemSusChem.* (2017). <https://doi.org/10.1002/cssc.201601329>.
46. S. Tejedor-Sanz, P. Fernández-Labrador, S. Hart, C. I. Torres, A. Esteve-Núñez, Geobacter dominates the inner layers of a stratified biofilm on a fluidized anode during brewery wastewater treatment, *Front. Microbiol.* (2018). <https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.00378>.
47. T.-S. Sara, F.-L. Patricia, M. Carlos, E.-N. Abraham, Fluidized bed cathodes as suitable electron donors for bacteria to remove nitrogen and produce

biohydrogen, *Electrochem. Commun.* 116 (2020) 106759. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106759>.

48. P. M. Shrestha, A.-E. Rotaru, Plugging in or going wireless: strategies for interspecies electron transfer, *Front. Microbiol.* 5 (2014) 237.
49. A.-E. Rotaru, T. L. Woodard, K. P. Nevin, D. R. Lovley, Link between capacity for current production and syntrophic growth in *Geobacter* species, *Front. Microbiol.* 6 (2015) 744.
50. S. Kato, K. Hashimoto, K. Watanabe, Microbial interspecies electron transfer via electric currents through conductive minerals, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 109 (2012) 10042–10046.
51. C. Cruz Viggli, S. Rossetti, S. Fazi, P. Paiano, M. Majone, F. Aulenta, Magnetite particles triggering a faster and more robust syntrophic pathway of methanogenic propionate degradation, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 7536–7543.
52. H. Li, J. Chang, P. Liu, L. Fu, D. Ding, Y. Lu, Direct interspecies electron transfer accelerates syntrophic oxidation of butyrate in paddy soil enrichments, *Environ. Microbiol.* 17 (2015) 1533–1547.

# ELIMINACIÓN DE FÁRMACOS MEDIANTE HUMEDALES BIOELECTROQUÍMICOS METLAND®

## 1. INTRODUCCIÓN A LOS CONTAMINANTES EMERGENTES

### 1.1. Relevancia de los contaminantes emergentes

#### 1.1.1> Generalidades

Muchas de las comodidades de la vida moderna dependen del conocimiento de la química para sintetizar nuevos compuestos, ofreciendo nuevos materiales, cosméticos, formas de producción y conservación de alimentos y medicamentos. Gracias a esto, el nivel de vida y la longevidad experimentaron un aumento sin precedentes a lo largo del siglo XX en muchas partes del mundo, permitiendo un aumento de la población y creando nuestro mundo actual.

Lamentablemente, el destino de estos compuestos tras su uso no fue una consideración habitual en su diseño. Propiedades como resistencia al ataque bacteriano, larga duración o alta potencia terapéutica, deseables en un producto de consumo, pasan a ser serios inconvenientes en un residuo, haciendo de él un contaminante en potencia [12]. La mayoría de las normas medioambientales vigentes son consecuencia de los efectos imprevistos de productos

## ÍNDICE

### 1. INTRODUCCIÓN A LOS CONTAMINANTES EMERGENTES

- 1.1 Relevancia de los contaminantes emergentes
- 1.2 Eliminación de CE
- 1.3 Potencial de las TEM para tratamiento de EC

### 2. ESTUDIOS REALIZADOS

- 2.1 Sistemas estudiados
- 2.2 Aguas de trabajo
- 2.3 Gestión de flujos

### 3. RESULTADOS OBTENIDOS

- 3.1 Depuración básica
- 3.2 Eliminación de emergentes
- 3.3 Ecotoxicidad

### 4. CONCLUSIONES

### 5. REFERENCIAS

## AUTORES

Álvaro Pun García<sup>1</sup>

Karina Boltes Espinola<sup>1,2</sup>

Abraham Esteve-Núñez<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Grupo Bioe. Ingeniería Química. UNIVERSIDAD DE ALCALÁ, ALCALÁ DE HENARES, MADRID (ESPAÑA).

<sup>2</sup>Instituto IMDEA Agua. ALCALÁ DE HENARES, MADRID (ESPAÑA).

diseñados para nuestro beneficio, por lo general al pasar al medioambiente tras su vida útil (DDT, CFCs, plásticos) o por residuos generados por su uso (CO<sub>2</sub>, combustibles con plomo). Inicialmente considerados inocuos, su acumulación tanto en la naturaleza como en los seres vivos demostró ser un problema grave, dando lugar entre otras a la lista de compuestos orgánicos persistentes aprobada en la convención de Estocolmo (UN 2004). Como consecuencia, en la UE se estableció en el Consejo Europeo de Niza (diciembre 2000) el principio de precaución en materia medioambiental, con el que se pretende adelantarse a nuevos problemas.

El avance de en técnicas de análisis (cromatografía, espectroscopía de masas, ensayos inmunológicos) del siglo XXI ha puesto de manifiesto que nuestra huella en el medioambiente es mayor de lo que se pensaba anteriormente, ya que nos ha permitido detectar trazas de compuestos ligados a actividades humanas hasta en los lugares más recónditos del planeta [8]. La relativa novedad de estas técnicas hace que el efecto de estos compuestos aún sea desconocido, ya que frecuentemente no se disponen de suficientes datos para ligarlos a efectos perjudiciales, o determinar cuál de entre los compuestos detectados resulta ser el/los responsable/s. Esto da lugar a la denominación de contaminantes emergentes (CE): compuestos detectables por nuestras técnicas de análisis, que por su naturaleza o propiedades se sospecha puedan tener efectos medioambientales adversos, y por lo tanto conviene sean monitorizados. Estos CE no tienen límites de vertido, ya que al no tener efectos adversos confirmados no hay forma de establecer concentraciones seguras [9].

### 1.1.2> Fármacos

Entre estos compuestos producidos por la industria farmacéutica cabe destacar los medicamentos y productos de cuidado personal (PCPs), ya que por su propia función se diseñan para interferir en funciones biológicas, como bloquear funciones vitales en bacterias patógenas, regular niveles de colesterol en sangre, protección frente a UV, o eliminar la grasa del cuero ca-



belludo. Al liberarse al medio esto supone un riesgo medioambiental al actuar en condiciones y sobre organismos para los que no estaban inicialmente pensados [5].

La complejidad de los organismos vivos y su interacción con el entorno dificulta el estudio de los efectos de los CE sobre ellos. Son particularmente preocupantes los disruptores endocrinos, sustancias que interfieren con la regulación hormonal de animales y plantas, ya que al actuar sobre procesos de control de sistemas no requieren grandes dosis para tener efectos importantes [11]. Aunque muchos de estos compuestos son degradables, la constancia de su uso hace que se encuentren en los cauces alimentados por aguas residuales de forma sostenida, dando lugar a regiones donde su presencia es una constante.

### 1.1.3> Ecotoxicidad

La diversidad de los CE hace muy difícil su seguimiento en conjunto, ya que la mayoría de los métodos analíticos dependen de las propiedades físico-químicas de los compuestos a estudiar. La bibliografía existente es buena prueba de ello, con la mayoría de estudios siguiendo un solo compuesto o un grupo de una misma familia química [21,9]. Además su degradación da lugar a metabolitos, frecuentemente siguiendo rutas no descritas, que no siempre son detectables con los mismos análisis que los compuestos de partida, dificultando su seguimiento. Estos metabolitos pueden seguir suponiendo un riesgo al mantener propiedades farmacológicas del compuesto original.

Estas dificultades de seguimiento de los CE y sus potenciales efectos tóxicos se pueden sortear empleando una prueba no específica: la ecotoxicidad. En esta prueba se expone a un organismo representativo del ecosistema acuático de interés, que sabemos es muy susceptible a variaciones medioambientales, a la muestra a estudiar y comparamos su comportamiento con el observado en condiciones no tóxicas. A la diferencia entre ambos se le denomina ecotoxicidad y se

cuantifica en términos de inhibición de alguna señal biológica en respuesta a la presencia de contaminantes en la muestra. La ecotoxicidad actúa como parámetro global para evidenciar el efecto negativo de un efluente sobre el medioambiente. Su generalidad permite el estudio de combinaciones de CE cuya interacción se hace difícil de predecir, y permite comprobar si la desaparición de un compuesto supone realmente la desaparición del riesgo asociado o simplemente su transformación a un metabolito no identificado que mantiene sus efectos medioambientales. Debido a la diversidad de los organismos vivos y sus diferentes vulnerabilidades es recomendable realizar pruebas de ecotoxicidad con varios organismos diferentes para disponer de una visión más amplia de los potenciales efectos medioambientales de los CE.

## 1.2. Eliminación de CE

### 1.2.1> Problemáticas de eliminación

Los sistemas de depuración de aguas clásicos se diseñaron para eliminar la carga orgánica de las aguas, en particular desechos humanos y restos de alimentos, y no con los CE en mente, por lo que no están optimizados para su eliminación [15]. Debido a su propia definición, son compuestos de muy diversa naturaleza, con variedad de propiedades físico-químicas, lo que dificulta encontrar un método universal para su eliminación. Resultan además ser componentes minoritarios en las aguas, por lo que debe reducirse el resto de los contaminantes presentes a fin de poder aplicar tratamientos específicos.

### 1.2.2> Eficiencia de los sistemas actuales

Los sistemas de depuración basados en transferencia de materia se limitan a separar los contaminantes del agua, concentrando contaminantes en una fase y dejando otra depurada. En los tratamientos de membrana como la ultrafiltración y la ósmosis ambas fases son líquidas: un eluyente limpio y un

eluyente muy contaminado. En los procesos de adsorción sobre materiales sólidos la contaminación queda retenida en el sustrato adsorbente, siendo necesario destruir el material o regenerarlo después, con el consiguiente el gasto de energía y agentes químicos y generando un residuo en el que se han concentrado los contaminantes. Tanto la tecnología de membranas como la adsorción son ampliamente utilizados como tratamientos terciarios para eliminar microcontaminantes, ya que la ausencia de los contaminantes mayoritarios, previamente retirados del agua en etapas anteriores del proceso de depuración, facilita su actuación. Los residuos generados como resultado de aplicar membranas o adsorbentes deben tratarse a posteriori, generalmente mediante otros procesos químicos (por ejemplo, oxidación avanzada, pirólisis), a menudo difícil de aplicar a las aguas originales por los volúmenes en juego. Se pueden generar así aguas de gran calidad, pero estos procesos tienen un alto coste de operación, tanto en energía como en materiales [3].

Por otra parte, se tienen los sistemas de tratamiento tratamientos biológicos, generalmente fangos activados. Estos procesos de biomasa en suspensión se basan en el aprovechamiento de la actividad y crecimiento de microorganismos aerobios para consumir la materia orgánica de las aguas, generándose compuestos minerales y otros compuestos orgánicos inocuos. Las bajas concentraciones de los CE dificultan el crecimiento de bacterias que los usen como alimento principal, por lo que su degradación biológica se debe mayoritariamente a procesos de detoxificación (sus efectos perjudiciales favorecen la supervivencia de organismos que puedan eliminarlos) o cometa-bolismo (degradados por su similitud a otro compuesto). Este último se ve incrementado por una mayor diversidad de microorganismos al aumentar la cantidad de rutas metabólicas disponibles y con ello el número de compuestos a los que los CE puedan asemejarse [22,13]. Por desgracia, estos sistemas se diseñan para mantener condiciones óptimas para cierto tipo de microorganismo, lo que implica una limitación de biodiversidad presente ante la falta de nichos ecológicos. Su funcionamiento genera además abundantes lodos como residuo, que llevan asociados numerosos contaminantes adsorbidos a su

matriz orgánica, entre los que pueden hallarse CE en función de sus propiedades físico-químicas. El tratamiento posterior de estos fangos es aún un problema por resolver, ya que su uso como enmienda agrícola no hace sino facilitar la llegada de CE al medioambiente [4].

Otros sistemas biológicos ampliamente empleados son los biofiltros, donde la biomasa se encuentra preferentemente en biopelículas. Esto favorece el metabolismo catabólico frente a la multiplicación celular, dando lugar a una menor generación de lodos. La mayor estabilidad de condiciones ambientales en las biopelículas promueve las interacciones dentro de las comunidades bacterianas, dando lugar a una mayor biodiversidad ante la formación de nuevos nichos ecológicos, que aumentan si se añaden vegetales como es el caso en los humedales construidos [23]. Como contrapartida, la circulación de nutrientes y contaminantes dentro de la biomasa se encuentra limitada por la difusión. Para compensarlo su diseño se centra en ofrecer soportes con grandes superficies en las que crezcan las biopelículas, a la vez que se mantienen abundantes poros que faciliten la circulación de nutrientes. Igualmente, la disponibilidad un aceptor final de electrones para el metabolismo bacteriano, como el oxígeno, en su interior depende de su configuración y modo de operación, y puede actuar como uno de los factores limitantes en estos sistemas.

### 1.3. Potencial de las TEM para tratamiento de EC

Las aplicaciones de las TEM en el tratamiento de aguas se han discutido en otros capítulos. Entre ellas, la disponibilidad de un mayor rango de potenciales de reducción-oxidación y eliminar la limitación de aceptores de electrones, llevando a una mayor actividad metabólica, son las principales ventajas. Varios sistemas TEM se han probado ya para la eliminación de diversos CE en suelos, llegando a alcanzar una degradación completa [19,7]. La presencia de materiales conductores favorece también la interacción entre microorganismos vía transferencia directa de electrones (DIET), lo que conlleva una

mayor viabilidad de las bacterias participantes y promueve diversidad de poblaciones [1,2,20]. Esto refuerza los efectos de cometabolismo del sistema al darle mayor robustez a múltiples rutas metabólicas.

La combinación de mayor actividad y mayor diversidad dan lugar a sistemas más eficientes, y más compactos, contrarrestando los problemas de área requerida habituales en otros sistemas de bajo coste energético, tales como los lagunajes, los biofiltros convencionales o los humedales construidos tradicionales

## 2. ESTUDIOS REALIZADOS

Las instalaciones de la Fundación Centro de las Nuevas Tecnologías del Agua (CENTA) en Carrión de los Céspedes (Sevilla, España) cuentan con unidades experimentales de tratamiento de aguas, entre los que se encuentran varios sistemas donde se aplican TEM. En particular, disponen de biofiltros y humedales construidos que incorporan materiales conductores basados en carbono como sustrato. En el Instituto IMDEA Agua, en el campus tecnológico de la Universidad de Alcalá, también se ensayan sistemas en otras configuraciones, a tamaño piloto, aprovechando las aguas residuales propias. Para complementar los estudios de esos sistemas se han diseñado modelos a escala de laboratorio para un estudio más detallado de las condiciones de funcionamiento.

### 2.1. Sistemas estudiados

Las instalaciones de CENTA disponen tanto de humedales artificiales convencionales como de la variedad METland®, donde se ensayan diversas formas de combinar ambas tecnologías. En este estudio se contemplan en particular los humedales de flujo subsuperficial, parcialmente plantados. Se alimentan con aguas residuales procedentes de la cercana localidad de Carrión de los Céspedes, tras un pretratamiento estándar y tratamiento primario en un tanque Imhoff.

Para la simulación de estos procesos en condiciones controladas a escala de laboratorio, se emplean biofiltros bioelectroquímicos (METland®) de 2 L de capacidad hidráulica en tanques rectangulares de polipropileno (315 × 215 × 155 mm). El biofiltro de control trabaja con grava silíceo como sustrato, similar a un sistema convencional de humedal artificial. En cambio, el sistema METland® emplea coque grafitizado como material conductor en todo su volumen [17].

Ambos sistemas se alimentan en paralelo desde un depósito común mantenido a 4 °C, mediante una bomba peristáltica, ajustando el caudal a los tiempos de retención hidráulica deseados (TRH). Se acondicionan los biofiltros mediante una inoculación inicial con un cultivo de *Geobacter sulfureducens*, incubada durante 3 semanas antes de realizar una segunda inoculación con agua residual real, dejando reposar otras 2 semanas. Tras esta fase se inicia la circulación, con un TRH de 1 día, manteniéndola 2 semanas para el establecimiento de las comunidades bacterianas antes de empezar con los estudios.

## 2.2. Aguas de trabajo

Las aguas residuales procedentes de Carrión de los Céspedes corresponden a aguas residuales de una pequeña población, por lo que para imitarlas en laboratorio se emplea un agua residual urbana sintética (SW) [14]. Una campaña de muestreo a lo largo de 6 meses de las aguas de CENTA dio como resultado una lista de los CE más abundantes presentes, y a partir de ella se elaboró un cóctel de fármacos y sus metabolitos que añadir a SW para obtener un agua tóxica equivalente (TW) que usar en los ensayos de laboratorio. En la mezcla final se añadieron: Ampirona (4-AA, 10 µg/L), N-acetil-4-aminoantipirina (4-AAA, 50 µg/L), Aminofenazona (4-DAA, 10 µg/L), N-formil-4-aminoantipirina (4-FAA, 25 µg/L), Paracetamol (PAR, 125 µg/L), Atenolol (ATE, 3,75 µg/L), Cafeína (CAF, 100 µg/L), Carbamazepina (CBZ, 0,5 µg/L), Cotinina (COT, 10 µg/L), Ketoprofeno (KET, 10 µg/L), Naproxeno (NPR, 17,5 µg/L), Paraxantina (PXA, 100 µg/L) y Sulfametoxazol (SMX, 0,6 µg/L).

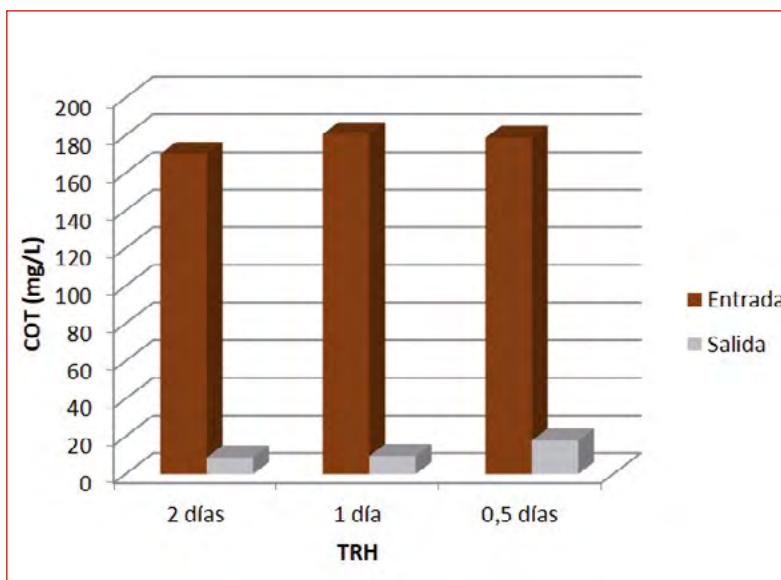
## 2.3. Gestión de caudales

A diferencia de lo hecho en CENTA, donde el suministro de agua real de caudal y composición variable restringe la posibilidad de estudiar en profundidad otras variables, en los ensayos de laboratorio se evaluaron diferentes TRH para comprobar las capacidades del sistema. Se ha comprobado el funcionamiento a TRH de 0,5; 1 y 2 días, inicialmente alimentados con SW, seguidos con TW y de nuevo con SW durante 6 meses.

# 3. RESULTADOS OBTENIDOS

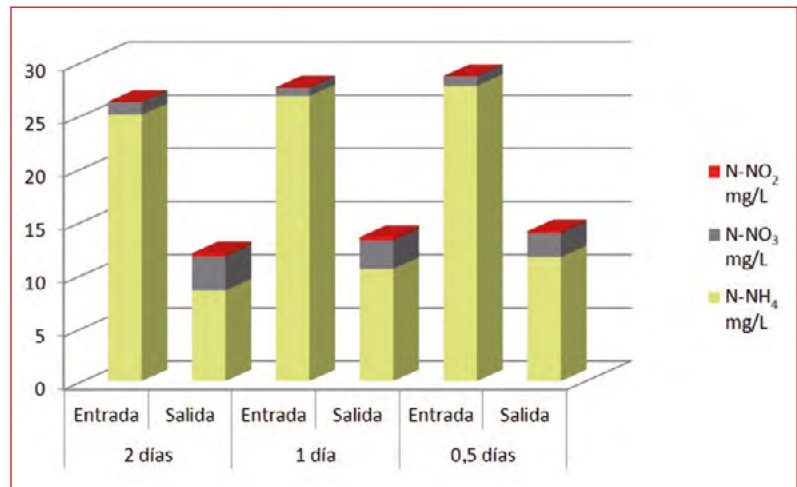
## 3.1. Depuración básica

A lo largo de todo el experimento el sistema mostró buenas eliminaciones de materia orgánica, medida como carbono orgánico total (COT),  $92\pm 3\%$  respecto a los valores de entrada. Ésta se mantiene independientemente de la presencia o no de CE, sin cambios en el rango de TRH ensayado (**Figura 1**).



■ **Figura 1.** Eliminación del COT disuelto a distintos TRH.

Los cambios de las especies de nitrógeno estudiadas sí parecen verse más afectados por la reducción del TRH, en particular la eliminación del  $\text{NH}_4$ , aunque se mantiene en el rango del  $70 \pm 10$  %. Cabe destacar que se produce una significativa oxidación del  $\text{NH}_4$  a  $\text{NO}_3$  pese a las condiciones anaerobias del sistema (**Figura 2**).



■ **Figura 2.** Cambios en las especies de nitrógeno presentes a distintos tiempos de retención.

Estos resultados se ajustan a lo descrito en trabajos anteriores [1,18] y muestran rendimientos por encima de lo descrito en biofiltros convencionales construidos con materiales inertes, con eliminaciones de carga orgánica del 60-80 %, y en el mismo rango de eliminación de  $\text{N-NH}_4$  que otros sistemas similares con base de materiales carbonosos [6]. Los biofiltros bioelectroquímicos son por tanto sistemas robustos, con un mejor rendimiento que la mayoría de los convencionales.

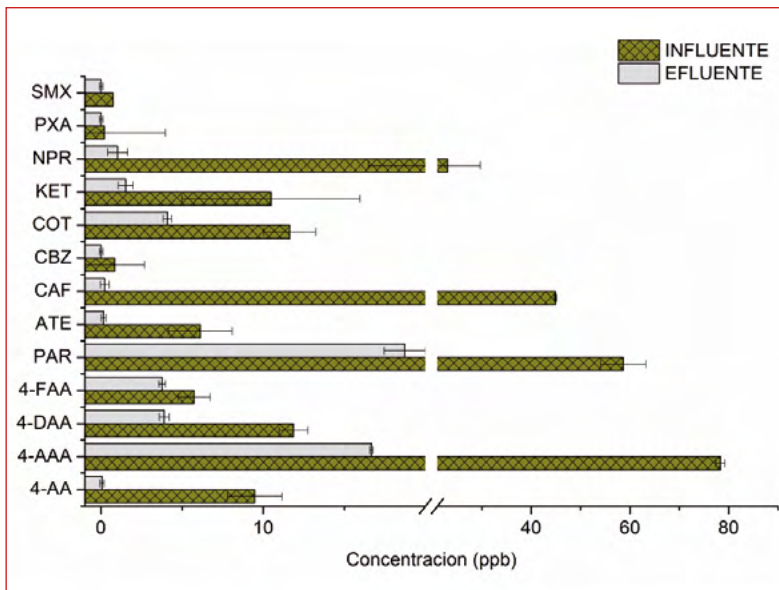
### 3.2. Eliminación de contaminantes emergentes

Las pruebas de la campaña de análisis en CENTA mostraron una eliminación generalmente mayor de los CE en el humedal con TEM comparado con uno convencional, en la mayoría de los casos los CE son eliminados por encima del 95 %. Las mayores



ventajas se observaron para el antidepresivo COT, el antibiótico SMX y los antiinflamatorios KET y NPR. Por el contrario, tanto el anticonvulsivo CBZ como los metabolitos del Metamizol (Nolotil) 4-AAA y 4-FAA mostraron valores de eliminación algo peores que en los sistemas convencionales. Dadas las rutas de degradación descritas [16] esto no resulta particularmente sorprendente ya que ambos se consideran metabolitos finales de la degradación en aguas superficiales, con cierto grado de persistencia.

En los sistemas a escala de laboratorio la eliminación de contaminantes emergentes se mantuvo en niveles altos durante todo el experimento, incluso bajo las condiciones de TRH más bajo (**Figura 3**). Aún partiendo de concentraciones medidas en ppbs, 5 fármacos se eliminan por encima del 99 % (SMX, PXA, CBZ, CAF y 4-AA) y otros 2 por encima del 95 % (ATE, NPR). El resto se eliminan también en altos porcentajes (85 % para KET, 79 % para 4-AAA) o al menos medios-altos del 65-70 % (PAR, 4-DAA, COT). Sólo un compuesto, de nuevo 4-FAA, se elimina en un ratio bajo del 34 %.



■ **Figura 3.** Diferencias en las concentraciones de CE al menor tiempo de retención (0,5 días).

Cabe destacar que SMX, KET y CBZ son considerados compuestos difíciles de eliminar en sistemas puramente biológicos, y aunque hay descritos tratamientos que los eliminan en igual o mayor medida, se trata de sistemas que requieren polarización, bombeo intenso o exposición a la luz (para KET) lo que implica una ventaja en simplicidad de los METland®.

Compuestos interrelacionados por rutas metabólicas deben estudiarse en conjunto para considerar tanto la entrada al sistema como la generación de parte de los metabolitos CE al degradarse los precursores. El caso del metabolito PXA, eliminado en su totalidad pese a la importante entrada y degradación de su precursor CAF, sugiere un metabolismo muy activo en el biofiltro, capaz de seguir progresando en la ruta de degradación de CAF. La ruta del metamizol (4-DAA, 4-AA, 4-FAA y 4-AAA), estudiada previamente en un biofiltro convencional [16] con peores resultados, sugiere nuevamente que la degradación está acelerada en nuestro sistema, debido a la reducción de todos los compuestos incluso el final de la ruta (4-FAA), considerado recalcitrante.

Otros ensayos con aguas reales en el mismo sistema (pendientes de publicación) mostraron mucho mejores eliminaciones de COT y su precursor nicotina, sugiriendo que la baja eliminación se debe a una falta de las poblaciones bacterianas adecuadas en el ensayo anterior, debido a una limitada inoculación. Fármacos de uso común (PAR, NPR e ibuprofeno) mejoraron su total eliminación pese a las fluctuaciones propias de un agua real, confirmando la robustez del sistema.

Hormonas humanas y sus metabolitos, así como otros fármacos (citalopram, diclofenaco, flecainida, metronidazol y valsartan) resultan indetectables en la salida pese a partir en algunos casos de concentraciones varios cientos de veces superiores al límite de detección del aparato (0,5 ppt). La ruta del metamizol se estudió de nuevos con las aguas reales, confirmando los resultados anteriores.

En un estudio en METland® operado en flujo vertical descendente (pendiente de publicación) se comprobó que acoplado a

los procesos de eliminación tenían lugar cambios de estereoisometría en una familia de herbicidas, procesos que sólo se dan por actividades microbianas. Comparado con resultados del control, se observaron cambios del orden de 4 veces superiores en los sistemas basados en microorganismos electroactivos, demostrando el incremento del metabolismo bacteriano que promueven estas tecnologías.

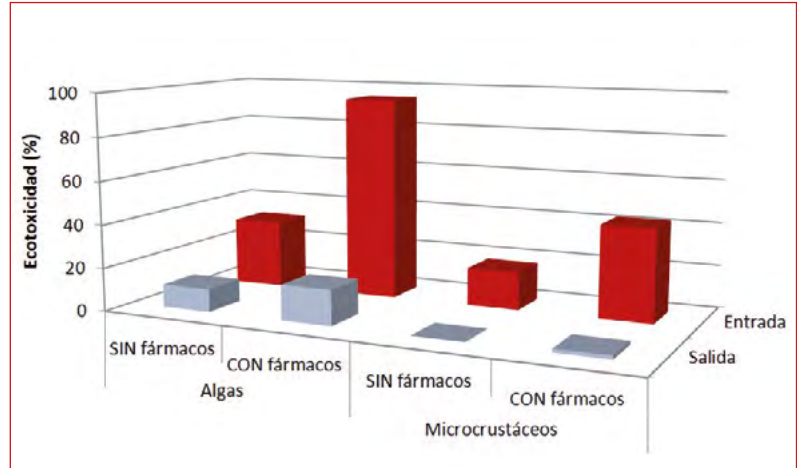
En resumen, el material electroconductor promueve un metabolismo más activo en las comunidades bacterianas que realizan las labores de degradación en el biofiltro, acelerando con ello la degradación en general y de la mayoría de los EC en particular.

### 3.3. Ecotoxicidad

En este caso, los ensayos de ecotoxicidad empleados fueron de algas (*Raphidocelis subcapitata*) y microcrustáceos (*Daphnia magna*) considerados entre los primeros eslabones de las cadenas tróficas de aguas superficiales.

La ecotoxicidad de las aguas residuales de Carrión de los Céspedes mostró una alta variación en los ensayos con las algas. Alternando a la entrada del humedal entre valores bajos de inhibición (10 %, por debajo del umbral tóxico del ensayo) hasta altas estimulaciones al crecimiento, estas aguas no pueden considerarse tóxicas para *R. subcapitata*. Aunque a la salida se dieron episodios puntuales de toxicidad (hasta un 66 % de inhibición) las aguas salientes se mantuvieron principalmente no tóxicas para las algas, siendo más comunes efectos de estimulación. En cambio, los ensayos con *D. magna* sí mostraron caídas en la inhibición desde 60-70 % en la entrada a una ausencia total de toxicidad en la salida.

En los ensayos en el laboratorio (**Figura 4**) cabe diferenciar la ecotoxicidad del SW y la de TW, más parecida a lo que alimenta los sistemas de CENTA. Los ensayos con *R. subcapitata* mostraron como la toxicidad de base, para SW, era levemente superior al umbral de toxicidad de la prueba (35 % frente al 20 %). Con el paso a TW esta toxicidad aumento a valores del 80-95 %. Las aguas de salida, inicialmente con una toxicidad del 10 %,



■ **Figura 4.** Efectos sobre la toxicidad de las aguas sobre microcrustáceos (*D. magna*) y algas verdes (*R. subcapitata*) en ensayos de laboratorio.

subieron hasta valores punta del 48 % con el cambio a TW. Curiosamente, con el avance del experimento, la toxicidad de la fase final de TW cayó al 18 % pese a coincidir con el TRH de 0,5 días y por tanto la mayor carga contaminante. Esto sugiere una adaptación al cóctel tóxico de TW, mejorando las capacidades de detoxificación de la comunidad bacteriana. En conjunto, la toxicidad de la salida no superó el umbral de toxicidad quedando en el 16 % de media. El retorno a SW parece reforzar la idea de una adaptación a detoxificar, ya que la toxicidad de salida no volvió al 10 % inicial, sino que cayó hasta el 3 %. Los ensayos con *D. magna* mostraron que las aguas de salida se mantuvieron sin toxicidad significativa, a pesar de que el paso de SW a TW supuso un cambio en la toxicidad de entrada del 18 al 45 %, mostrando un buena detoxificación del sistema.

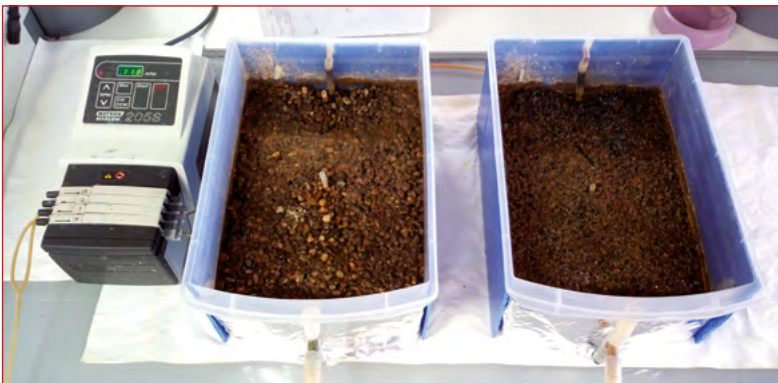
En experimentos con los mismos sistemas y otras combinaciones de CE se han visto resultados similares en la toxicidad de salida. En el caso de *R. subcapitata* esta muestra ciertas variaciones, con tendencia a reducirse a medida que el sistema se adapta a la mezcla tóxica, pero siempre supone una reducción importante respecto a la entrada. Para *D. magna*, en cambio, la salida aparece como no tóxica salvo contadas excepciones, que se han asociado a puntas de contaminación con insecticidas.

En conjunto, los sistemas de biofiltros METland® muestran excelentes aptitudes a la hora de reducir la ecotoxicidad de las aguas que tratan, eliminándola por completo en muchos casos y mostrando una capacidad de adaptación a las mezclas de CE para paliar sus efectos medioambientales.

## 4. CONCLUSIONES

Los biofiltros bioelectroquímicos METland® resultan eficaces en la eliminación de los fármacos estudiados, sin perder capacidad de depuración de la materia orgánica y amonio. Esto es posible gracias a la estimulación bioelectroquímica de los microorganismos naturales del agua residual, favoreciendo la creación de comunidades microbianas diversas más activas y con mejores opciones para la eliminación de CEs.

El diseño compacto, la facilidad de construcción y sencillez de operación, unidos a las excelentes tasas de eliminación de la materia orgánica y contaminantes emergentes, hacen de esta tecnología el candidato idóneo para tratar agua con cargas orgánicas altas o bajas, siempre con un bajo coste energético de operación y permitiendo incluso la detoxificación en la misma unidad de proceso. Estas características, hacen de los biofiltros electroactivos (METland®) una opción prometedora para pequeñas instalaciones y sitios aislados, como se está apreciando en las instalaciones laboratorio (**Figura 5**) y a escala real que existen ya en CENTA (**Figura 6**).



■ **Figura 5.** Biofiltros a escala de laboratorio.



■ **Figura 6.** Ejemplos de biofiltros a tamaño real.

## 5. REFERENCIAS

1. Aguirre-Sierra, A.; Bacchetti-De Gregoris, T.; Berná, A.; Salas, J. J.; Aragón, C.; Esteve-Núñez A. Microbial electrochemical systems outperform fixed-bed biofilters in cleaning up urban wastewater. *Environ. Sci. Water Res.* 2016, 2, 984-993. DOI: 10.1039/c6ew00172f
2. Aguirre-Sierra, A.; Bacchetti-De Gregoris, A.; Salas, J. J.; de Deus, A.; Esteve-Núñez A. A new concept in constructed wetlands: assessment of aerobic electroconductive biofilters. *Environ. Sci. Water Res.* 2020, 6, 1312-1323. DOI: 10.1039/c9ew00696f
3. Ahmed, M. B.; Zhou, J. L.; Ngo, H. H.; Guo, W.; Thomaidis, N. S.; Xu, J. Progress in the Biological and Chemical Treatment Technologies for Emerging Contaminant Removal from Wastewater: A Critical Review. *Journal of Hazardous Materials.* 2017, 323 274-98. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.04.045.
4. Buta, M.; Hubeny, J.; Zieliński, W.; Harnisz, M.; Korzeniewska, E. Sewage Sludge in Agriculture – the Effects of Selected Chemical Pollutants and Emerging Genetic Resistance Determinants on the Quality of Soil and Crops – a Review. *Ecotoxicology and Environmental Safety.* 2021, 214. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2021.112070.

5. Coimbra, R. N.; Escapa, C.; Otero, M. Removal of Pharmaceuticals from Water: Conventional and Alternative Treatments. *Water (Switzerland)*. 2021, 13, n° 4. <https://doi.org/10.3390/w13040487>.
6. Deng, S.; Chen, J.; Chang, J. Application of Biochar as an Innovative Substrate in Constructed Wetlands/Biofilters for Wastewater Treatment: Performance and Ecological Benefits. *Journal of Cleaner Production*. 2021, 293. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126156>.
7. Domínguez-Garay, A.; Esteve-Núñez, A. Designing strategies for operating Microbial Electrochemical Systems to clean up polluted soils under non-flooded conditions. *Bioelectrochemistry*. 2018, 124. 142-148. DOI: 10.1016/j.bioelechem.2018.03.006
8. Geissen, V.; Mol, H.; Klumpp, E.; Umlauf, G.; Nadal, M.; van der Ploeg, M.; van de Zee, S. E. A. T. M.; Ritsema, C. J. Emerging Pollutants in the Environment: A Challenge for Water Resource Management. *International Soil and Water Conservation Research*. 2015, 3, n° 1, 57-65. <https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2015.03.002>.
9. Gogoi, A.; Mazumder, P.; Kumar Tyagic, V.; Tushara Chamindad, G. G.; Kyoungjin Ane, A.; Kumarf, M. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review *Groundwater for Sustainable Development*. 2018, 6 169-180. DOI: 10.1016/j.gsd.2017.12.009
10. Jahangir, M. M. R.; Richards, K. G.; Healy, M. G.; Gill, L.; Müller, C.; Johnston, P.; Fenton, O. Carbon and nitrogen dynamics and greenhouse gas emissions in constructed wetlands treating wastewater: a review. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 2016, 20, 109–123. doi: 10.5194/hess-20-109-2016
11. Kubickova, B.; Ramwell, C.; Hilscherova, K.; Jacobs, M. N. Highlighting the Gaps in Hazard and Risk Assessment of Unregulated Endocrine Active Substances in Surface Waters: Retinoids as a European Case Study. *Environmental Sciences Europe*. 2021, 33, n° 1. <https://doi.org/10.1186/s12302-020-00428-0>.
12. Luo, Y.; Guo, W.; Ngo, H. H.; Nghiem, L. D.; Hai, F. I.; Zhang, J.; Liang, S. Wang, X. C. A Review on the Occurrence of Micropollutants in the Aquatic Environment and Their Fate and Removal During Wastewater Treatment. *Science of The Total Environment*. 2014, 473-474, 619-641. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>.
13. Mishra, S.; Lin, Z.; Pang, S.; Zhang, W.; Bhatt, P.; Chen.; S. Recent Advanced Technologies for the Characterization of Xenobiotic-Degrading Microorganisms and Microbial Communities. *Front. Bioeng. Biotechnol.* 2021, 9 (31). DOI: 10.3389/fbioe.2021.632059.
14. Osachoff, H.L., Mohammadali, M., Skirrow, R.C., Hall, E.R., Brown, L.L.Y., van Aggelen, G.C., Kennedy, C.J., Helbing, C.C. 2014. Evaluating the treatment of a synthetic wastewater containing a pharmaceutical and personal care product chemical cocktail: Compound removal efficiency and effects on juvenile rainbow trout. *Water Research*, 62, 271-280. DOI: 10.1016/j.watres.2014.05.057
15. Pereira, A.; Silva, L.; Laranjeiro, C.; Lino, C.; Pena, A. Selected Pharmaceuticals in Different Aquatic Compartments: Part I—Source, Fate and Occurrence. *Molecules*. 2020, 25, n° 5. <https://doi.org/10.3390/molecules25051026>.

16. Pieper, C.; Risse, D.; Schmidt, B.; Braun, B.; Szewzyk, U.; Rotard, W. Investigation of the microbial degradation of phenazone-type drugs and their metabolites by natural biofilms derived from river water using liquid chromatography/tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). *Water Research*. 2010, 44, 4559-4569. DOI: 10.1016/j.watres.2010.05.028
17. Pun, Á; Boltes, K.; Letón, P.; Esteve-Nuñez, A. Detoxification of Wastewater Containing Pharmaceuticals Using Horizontal Flow Bioelectrochemical Filter. *Bioresource Technology Reports*. 2019, 7. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100296>.
18. Ramírez-Vargas, C.; Arias, C.; Carvalho, P.; Zhang, L.; Esteve-Nuñez, A.; Brix, H. Electroactive biofilm-based constructed wetland (EABB-CW): A mesocosm-scale test of an innovative setup for wastewater treatment. *Science of the Total Environment*. 2019, 659, 796-806. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.432
19. Rodrigo, J.; Boltes, K.; Esteve-Nuñez, A. Microbial-electrochemical bioremediation and detoxification of dibenzothiophene-polluted soil. *Chemosphere*. 2014, 101, 61-65. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.11.060
20. Rodrigo, J.; Domínguez-Garay, A.; Dörfler, U.; Schroll, R.; Esteve-Nuñez, A. Anodic shifting of the microbial community profile to enhance oxidative metabolism in soil. *Soil Biology & Biochemistry*. 2018, 116, 131-138. DOI: 10.1016/j.soilbio.2017.09.012
21. Taheran, M.; Naghdia, M.; Brara, S.; Vermaa, M.; Surampallib, R. Y. Emerging contaminants: Here today, there tomorrow!. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 2018, 10, 122-126. DOI: 10.1016/j.enmm.2018.05.010
22. Tran, N. H., T. Urase, H. H. Ngo, J. Hu, and S. L. Ong. Insight into Metabolic and Cometabolic Activities of Autotrophic and Heterotrophic Microorganisms in the Biodegradation of Emerging Trace Organic Contaminants. *Bioresource Technology*. 2013, 146, 721-31. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.083>.
23. Viancelli, A.; Michelon, W.; Rogovski, P.; Cadamuro, R. D.; de Souza, E. B.; Fongaro, G.; Camargo, A. F.; et al. A Review on Alternative Bioprocesses for Removal of Emerging Contaminants. *Bioprocess and Biosystems Engineering*. 2020, 43 (12), 2117-29. <https://doi.org/10.1007/s00449-020-02410-9>.



# PROCESOS FOTO- BIOELECTROQUÍMICOS CON BACTERIAS FOTOTRÓFICAS PÚRPURA PARA LA FIJACIÓN DE CO<sub>2</sub> BAJO CONDICIONES FOTOHETEROTRÓFICAS

## 1. INTRODUCCIÓN

Los sistemas convencionales de tratamiento llevados a cabo en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) están enfocados fundamentalmente al tratamiento de los efluentes y no consideran la recuperación de los potenciales recursos presentes en los mismos. Sin embargo, el alto contenido de materia orgánica y nutrientes presentes en las aguas residuales industriales y domésticas suponen un recurso valioso para la recuperación de energía y productos [1].

En este contexto, emergen las tecnologías basadas en sistemas bioelectroquímicos (*bioelectrochemical systems -BES-*), presentándose como una prometedora alternativa capaz no solo de depurar el agua residual sino de recuperar los recursos contenidos en estas corrientes [2], lo que supondría una mejora ambiental y económica indudable de las EDAR existentes dentro del contexto de la economía circular [1,3]. Los BES pueden ser sistemas capaces de convertir la energía contenida en los com-

## ÍNDICE

### 1. INTRODUCCIÓN

### 2. MATERIALES y MÉTODOS

- 2.1 Fuente de inóculo y generación del cultivo enriquecido
- 2.2 Generación de la biopelícula
- 2.3 Descripción del sistema bioelectroquímico
- 2.4 Diseño experimental
- 2.5 Métodos analíticos
- 2.6 Análisis de los datos

### 3. RESULTADOS y DISCUSIÓN

- 3.1 Desarrollo de la biomasa electroactiva
- 3.2 Fijación electroquímica del CO<sub>2</sub>
- 3.3 Bioelectroactividad
- 3.4 Implicaciones

### 4. CONCLUSIONES

### 5. REFERENCIAS

## AUTORES

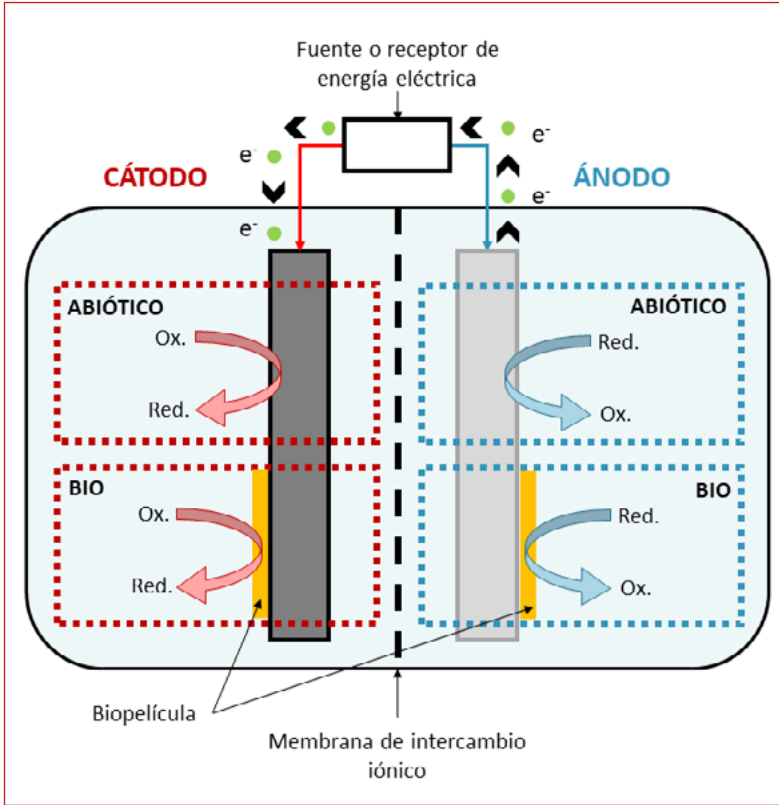
Sara Díaz-Rullo Edreira  
Silvia Barba Piedrabuena  
Ioanna A. Vasiliadou  
Raúl Molina Gil  
Juan Antonio Melero Hernández  
Juan José Espada Sanjurjo  
Daniel Puyol Santos  
Fernando Martínez Castillejo

**Grupo de Ingeniería Química y Ambiental (GIQA).**

UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS,  
MÓSTOLES, MADRID (ESPAÑA).

puestos químicos en energía eléctrica, o de utilizar energía eléctrica suministrada al sistema para sintetizar productos de alto valor añadido. Para ello, pueden utilizarse microorganismos como “catalizadores”, que trabajan bajo un flujo bidireccional de electrones entre un componente abiótico (el electrodo) y ellos mismos [4,5]. Aunque existen algunos BES que no están compartimentados físicamente, los BES están generalmente formados por dos cámaras, anódica y catódica, que se encuentran normalmente separadas por una membrana de intercambio iónico (**Figura 1**). En el ánodo tiene lugar la oxidación mientras que en el cátodo se lleva a cabo la reducción. Generalmente la fuente de carbono para los microorganismos presentes en el biorreactor suele estar contenida en el medio acuoso [6].

Los BES pueden clasificarse según el modo de trabajo del dispositivo como células galvánicas (las reacciones redox se dan de forma espontánea) o como células electrolíticas (para que se lleven a cabo las reacciones químicas es necesaria la aplicación de energía eléctrica) [7]. Así, las **células de combustible microbianas** (*microbial fuel cells* -MFC-) consisten en el uso de microorganismos para oxidar sustratos químicos, que actúan como “combustible” permitiendo a la microbiota obtener electrones, los cuales serán transferidos al ánodo, produciendo un flujo de electrones y generando electricidad. Son utilizadas principalmente para recuperar energía a partir de la degradación de la materia orgánica del agua residual [8–10]. Por otro lado, las **células de electrólisis microbiana** (*microbial electrolysis cells* -MEC-) consisten en la aplicación de un potencial eléctrico a microorganismos electrotróficos, que pueden trabajar tanto en el ánodo como en el cátodo, donde son utilizados para llevar a cabo la síntesis de sustancias químicas de alto valor añadido a partir de sustratos orgánicos contenidos en aguas residuales [8–10]. Entre otros procesos, son utilizados para llevar a cabo procesos de electro-fermentación, que permiten la obtención de alcoholes o ácidos grasos volátiles [11]. Dentro de este tipo de sistemas se encuentran los **sistemas de electrosíntesis microbiana** (*microbial electrosynthesis systems* -MES-) los cuales usan microorganismos para reducir bioelectroquímicamente el CO<sub>2</sub> u otros sus-



■ **Figura 1.** Esquema general de un Sistema Bioelectroquímico (BES). “Ox.” hace referencia al compuesto oxidado y “Red.” al compuesto reducido. Adaptado de [7].

tratos orgánicos y obtener productos de valor añadido como alcoholes, ácidos grasos volátiles o metano [6,7].

Los microorganismos electroactivos son aquellos capaces de realizar una transferencia de electrones extracelular (*extracellular electron transfer* -EET-) y bidireccional, con el objetivo de mantener su homeostasis redox [6]. Los microorganismos más ampliamente estudiados por su electroactividad son varias especies de los géneros *Geobacter* y *Shewanella* utilizadas como fuente de electrones [10], y especies como *Sporomusa ovata*, *Clostridium ljungdahlii* o *Rhodospseudomonas palustris*, una especie ampliamente utilizada dentro de las bacterias fototróficas púrpura, con el objetivo de reducir el  $\text{CO}_2$  en compuestos orgánicos [12–14].

Las bacterias fototróficas púrpura (*Purple Phototrophic Bacteria -PPB-*) son un grupo de microorganismos con una gran variedad de rutas metabólicas y de gran interés en la recuperación de recursos de las aguas residuales. Estos microorganismos pueden crecer heterotróficamente utilizando gran variedad de compuestos orgánicos, en presencia o ausencia de luz. Sin embargo, también son capaces de crecer autotróficamente utilizando luz infrarroja como fuente de energía, siendo capaces de emplear esta energía en la fijación del CO<sub>2</sub> [15,16]. Entre sus cualidades también se encuentra la electroactividad, siendo microorganismos capaces de tomar electrones del medio externo e incorporarlos a su metabolismo o de cederlos a un electrodo. Autores como Guzman et al. (2019) y Soundararajan et al. (2019) [14,17] han demostrado que esta capacidad electroactiva de las PPB puede emplearse para la fijación del CO<sub>2</sub>, utilizando corriente eléctrica como fuente de electrones en condiciones fotoautotróficas. Estos autores emplearon cultivos puros de *Rhodospseudomonas palustris* TIE-1 para estudiar las principales rutas metabólicas empleadas por esta bacteria ante el exceso de electrones aportado catódicamente. En ambos casos se comprobó que el principal sumidero de electrones en condiciones foto-bioelectroquímicas es el ciclo de Calvin-Benson-Bassham (CBB), el cual es responsable de la fijación del CO<sub>2</sub>. No obstante, el mayor problema que presentan los sistemas con cultivos puros es su dificultad en el mantenimiento de las condiciones de operación, ya que se contaminan con facilidad. Este hecho es especialmente problemático cuando se emplean aguas residuales como influente (por ejemplo, urbanas), debido a la imposibilidad de esterilizar la corriente de entrada. Para solventar este obstáculo, Vasiliadou et al. (2018) [3] llevaron a cabo un trabajo con un cultivo mixto de PPB comprobando que este sistema era capaz de fijar CO<sub>2</sub> a un voltaje de -0,5 V (todos los voltajes de este trabajo están referidos a un electrodo de referencia Ag/AgCl 3,5 M KCl), a la vez que consumían los ácidos orgánicos contenidos en el medio acuoso. Sin embargo, no se conoce cuál es el voltaje mínimo necesario para la fijación del CO<sub>2</sub>. Tampoco se conoce si, en condiciones foto-heterótrofas, es posible el empleo de los electrones para otros procesos metabólicos no relacionados con el CBB.

En este trabajo se presenta un sistema foto-bioelectroquímico empleando un cultivo mixto de PPB para la degradación de sustratos orgánicos oxidados, que permite además la fijación del CO<sub>2</sub> generado en dicho proceso. Se ha realizado un estudio de la influencia del potencial eléctrico para determinar los valores más adecuados de operación para llevar a cabo la fijación del CO<sub>2</sub> simultáneamente a la degradación de la materia orgánica contenida en el agua. Asimismo, se discute el destino metabólico del exceso de captación de electrones.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Fuente de inóculo y generación del cultivo enriquecido

En primer lugar, se obtuvo un cultivo enriquecido de PPB partiendo de una muestra inicial de agua de la EDAR del Centro de Apoyo Tecnológico de la Universidad Rey Juan Carlos. Se tomó un inóculo de 10 mL de este agua que fue suspendido en un medio sintético compuesto por una mezcla de ácidos orgánicos (málico, propiónico y butírico) y etanol como fuentes de carbono (2 g DQO/L), NH<sub>4</sub>Cl como fuente de nitrógeno (0,3 g N/L) y macro y micronutrientes siguiendo la receta de Ormerod et al. (1961) [18]. La mezcla se enrasó a 1L con agua ultrapura. Este enriquecimiento se llevó a cabo en condiciones anaerobias, para lo cual se mantiene el espacio de cabeza con argón. El cultivo se mantuvo en agitación y constantemente iluminado con lámparas IR de 850 nm (20 W/m<sup>2</sup>) a temperatura ambiente. Semanalmente se refrescaba el medio, tomando un inóculo de 10 mL (1 % del volumen) del cultivo previo y suspendiéndose de nuevo en un medio sintético con la composición ya descrita. El pH se ajustó a 6,5-7 en todos los casos.

### 2.2. Generación de la biopelícula

Una vez enriquecido el cultivo, se procedió a la formación de la biopelícula de PPB sobre un electrodo de grafito (Carbosystem), para lo cual este se mantuvo sumergido en el medio lí-

quido del reactor. Para la obtención de la biopelícula se repitió el procedimiento descrito anteriormente, pero en este caso se empleó como fuente de carbono ácido málico (2 g DQO/L). Este procedimiento tuvo una duración de 28 días hasta la formación de la biopelícula.

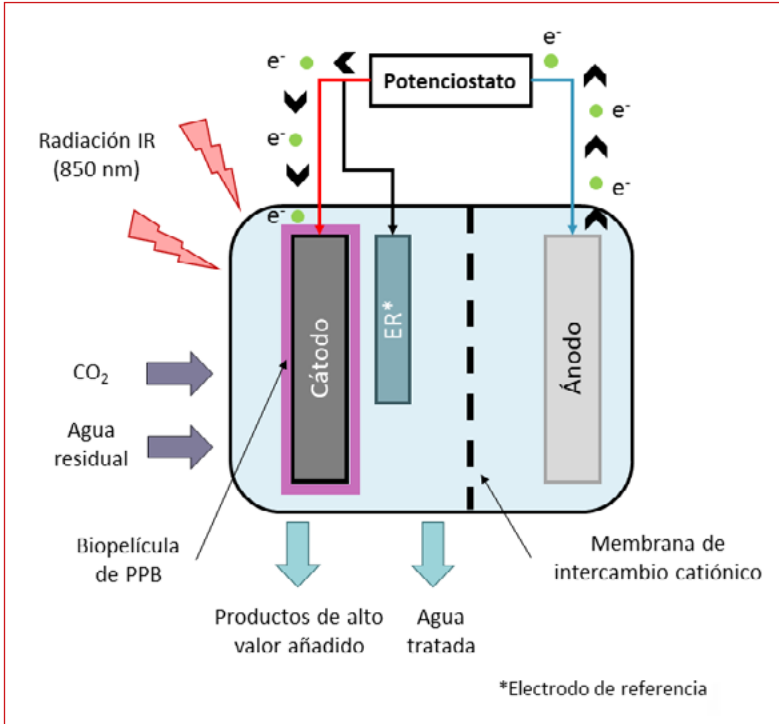
### 2.3. Descripción del sistema bioelectroquímico

El reactor utilizado para llevar a cabo los experimentos bioelectroquímicos en discontinuo es como el representado en la **Figura 2**. Este dispositivo consta de dos cámaras con un volumen de 0,5 L cada una, cátodo y ánodo, separadas por una membrana de intercambio catiónico. En la cámara catódica los electrodos empleados fueron una barra de grafito (10 × 100 mm) como cátodo y un electrodo de referencia RE-5B Ag/AgCl. En la cámara anódica se utilizó una rejilla de Pt/Ti (100 × 20 mm con un tamaño de rejilla 10 × 5 mm). Para fijar el voltaje de trabajo y registrar los datos de intensidad obtenidos del proceso bioelectroquímico se utilizó un potenciostato NEV4-V2 (Nanoelectra).

### 2.4. Diseño experimental

Cuando la biopelícula ya se encontraba desarrollada sobre el electrodo de grafito, se llevaron a cabo cuatro experimentos foto-bioelectroquímicos consecutivos, a diferentes voltajes (-0,2, -0,4, -0,6 y -0,8 V) con el objetivo de evaluar la fijación de CO<sub>2</sub> bajo condiciones bioelectroquímicas. Además, se realizaron dos experimentos control: (i) un control fotobiológico (circuito abierto) para evaluar el metabolismo de las PPB utilizando una biopelícula sobre electrodo de grafito, pero sin aplicar voltaje al sistema y (ii) un control electroquímico (abiótico) a -0,8 V para determinar la contribución electroquímica al proceso, usando una barra de grafito sin biopelícula.

Los experimentos bioelectroquímicos se realizaron en el reactor descrito anteriormente (**Figura 2**). Para ello se llenó la cámara catódica con el medio sintético utilizado para el desarrollo de la biopelícula y la cámara anódica con el mismo medio, pero



■ **Figura 2.** Esquema del reactor bioelectroquímico utilizado.

sin fuente de carbono. El espacio de cabeza de ambas cámaras se mantuvo con argón para la obtención de condiciones anaerobias y el medio del reactor se refrescó semanalmente. En ninguna de las cámaras se añadió inóculo de PPB en el medio líquido, para promover el crecimiento de la biopelícula, limitando la competencia con otros microorganismos. La duración total de cada experimento fue de 7 días, en los que se analizó el gas y el líquido del cátodo para monitorizar el proceso. Asimismo, se cuantificaron los componentes solubles después de ser filtrados con filtros de nylon de  $0,45 \mu\text{m}$ . Por último, también se midieron los valores de intensidad de corriente de cada experimento a lo largo del tiempo.

## 2.5. Métodos analíticos

El enriquecimiento del cultivo se evaluó mediante la acumulación de bacterioclorofila a usando un espectrofotómetro VIS-

NIR. Para ello, se llevó a cabo un barrido del espectro de absorción del cultivo mixto entre 450-950 nm. La demanda química de oxígeno (DQO), total y soluble, así como la determinación de los sólidos en suspensión volátiles (SSV) se realizó de acuerdo con el método descrito en el *Standard Methods* (American Public Health Association (APHA) et al., 2005) [19]. La concentración de biomasa se calculó empleando una curva de calibrado para las densidades ópticas de 665 y 850 nm, que corresponden a SSV y concentración de bacterioclorofila, respectivamente. La composición del gas del espacio de cabeza, en la cámara catódica, fue analizado mediante cromatografía de gases con detector de conductividad térmica [3].

## 2.6. Análisis de los datos

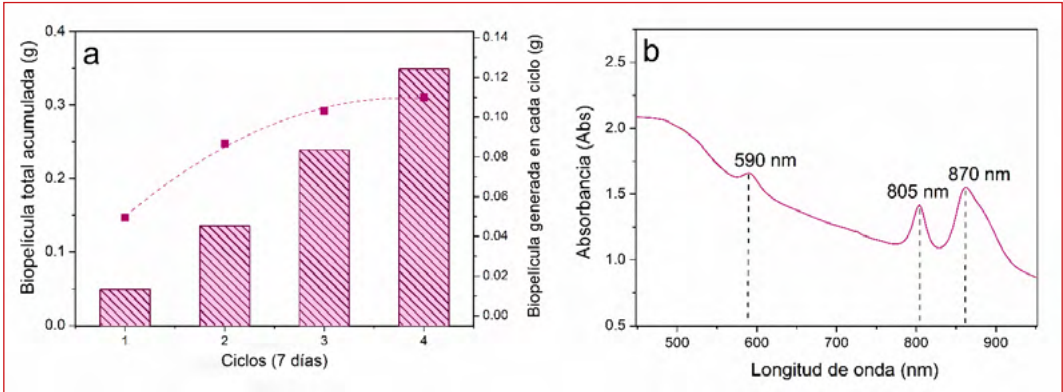
La cantidad de biomasa de PPB adherida al electrodo después de cada ciclo (7 días) se calculó como la diferencia entre la producción estimada de PPB, en términos de SSV (asumiendo una producción teórica de 1 gVSS/L por cada 1,73 g de DQO consumida [15]), y la medida experimental de SSV en la fase líquida.

# 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 3.1. Desarrollo de la biomasa electroactiva

El desarrollo de una biopelícula electroactiva es un factor fundamental en los sistemas bioelectroquímicos para asegurar la transferencia de electrones entre el electrodo y la película bacteriana. Este proceso es clave para mantener una fijación estable de CO<sub>2</sub> en condiciones electroquímicas. En la **Figura 3a** se muestra el contenido de biomasa total acumulado sobre el cátodo, así como la biomasa fijada sobre el cátodo en cada ciclo. La biopelícula obtenida está compuesta mayoritariamente por PPB, como se aprecia en la **Figura 3b**. En esta figura se muestra un barrido realizado de la biomasa de la biopelícula, donde se ve una mayor absorbancia en las longitudes de onda características de las bacterioclorofilas. El crecimiento microbiano obtenido durante los experimentos realizados muestra la capa-





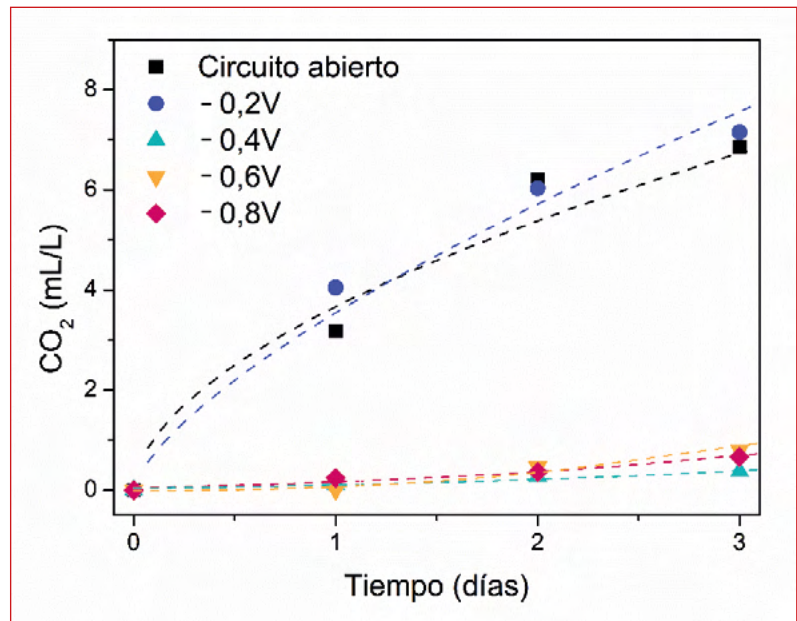
■ **Figura 3.** Evidencia del crecimiento de una biopelícula electroactiva sobre la superficie del cátodo durante los experimentos bioelectroquímicos: (a) Concentración de biomasa total acumulada sobre la superficie del cátodo en cada ciclo de 7 días (columnas) frente a biomasa adherida a la superficie del cátodo en cada ciclo (cuadrados rosa) y (b) Espectro VIS-NIR de la biopelícula adherida al cátodo con los picos característicos pertenecientes a las bacterioclorofilas a de las PPB (590, 805 y 870 nm).

cidad del cultivo mixto para crecer en condiciones bioelectroquímicas. Además, también se observó que el incremento de la masa de la biopelícula sobre el electrodo alcanza un equilibrio después del cuarto ciclo de 7 días, como puede apreciarse en los resultados de biomasa fijada en la biopelícula por ciclo. Este hecho indica que el decaimiento de las PPB no afecta significativamente al funcionamiento del BES, pues prevalece el crecimiento sobre la muerte celular. Estos resultados revelan el crecimiento de la biopelícula bajo condiciones bioelectroquímicas, siendo capaz de transferir electrones entre el cátodo y las PPB.

### 3.2. Fijación electroquímica del CO<sub>2</sub>

La capacidad de las PPB para tomar electrones del medio externo se ha relacionado con la transferencia de electrones llevada a cabo durante la fotosíntesis y la consecutiva fijación de CO<sub>2</sub> [14]. En la **Figura 4** puede verse la influencia del voltaje sobre la fijación de CO<sub>2</sub> en un cultivo mixto de PPB. En condiciones normales sin voltaje, el ácido málico tomado del medio sería oxidado por los microorganismos produciendo CO<sub>2</sub>. Este comportamiento se observa en el experimento en ausencia de corriente eléctrica. Sin embargo, bajo condiciones electroquímicas, a voltajes por debajo de -0,2 V, se observó que las PPB son

capaces de fijar el  $\text{CO}_2$ , sin que se registre producción de este durante los 3 primeros días. Estos resultados confirman que un cultivo mixto de PPB es capaz de fijar bioelectroquímicamente el  $\text{CO}_2$  en condiciones fotoheterotróficas.



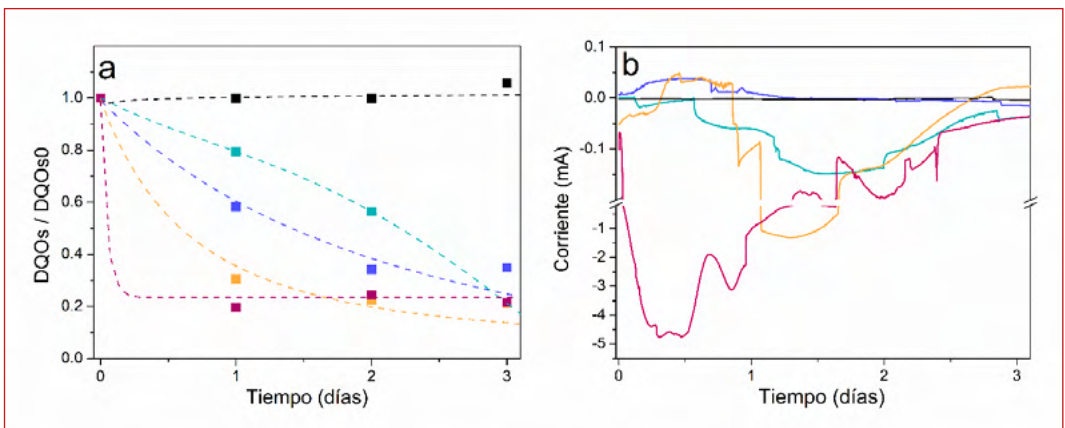
■ **Figura 4.** Fijación bioelectroquímica del  $\text{CO}_2$  en condiciones fotoheterotróficas: Concentración de  $\text{CO}_2$  durante 7 días para los experimentos: Circuito abierto (cuadrado negro), -0,2 V (círculo azul), -0,4 V (triángulo verde), -0,6 V (Triángulo invertido amarillo) y -0,8 V (rombo rosa).

### 3.3. Bioelectroactividad

En la **Figura 5** se muestra el consumo de electrones, mediante los cronoamperogramas a diferentes voltajes, así como el consumo de la DQO durante los tres primeros días. En esta figura se aprecian valores de corriente negativa generados por la biopelícula de PPB a voltajes menores de -0,2 V en comparación al cronoamperograma del control abiótico en el que no se obtuvo descenso de la corriente eléctrica ni consumo de DQO debido a ningún proceso electroquímico. Estos resultados indican que los valores negativos de corriente son debidos a la interacción bioelectroquímica entre la biopelícula de PPB y el electrodo,

siendo esta sólo observada a valores por debajo de  $-0,2 \text{ V}$  y coincidiendo con la eliminación de DQO (**Figura 5a**) y la fijación de  $\text{CO}_2$  (**Figura 4**). Por tanto, este mayor consumo de electrones a voltajes por debajo de  $-0,2 \text{ V}$  está directamente ligado a la ruta metabólica de fijación de  $\text{CO}_2$ , principal sumidero de electrones de las PPB.

Por otro lado, también se observó un aumento en el consumo de electrones a  $-0,6$  y  $-0,8 \text{ V}$  (**Figura 5a y Figura 5b**), que sugiere la posibilidad de que existan otras rutas metabólicas favorecidas con el aporte externo de electrones. En ambos experimentos se aprecia la disminución en el consumo de electrones por parte de la biopelícula cuando la DQO está prácticamente consumida, sin que se aprecie producción de  $\text{CO}_2$ . Estos datos indican que parte de los electrones suministrados al sistema están siendo consumidos a través de una ruta heterotrófica. Algunos autores han demostrado la capacidad de cultivos puros de PPB, de la especie *R. palustris*, para acumular polihidroxi-alcanoato (PHA) en condiciones bioelectroquímicas [20]. Sin embargo, para determinar en qué ruta está consumiendo el exceso de electrones a potenciales de  $-0,6$  y  $-0,8 \text{ V}$  se requiere un estudio más en profundidad del proceso.



■ **Figura 5.** Consumo de electrones y DQO registrado durante cada experimento bioelectroquímico: (a) Evolución de la DQO normalizada (b) Cronoamperogramas de los experimentos  $-0,2 \text{ V}$  (azul),  $-0,4 \text{ V}$  (verde),  $-0,6 \text{ V}$  (amarillo),  $-0,8 \text{ V}$  (rosa) y control abiótico (negro).

### 3.4. Implicaciones

Los resultados expuestos en este trabajo muestran la capacidad de un cultivo mixto de PPB para fijar CO<sub>2</sub> bajo condiciones electroquímicas, a la par que se observa como otras rutas metabólicas heterotróficas están siendo favorecidas en determinadas condiciones. Estos resultados son muy significativos de cara al desarrollo de dispositivos foto-bioelectroquímicos basados en cultivos mixtos de PPB, ya que dan una idea de los requisitos energéticos que demandan estos dispositivos y que permitirán que el proceso sea económicamente viable. Asimismo, abren el camino a prometedoras aplicaciones relacionados con el tratamiento simultáneo de eliminación de materia orgánica disuelta del agua y la fijación del CO<sub>2</sub>:

- > Uno de los tratamientos de agua habituales en las EDAR es la digestión anaerobia, la cual produce un biogás utilizado para la obtención de energía eléctrica. Este recurso contiene importantes cantidades de CO<sub>2</sub> que debe ser reducido para mejorar la calidad del biogás de cara a su uso como combustible. Una alternativa para llevar a cabo este tratamiento es reciclar el CO<sub>2</sub> contenido en el biogás empleando estrategias de mitigación biológica, transformándolo en compuestos orgánicos como alcoholes o ácidos grasos volátiles. En este sentido, los sistemas bioelectroquímicos con PPB serían una opción muy atractiva ya que, de acuerdo con los resultados obtenidos, son capaces de fijar CO<sub>2</sub> en determinadas condiciones. Esto, unido a su capacidad para eliminar la materia orgánica contenida en las aguas residuales, les confiere una ventaja importante respecto a otros procesos empleados tradicionalmente para la mejora de la calidad del biogás. Una aplicación interesante de la tecnología sería el proceso simultáneo de purificación de biogás y tratamiento de aguas residuales.
  
- > Debido a las reacciones aerobias, anóxicas y anaerobias que se llevan a cabo en la línea de agua y en la de lodo de una EDAR se produce CO<sub>2</sub>. Aunque la

mayoría del carbono contenido en el agua residual es de origen biológico, algunos autores señalan que hasta un 25 % del carbón presente en el agua residual es de origen fósil, principalmente detergentes y productos similares. En este sentido, los sistemas foto-bioelectroquímicos con PPB podrían ser una alternativa no solo para mejorar la calidad del efluente de salida, sino también para la reducción de la huella de carbono originada por las EDAR.

- Los resultados obtenidos en nuestro trabajo son la base de conocimiento para el desarrollo de una tecnología bioelectroquímica sostenible y económicamente viable, desde un punto de vista energético, que a su vez permitiría la reducción de la huella de carbono de diferentes procesos industriales.

## 4. CONCLUSIONES

El estudio de la influencia del voltaje sobre un sistema bioelectroquímico con cultivos mixtos de PPB ha mostrado tener capacidad para degradar la materia orgánica contenida en el agua y, simultáneamente, fijar CO<sub>2</sub> bajo condiciones electroquímicas. Los experimentos llevados a cabo con este sistema en condiciones heterotróficas han evidenciado que las PPB son capaces de mantenerse y crecer formando una biopelícula, incluso bajo condiciones electroquímicas, sin que esto afecte negativamente a su actividad metabólica ni a su electroactividad. Además, este estudio revela que a voltajes inferiores a -0,2 V el sistema empleado es capaz de llevar a cabo tanto la fijación del CO<sub>2</sub> como la degradación de la materia orgánica disuelta. Asimismo también se ha observado la influencia que ejerce el aporte externo de electrones sobre el metabolismo heterotrófico de estos microorganismos a voltajes por debajo de -0,4 V. Estos resultados son muy prometedores de cara al desarrollo de nuevos sistemas foto-bioelectroquímicos abriendo nuevos horizontes a la aplicación de estos sistemas basados en bacterias fototrófica púrpura.

## ÍNDICE DE TERMINOS

Abreviatura	Significado en inglés	Significado en español
EDAR		Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales
BES	<i>Bioelectrochemical Systems</i>	Sistemas Bioelectroquímicos
EET	<i>Extracellular Electron Transfer</i>	Transferencia de electrones extracelular
MFC	<i>Microbial Fuel Cells</i>	Células de Combustible Microbiana
MEC	<i>Microbial Electrolysis Cells</i>	Células de Electrólisis Microbiana
MES	<i>Microbial Electrosynthesis Systems</i>	Sistemas de Electrosíntesis Microbiana
PPB	<i>Purple Phototrophic Bacteria</i>	Bacterias Fototróficas Púrpura
CBB	<i>Calvin-Benson-Bassham Cycle</i>	Ciclo de Calvin-Benson-Bassham
DQO		Demanda Química de Oxígeno

## 5. REFERENCIAS

1. Perazzoli, S., De Santana Neto, J.P., Soares, H.M., Prospects in bioelectrochemical technologies for wastewater treatment, *Water Sci. Technol.* 78 (2018) 1237–1248. <https://doi.org/10.2166/wst.2018.410>.
2. Bian, B., Bajracharya, S., Xu, J., Pant, D., Saikaly, P.E., Microbial electrosynthesis from CO<sub>2</sub>: Challenges, opportunities and perspectives in the context of circular bioeconomy, *Bioresour. Technol.* 302 (2020) 122863. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122863>.
3. Vasiliadou, I.A., Berná, A., Manchon, C., Melero, J.A., Martínez, F., Esteve-Nuñez, A., Puyol, D., Biological and Bioelectrochemical Systems for Hydrogen Production and Carbon Fixation Using Purple Phototrophic Bacteria, *Front. Energy Res.* 6 (2018) 12. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2018.00107>.
4. Wilberforce, T., Sayed, E.T., Abdelkareem, M.A., Elsaid, K., Olabi, A.G., Value added products from wastewater using bioelectrochemical systems: Current trends and perspectives, *J. Water Process Eng.* (2020) 101737. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101737>.

5. Grattieri, M., Purple bacteria photo-bioelectrochemistry: Enthraling challenges and opportunities, *Photochem. Photobiol. Sci.* 19 (2020) 424–435. <https://doi.org/10.1039/c9pp00470j>.
6. Rabaey, K., Rozendal, R.A., Microbial electrosynthesis - Revisiting the electrical route for microbial production, *Nat. Rev. Microbiol.* 8 (2010) 706–716. <https://doi.org/10.1038/nrmicro2422>.
7. San-Martín, M.I., Leicester, D.D., Heidrich, E.S., Marcos Alonso, R., Mateos, R., Escapa, A., *Bioelectrochemical Systems for Energy Valorization of Waste Streams*, 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.74039>.
8. Liu, X.-W., Li, W.-W., Yu, H.-Q., Cathodic catalysts in bioelectrochemical systems for energy recovery from wastewater, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7718–7745. <https://doi.org/10.1039/C3CS60130G>.
9. Logan, B.E., Rabaey, K., Conversion of wastes into bioelectricity and chemicals by using microbial electrochemical technologies, *Science* (80-. ). 337 (2012) 686–690. <https://doi.org/10.1126/science.1217412>.
10. Logan, B.E., Rossi, R., Ragab, A., Saikaly, P.E., Electroactive microorganisms in bioelectrochemical systems, *Nat. Rev. Microbiol.* 17 (2019) 307–319. <https://doi.org/10.1038/s41579-019-0173-x>.
11. Bhagchandani, D.D., Babu, R.P., Sonawane, J.M., Khanna, N., Pandit, S., Jadhav, D.A., Khilari, S., Prasad, R., *A Comprehensive Understanding of Electro-Fermentation*, *Fermentation*. 6 (2020) 1–31. <https://doi.org/10.3390/fermentation6030092>.
12. Nevin, K.P., S.A. Hensley, A.E. Franks, Z.M. Summers, J. Ou, T.L. Woodard, O.L. Snoeyenbos-West, D.R. Lovley, Electrosynthesis of organic compounds from carbon dioxide is catalyzed by a diversity of acetogenic microorganisms, *Appl. Environ. Microbiol.* 77 (2011) 2882–2886. <https://doi.org/10.1128/AEM.02642-10>.
13. Nevin, K.P., Woodard, T.L., Franks, A.E., Summers, Z.M., Lovley, D.R., *Microbial Electrosynthesis: Feeding Microbes Electricity To Convert Carbon Dioxide and Water to Multicarbon Extracellular Organic Compounds*, *MBio*. 1 (2010) e00103-10. <https://doi.org/10.1128/mBio.00103-10>.
14. M.S. Guzman, K. Rengasamy, M.M. Binkley, C. Jones, T.O. Ranaivoarisoa, R. Singh, D.A. Fike, J.M. Meacham, A. Bose, Phototrophic extracellular electron uptake is linked to carbon dioxide fixation in the bacterium *Rhodospseudomonas palustris*, *Nat. Commun.* 10 (2019) 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09377-6>.
15. Puyol, D., E.M. Barry, T. Hülsen, D.J. Batstone, A mechanistic model for anaerobic phototrophs in domestic wastewater applications: Photo-anaerobic model (PANM), *Water Res.* 116 (2017) 241–253. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.03.022>.
16. Hunter, C.N., Daldal, F., Thurnauer, M.C., Beatty, J.T., *The Purple Phototrophic Bacteria*, Springer, Dordrecht, The Netherlands, 2008. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8815-5>.
17. Soundararajan, M., Ledbetter, R., Kusuma, P., Zhen, S., Ludden, P., Bugbee, B., Ensign, S.A., Seefeldt, L.C., Phototrophic N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> fixation using a *Rhodospseudomonas palustris*-H<sub>2</sub> mediated electrochemical system with infrared photons, *Front. Microbiol.* 10 (2019). <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.01817>.

18. Ormerod, J.G., Ormerod, K.S., Gest, H., Light-Dependent Utilization of Organic Compounds Photoproduction of Molecular Hydrogen by Photosynthetic Bacteria; Relationships with Nitrogen Metabolism, Arch. Biochem. Biophys. 94 (1961) 449–463. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0003-9861\(61\)90073-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0003-9861(61)90073-X).
19. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF), Standard methods for the examination of water and wastewater, 6 e.d., Washington, D.C, 2005.
20. Rengasamy, K., Ranaivoarisoa, T., Singh, R., Bose, A., An insoluble iron complex coated cathode enhances direct electron uptake by Rhodospseudomonas palustris TIE-1, Bioelectrochemistry. 122 (2018) 164–173. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2018.03.015>.



## BLOQUE III

# PROCESOS CATALÍTICOS

El tratamiento de los efluentes industriales constituye uno de los principales retos para alcanzar una gestión sostenible del agua. En este bloque se abordan diversas estrategias para su tratamiento mediante procesos catalíticos en función de su naturaleza. En la mayoría de los casos, la escasa eficiencia de los procesos físico-químicos y biológicos convencionales impide alcanzar una correcta depuración, lo que condiciona los futuros usos del agua. A este hecho se une una legislación cada vez más restrictiva que requiere de nuevos tratamientos o la intensificación de los ya existentes para alcanzar los límites de vertido.

Dentro los procesos catalíticos destacan los procesos de oxidación avanzada (POAs) que presentan una gran efectividad en la oxidación de contaminantes orgánicos gracias al elevado potencial oxidante de especies reactivas de oxígeno (especialmente  $\text{HO}^\cdot$ ) que se forman mediante diferentes estrategias. Los POAs se emplean habitualmente para reducir la carga orgánica y toxicidad de aguas residuales industriales. Asimismo, más recientemente se han empleado como tratamiento terciario en la eliminación de microcontaminantes emergentes como fármacos y metabolitos derivados de las EDAR de aguas urbanas.

El proceso Fenton, basado en el empleo de peróxido de hidrógeno con un catalizador de hierro, presenta numerosas ventajas frente a otros procesos precursores de radicales hidroxilos ( $\text{HO}^\cdot$ ), principalmente por su facilidad de manejo y porque el exceso de este oxidante se descompone en  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  como productos inocuos. El proceso Fenton convencional emplea principalmente sales de hierro (II) como catalizador, siendo preciso trabajar a pH ácido para mantener las especies metálicas en disolución. El proceso Fenton se denomina también proceso de oxidación catalítica con peróxido (CWPO, de sus siglas en inglés). Una variante muy interesante de este proceso ha sido el desarrollo de procesos electroFenton capaces de generar electroquímicamente el peróxido requerido mediante la reducción

de  $O_2$  en el cátodo. El avance de esta tecnología se centra en el desarrollo de catalizadores heterogéneos que eviten la necesidad de neutralizar el efluente tras el tratamiento para precipitar el catalizador metálico disuelto y con ello la separación y generación de fangos metálicos. En los últimos años, el empleo de minerales naturales (magnetita, goetita, hematita, ilmenita, piritita y calcopiritita) u óxidos mixtos sintéticos ha despertado un gran interés como una alternativa viable y económica frente a los catalizadores de hierro soportados sobre diferentes matrices de sílice, alúmina o incluso carbón activado.

Otro proceso catalítico de gran interés es la oxidación húmeda catalítica (CWAO, de sus siglas en inglés). En general, la oxidación húmeda sin catalizador (WAO, de sus siglas en inglés) permite la oxidación de la materia orgánica disuelta en presencia de aire u oxígeno a temperaturas entre 150-320 °C y presiones entre 10-220 bar, y se emplea para el tratamiento de efluentes residuales demasiado diluidos para su incineración y demasiado concentrados para el tratamiento biológico. Las severas condiciones de operación del proceso WAO requiere de un equipamiento especial, lo que conlleva la necesidad de elevadas inversiones y grandes costes operativos. Para aumentar la velocidad de la reacción de oxidación y reducir los costes, se han empleado catalizadores que permiten también suavizar las severas condiciones de operación. Tradicionalmente, se han estudiado metales nobles como Pd, Pt, Ru, Rh e Ir y óxidos metálicos de Mn, Co, Ni, Cu, Cr, V, Ti, Zn y Bi. Entre los catalizadores de óxidos metálicos, los óxidos de Cu, Mn y Ce son los metales más próximos a competir con los metales nobles.

A pesar de su versatilidad, los POAs presentan ciertas limitaciones en el caso de los contaminantes organohalogenados. Su presencia en el agua está vinculada, no solo a procesos industriales, como la fabricación de fármacos o pesticidas, sino también al proceso de cloración de las aguas en plantas de potabilización (ETAPs) donde se generan subproductos de desinfección, entre los que destacan los trihalometanos y los ácidos haloacéticos. En estas condiciones, los procesos de hidrohaleogénesis catalítica emergen como una solución técnica y medioambientalmente viable para eliminar este

tipo de compuestos, que se caracterizan por una alta toxicidad y escasa biodegradabilidad. Este proceso consiste en la reacción del compuesto organohalogenado con hidrógeno a presiones y temperaturas suaves, empleando catalizadores de metales preciosos como el Pd. De esta manera se consigue la deshalogenación del compuesto orgánico, liberando el correspondiente ácido halogenhídrico. La viabilidad de este sistema ha sido demostrada en diferentes matrices acuosas (aguas superficiales, minerales, agua potable). Por su parte la economía del proceso está íntimamente relacionada con la estabilidad del catalizador.

En este bloque dedicado a procesos catalíticos se presentan 9 capítulos, donde se resumen los avances más recientes de la Red Madrileña Remtavares.

En el **capítulo 11** se presenta la optimización del proceso Fenton haciendo uso de herramientas de simulación CFD (del inglés, Computational Fluid Dynamics) para la obtener un prototipo de reactor con un catalizador que pueda fabricarse mediante técnicas de fabricación aditiva o impresión 3D. Mediante esta herramienta es posible analizar diferentes estructuras, simulando de manera acoplada la fluidodinámica y actividad catalítica. Los resultados de este proceso se materializan para su posterior validación experimental.

En el **capítulo 12** se muestran los resultados obtenidos en el tratamiento de un efluente real procedente de un vertedero de lixiviados mediante un proceso de oxidación avanzada con persulfato y combinado de persulfato con Fenton. Los autores indican que con el uso de persulfato (PS) se alcanzan elevadas reducciones de DQO, superiores al 70%, empleando una dosis estequiométrica de PS (12 g PS/g DQO). Por otro lado, han encontrado que la combinación secuencial PS-Fenton reduce las necesidades de PS y, por lo tanto, la concentración de sulfatos en la corriente de salida. Además, indican que la eliminación del contenido en nitrógeno amoniacal se podría llevar a cabo mediante electrolisis, con cloro/hipoclorito en ánodos de Ti/IrO<sub>2</sub>-TaO<sub>2</sub>. Este proceso no resultaría viable para tratar lixiviados, motivado por el alto consumo energético. Sin embargo, elimi-

nando previamente el contenido de materia orgánica, el inconveniente anterior se puede minimizar.

En el **capítulo 13** se presenta un estudio de intensificación del proceso Fenton o CWPO mediante microondas aplicado a un efluente real que contiene taladrinas. Los experimentos se realizaron de forma discontinua con una concentración de catalizador (grafito) entre 5 y 15 g/L,  $H_2O_2$  entre 0 y 30 g/L, y una velocidad de agitación de 400 rpm. Se estudió la influencia del pH inicial de la taladrina trabajando a pH 3 y 9. Los autores han observado que, pese al ensuciamiento del catalizador, el proceso de intensificación consigue en tan solo 10 min la completa ruptura de la emulsión, y eliminaciones de materia orgánica superiores al 80% permitiendo obtener efluentes biodegradables ( $DBO_5/DQO$ : 0,93).

En el **capítulo 14** se muestra la optimización de las condiciones de operación de un proceso biológico de fangos activos combinado con un proceso de oxidación catalítica con peróxido de hidrógeno empleando un catalizador de magnetita sobre nanotubos de carbono. La integración de ambos procesos ha permitido eliminar el 98% del carbono orgánico total (COT) de un agua residual de origen farmacéutica de elevada carga de COT ( $2700 \text{ mgL}^{-1}$ ).

En el **capítulo 15** se realiza una revisión de catalizadores heterogéneos electroFenton centrándose en óxidos mixtos de tipo perovskita para la eliminación de tintes y microcontaminantes emergentes, estos últimos incluidos en la última lista de vigilancia de la Unión Europea (Decisión de ejecución (UE) 2020/1161). También se hace un breve repaso de los diferentes tipos de reactores electroFenton que se han desarrollado hasta la fecha, destacando los principales avances logrados en cuanto tipos de electrodos y sistemas diseñados para optimizar la aireación y por tanto favorecer la producción de peróxido de hidrógeno durante el proceso.

En el **capítulo 16** se presenta la aplicabilidad del proceso de oxidación húmeda con aire como pretratamiento de un agua residual real de cáusticos gastados de refinería. Los autores han

obtenido reducciones superiores al 80% a 200°C de temperatura, de los contaminantes (sulfuros y aminas) presentes en la matriz real. Los compuestos presentes en el agua se eliminan y se transforman en otros compuestos más biodegradables. El equilibrio entre el aumento en la biodegradabilidad, y las condiciones de operación requeridas, determinan la viabilidad técnico-económica de la implantación industrial de esta tecnología.

En el **capítulo 17** se ha estudiado la degradación de naproxeno como compuesto farmacéutico de la familia de los antiinflamatorios no esteroideos en una matriz de agua pura y de un agua residual de origen hospitalario fortificada con dicho compuesto, mediante un proceso CWAO. Se ha empleado un catalizador de nanoesferas de carbono, donde se han soportado metales nobles, rutenio y platino. La oxidación húmeda catalítica permite la degradación completa del contaminante en 90 minutos a 130°C, 20 bar, 0,75 g/L de catalizador en la matriz de agua pura. Los catalizadores de Ru y Pt mostraron una alta estabilidad tras 4 ciclos consecutivos de reacción. En el caso del agua residual de hospital disminuyó la capacidad de eliminación de naproxeno (82 y 61% con los catalizador de Ru y Pt, respectivamente).

En el **capítulo 18** se muestran los resultados del proceso de oxidación húmeda de varios contaminantes, contaminantes emergentes (sulfametoxazol y diclofenaco), microplásticos (polietileno) y compuestos de bajo peso molecular (ácido acético, acetona, etanol, glucosa y sacarosa). Los autores han observado una mayor efectividad del proceso de oxidación de los compuestos con mayor peso molecular frente a los de cadena corta, alcanzando degradaciones de carbono total muy elevadas para la glucosa, sacarosa, polietileno, sulfametoxazol y diclofenaco (77%, 72%, 92 %, 51 %, 64 % respectivamente), a un tiempo de residencia de 230 segundos. Los resultados obtenidos con respecto a los contaminantes emergentes, permiten determinar que su eliminación ha dado lugar a compuestos intermedios de oxidación.

En el **capítulo 19** se muestra la viabilidad del proceso de hidrodehalogenación catalítica para la eliminación de una amplia variedad de microcontaminantes organohalogenados tales

como fármacos, pesticidas, productos de higiene personal y los principales subproductos de la desinfección del agua potable, logrando alcanzar altas tasas de eliminación y efluentes no tóxicos. La versatilidad del sistema se ha demostrado en distintas matrices acuosas reales como aguas superficiales, aguas minerales y agua de grifo. Se ha empleado un reactor catalítico de membrana, basado en una estructura de alúmina con nanopartículas de Pd en su superficie. El catalizador ha mostrado una notable estabilidad a lo largo de más de 300 h de reacción.

# APLICACIÓN DE LA DINÁMICA DE FLUIDOS COMPUTACIONAL AL DESARROLLO Y FABRICACIÓN DE SISTEMAS CATALÍTICOS 3D PARA MEJORAR EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

## 1. INTRODUCCIÓN

La simulación CFD (del inglés, Computational Fluid Dynamics) se ha convertido en un herramienta informática muy importante, en la industria y en el campo de la investigación científica, para comprender y analizar de forma detallada el funcionamiento de diversos sistemas ingenieriles, ahorrando en tiempo y recursos. Se trata de una herramienta de cálculo computacional que permite la simulación numérica, de hasta tres dimensiones (3D) en estado estacionario o transitorio de flujo de fluidos, transmisión de calor, transporte de materia y reacción química, entre otros. Permite, así, predecir los campos de velocidad y presión, además de los perfiles de temperatura y concentración de especies en sistemas físicos con o sin transformaciones químicas [1].

Los estudios en los que se ha trabajado con simuladores CFD en el ámbito de la Ingeniería Química (el 20

## ÍNDICE

### 1. INTRODUCCIÓN

### 2. MÉTODO

- 2.1 Estudio experimental del proceso CWPO
- 2.2 Diseño digital de monolitos con diferente morfología
- 2.3 Dinámica de fluidos computacional

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- 3.1 Modelado del sistema catalítico
- 3.2 Prototipado del sistema catalítico

### 4. CONCLUSIONES

### 5. REFERENCIAS

## AUTORES

Asunción Quintanilla Gómez  
Enrique Madurga Borges  
Francesca García Missana  
Pablo López Jiménez  
Rubén Santiago Lorenzo  
Manuel Belmonte Cabanillas  
José A. Casas de Pedro

### Grupo de Procesos y Sistemas de Ingeniería Ambiental.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID, CIUDAD UNIVERSITARIA DE CANTOBLANCO, MADRID (ESPAÑA).

% del total de los trabajos en 2020) [2] abarcan numerosas aplicaciones como el modelado y escalado de equipos para tratamiento de aguas, optimización del diseño de sistemas para purificación de corrientes gaseosas, modelado cinético de procesos biotecnológicos, producción de combustibles con procesos más eficientes y menos contaminantes, prototipado de reactores fotocatalíticos, análisis de sensibilidad en el diseño de módulos de membranas, captura eficiente de CO<sub>2</sub> o intensificación de procesos, entre otras [3].

Existen numerosos softwares comerciales de computación fluidodinámica, entre ellos destaca V 5.5. Este programa emplea el método numérico de los elementos finitos para la simulación de problemas científicos y de ingeniería y la resolución de ecuaciones diferenciales en 2D o 3D. Consta de cuatro bloques principales en función del ámbito de aplicación para el que se quiera utilizar el simulador: Dinámica de Fluidos y Transmisión de Calor, Electromagnetismo, Acústica y Mecánica Estructural y Reacción Química [4]. Cada bloque a su vez está formado por módulos que contienen una serie de *físicas* (ecuaciones matemáticas) predefinidas que describen los distintos fenómenos que se quieran analizar. Además, no solo permite resolver las ecuaciones de manera aislada sino también acoplada. Esta última opción se conoce como *multifísica* y permite analizar la influencia que tienen unos fenómenos sobre otros (por ejemplo, flujo de fluidos, transmisión de calor, transporte de materia y reacción química), cuando se producen de forma simultánea, como así ocurre en un reactor químico. Asimismo, posee una interfaz gráfica muy intuitiva y fácilmente manejable. Todo ello hace que este software posea un gran potencial puesto que no es necesario tener conocimientos muy avanzados de análisis numérico para poder construir y resolver modelos matemáticos que definan sistemas complejos.

El trabajo que aquí se presenta es un ejemplo de cómo la simulación CFD impulsa el desarrollo y la fabricación de un nuevo sistema catalítico aplicado al tratamiento de aguas residuales industriales. El objetivo final es obtener un prototipo de reactor catalítico que pueda fabricarse mediante técnicas de fabricación aditiva o impresión 3D. Para abordar este trabajo, primero se van a analizar y comprender los fenómenos fisicoquímicos que tie-



nen lugar en el interior del reactor (en concreto, la fluidodinámica, el transporte de materia y la reacción química), lo que permitirá modelar el reactor catalítico. Se trata de un reactor/catalizador monolítico de Fe/SiC que ha sido empleado con éxito en procesos de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno, conocido como procesos CWPO (del inglés, Catalytic Wet Peroxide Oxidation) para el tratamiento de aguas residuales fenólicas [5]. En segundo lugar, y gracias al modelo matemático obtenido, se estudiará el efecto que el diseño de los monolitos (geometría del canal, dimensiones de canal, espesor de pared, área interfacial, patrón interno de las interconexiones de los canales) tienen sobre dichos fenómenos, y por ende sobre el funcionamiento del reactor. Con las conclusiones obtenidas se propondrá un prototipo de reactor que asegure la máxima eficacia del proceso de oxidación.

El sistema catalítico inicial estudiado consiste en estructuras monolíticas tipo “panel de abeja” de 0,52 wt.% Fe/SiC fabricadas por la técnica de impresión 3D conocida como Robocasting. Estas estructuras tienen sección circular ( $D \sim 13,5$  mm;  $H \sim 1,3$  mm), y están constituidas por celdas de geometría cuadrada (diámetro de celda,  $D_{\text{celda}} = 1,2$  mm) y canales paralelos interconectados (espesor de pared,  $\delta_{\text{pared}} = 0,26$  mm). Estas interconexiones son posibles gracias al Robocasting, y es de esperar que permitan el paso del fluido de un canal a otro generando cierta turbulencia en el interior del monolito, lo que puede ser beneficioso ya que mejora el contacto entre los reactantes presentes en fase acuosa y el catalizador sólido. En la **Figura 1** se muestra una fo-



■ **Figura 1.** Fotografías de los monolitos de geometría de canal rectangular: (a) comparación de su tamaño con un moneda de 10 céntimos de euro; (b) micrografía en un microscopio FESEM de la sección transversal del monolito.

tografía de dichas estructuras. Se trata de un sistema catalítico novedoso y muy eficiente en los procesos CWPO.

Como se ha publicado en un trabajo previo [5], estos reactores permiten la eliminación completa de fenol y una conversión de 70 % de carbono orgánico total (TOC) a temperatura (T)= 85 °C, tiempo espacial ( $\tau$ )= 378 g<sub>CAT</sub> h L<sup>-1</sup> y con la dosis estequiométrica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> correspondiente a 1000 ppm de fenol. Además, son catalizadores fabricados de forma sostenible ya que la tinta catalítica imprimible es de base acuosa y el empleo de Robocasting minimiza la generación de residuos durante su fabricación [6]. Sin embargo, la característica que les hace idóneos para su empleo en procesos CWPO es su estabilidad. Los monolitos Fe/SiC presentan un actividad constante durante largas horas de uso en las condiciones de operación típicamente “agresivas” del proceso CWPO. Estas condiciones son debidas al pH ácido del medio de reacción (en torno a 3, por la formación de ácidos carboxílicos como subproductos de la reacción), la temperatura de reacción (generalmente inferiores a 100 °C) y las condiciones oxidantes del medio como consecuencia de las especies radicalarias formadas sobre la superficie del catalizador, los radicales hidroxilo (HO·) e hidroperóxido (HOO·) procedentes de la descomposición radicalaria del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Estas especies son las responsables de la oxidación de la materia orgánica, fenol e intermedios de reacción, en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.

Pocos estudios abordan el funcionamiento de sistemas bifásicos líquido-sólido en reactores estructurados [7] como es el caso de los procesos CWPO, o de monolitos de canales interconectados [8], lo que hace que el estudio que aquí se presenta sea un trabajo muy novedoso en su línea.

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1. Estudio experimental del proceso CWPO

Los resultados experimentales que se emplearán para la validación del modelado y simulación del reactor en V 5.5 se obtuvieron en el reactor de flujo ascendente constituido por un

tubo de vidrio con camisa calefactora en el que se apilaron 9 unidades de monolito 0,5 wt% Fe/SiC (diámetro de lecho:  $D_R \approx 13$  mm, altura de lecho:  $H_R \approx 40,5$  mm, masa de catalizador:  $W_{CAT} = 2,83$  g). Se trabajó en un amplio intervalo de condiciones de operación: concentraciones iniciales de fenol ( $C_{fenol,0} = 500-1500$  mg/L), concentraciones de peróxido de hidrógeno ( $C_{H_2O_2,0}$ ) en cantidad estequiométrica, caudales de alimentación ( $Q_L = 0,125 - 2$  mL/min) y temperaturas ( $T = 65, 75$  y  $85$  °C). Asumiendo un flujo pistón y condiciones isoterma a lo largo del canal, se obtuvieron las ecuaciones de velocidad de desaparición de fenol y  $H_2O_2$  (11.1 y 11.2, respectivamente) que resultaron ser ecuaciones tipo potencial y de primer orden respecto a la concentración de cada reactante.

$$(-r_{fenol}) \left[ \frac{mg_{fenol}}{g_{cat} \cdot h} \right] = 1,05 \cdot 10^4 \cdot \exp\left(-\frac{4885}{T}\right) \cdot C_{fenol} \quad [\text{Ec. 11.1}]$$

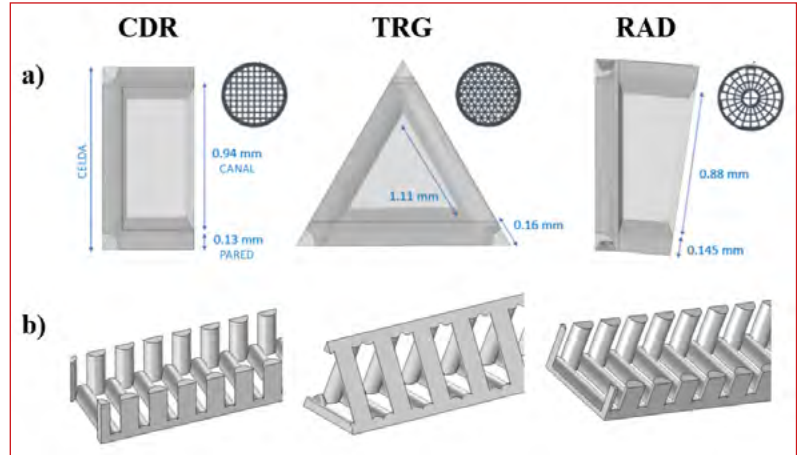
$$(-r_{H_2O_2}) \left[ \frac{mg_{H_2O_2}}{g_{cat} \cdot h} \right] = 1,83 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(-\frac{6263}{T}\right) \cdot C_{H_2O_2} \quad [\text{Ec. 11.2}]$$

donde T está expresada en K,  $C_{fenol}$  y  $C_{H_2O_2}$  en mg/L.

## 2.2. Diseño digital de monolitos con diferente morfología

Además de los monolitos con geometría de canal cuadrada e interconexiones enfrentadas (*monolito CDR*) empleados en el estudio experimental (**Figura 1**), se han diseñado digitalmente otras dos morfologías de las mismas dimensiones ( $D_R \approx 13$  mm,  $H_R \approx 40,5$  mm): monolitos de canal triangular e interconexiones dispuestas al tresbolillo (*monolito TRG*) y monolitos de canales radiales e interconexiones enfrentadas (*monolito RAD*). La **Figura 2** muestra las secciones transversales y longitudinales de las tres estructuras dibujadas en V 5.5. En el caso de los canales CDR y RAD, únicamente se dibujó la mitad del canal (ya que poseen un plano de simetría longitudinal) con el fin de disminuir los requerimientos computacionales y ahorrar en tiempo de cálculo. Sin embargo, en el caso de la geometría TRG, se trabajó con el canal entero para estudiar mejor la fluidodinámica en el interior

del canal. Las interconexiones, que son los huecos que conectan canales adyacentes, tienen las mismas dimensiones (altura y anchura) que la pared del monolito.



■ **Figura 2.** Diseño y dimensiones de los monolitos estudiados (a) sección transversal, (b) sección longitudinal. CDR: geometría de canal cuadrada; TRG: triangular; RAD: radial.

Los parámetros geométricos característicos de cada una de las geometrías se muestran en la **Tabla 1**. Como se observa, la densidad de celda es muy diferente: 71 celdas/cm<sup>2</sup> para la geometría TRG, muy superior a la de las geometrías CDR y RAD (48-49 celdas/cm<sup>2</sup>), y también varía el espesor de pared. Esto es debido al diámetro de celda elegido y la condición de mantener constante el  $D_r$ .

## 2.3. Dinámica de Fluidos Computacional

### 2.3.1> Consideraciones iniciales

Previo a la configuración del modelo, se tuvieron en cuenta las siguientes consideraciones, que ayudaron a simplificar las simulaciones, facilitando su convergencia y ahorrando tiempo de cálculo computacional:

- Propiedades de las fases: las propiedades físicas del fluido corresponden con las del agua debido a las ba-

jas concentraciones de fenol y  $H_2O_2$  empleadas. Se asume que el material de la pared del monolito (SiC) es isotrópico.

- Fluidodinámica: el flujo entra unidireccionalmente; debido a las dimensiones milimétricas de los canales y los bajos caudales empleados ( $Q_L = 0,125-2$  mL/min), los valores del número de Reynolds son, en todos los casos, inferiores a la unidad, por lo que se puede considerar un régimen de flujo laminar tipo flujo deslizante.

**Tabla 1.** Parámetros geométricos de los monolitos 3D estudiados

PARÁMETROS GEOMÉTRICOS		CDR	TRG	RAD
Espesor pared	$\delta_{\text{pared}}$ (mm)	0,260	0,317	0,289
Diámetro canal	$d_{\text{canal}}$ (mm)	0,94	1,11	0,88
Diámetro celda	$d_{\text{celda}}$ (mm)	1,20	1,43	1,17
Volumen canal	$V_{\text{canal}}$ (mm <sup>3</sup> )	46,00	26,48	36,03
Densidad de celda	$n$ (celdas/cm <sup>2</sup> )	49	71	48
Area interfacial canal	$a_{\text{v canal}}$ (mm <sup>-1</sup> )	3,0	3,0	2,12

- Transporte de calor: la reacción de oxidación de fenol es exotérmica pero debido a las bajas concentraciones de fenol empleadas, la temperatura de reacción no aumenta significativamente ( $\Delta T_{\text{máx}} < 2$  °C), por lo que se puede considerar que el proceso tiene lugar en régimen isoterma. Por tanto, no se ha considerado el fenómeno de transmisión de calor para simplificar las simulaciones.
- Transporte de materia: ocurre en el canal y en la pared de los monolitos. El transporte de reactantes dentro de la pared ocurre por la difusividad efectiva de éstos en los poros, modelado pseudohomogéneo (porosidad,  $\epsilon_p = 0,13$ ; tortuosidad,  $\tau = 1,2$ ; densidad de pared,  $r_{\text{pared}} = 1800$  g/L).

### 2.3.2> Selección de las físicas: construcción del modelo matemático

El modelo del sistema catalítico se constituyó con las *físicas* incluidas en el módulo Dinámica de Fluidos Computacional de V 5.5. La **Tabla 2** resume las *físicas* seleccionadas y sus ecuaciones de conservación correspondientes, que constituirán finalmente el modelo, así como el dominio espacial en el que se resuelven (canal abierto o pared del monolito). La ecuación 11.3 corresponde a la ecuación de Navier-Stokes, donde  $F$  (el vector fuerza volumétrica) es nulo por tratarse de un flujo deslizante. La ecuación 11.4 es la ecuación de continuidad para flujos incompresibles, ambas se integran dentro de la física de *Flujo de Fluidos* que describe el *Flujo Deslizante* en el interior de los canales, y permiten el cálculo de los perfiles de presión y de velocidad en dicho dominio. Las ecuaciones 11.5 y 11.6 corresponden a la *física de Transporte de Especies Diluidas*. La primera describe el transporte de los reactantes en el canal, mediante un fenómeno de convección (debido a la velocidad del fluido) y difusión molecular. La segunda describe la variación de concentración en la pared del canal debido al transporte en el interior de los poros de la pared (difusión efectiva) y a la reacción química (ecuaciones 11.1 y 11.2). En este último dominio se considera que todo lo que entra por difusión efectiva reacciona en el poro, tal y como se muestra en la Ecuación 11.6. A partir de estas ecuaciones, es posible obtener los perfiles de concentración de fenol y  $H_2O_2$ .

Las ecuaciones se resolvieron de forma simultánea, por estar acopladas ambas *físicas*, la de *Flujo de Fluidos* y *Transporte de Especies Diluidas*, y en régimen estacionario. Se decidió la discretización espacial del canal (mallado en 3D) en  $1,5 \cdot 10^6$  elementos tetraédricos, tras realizar un análisis de sensibilidad en el rango entre  $5,05 \cdot 10^5$  y  $3,2 \cdot 10^6$  para llegar a un compromiso entre tiempo de cálculo y exactitud de los resultados

Finalmente, con el objetivo de conocer el efecto de las interconexiones en el flujo en el interior del monolito se estudió la trayectoria de las moléculas en el interior del canal, y para ello se

realizó un estudio temporal empleando el módulo *Rastreo de Partículas*. En concreto, el *Rastreo de Partículas* se configuró con la liberación de 50 partículas, cada 20 s, de densidad similar a la molecula de fenol (1,07 g/cm<sup>3</sup>) y tamaño adecuado para que fuesen apreciables en la animación 3D.

**Tabla 2.** Ecuaciones que constituyen el modelo matemático de un monolito 3D

Fenómeno / Física	Dominio	Ecuación	
Flujo de Fluidos <i>Flujo Deslizante</i>	Canal	$0 = \nabla \cdot [-p\mathbf{I} + \mu(\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T)] + F$	[Ec. 11.3]
		$\nabla \cdot (\rho\mathbf{u}) = 0$	[Ec. 11.4]
Transferencia de Materia y Reacción Química	Canal	$\nabla \cdot (-D_i \nabla c_i) + \mathbf{u} \cdot \nabla c_i = N_i$ convección + difusión externa	[Ec. 11.5]
<i>Transporte de Especies Diluidas</i>	Pared catalítica	$\nabla \cdot (-D_i \nabla c_i) = R_i$ difusión efectiva interna + reacción química	[Ec. 11.6]

p: presión (Pa); I: matriz identidad; u: vector velocidad (m/s);  $\mu$ : viscosidad del fluido (Pa·s); F: vector fuerza volumétrica;  $\rho$ : densidad del fluido (kg/m<sup>3</sup>);  $\mathbf{u}$ : vector velocidad (m/s); D<sub>i</sub>: difusividad molecular del reactante i (m<sup>2</sup>/s); c<sub>i</sub>: concentración de i (mol/m<sup>3</sup>); N<sub>i</sub>: flujo molar de i (mol/(m<sup>2</sup>·s)); D<sub>i</sub>, e: difusividad efectiva de i (m<sup>2</sup>/s); R<sub>i</sub>: velocidad de reacción (mol/m<sup>3</sup>·s), Eq. 1 y 2.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

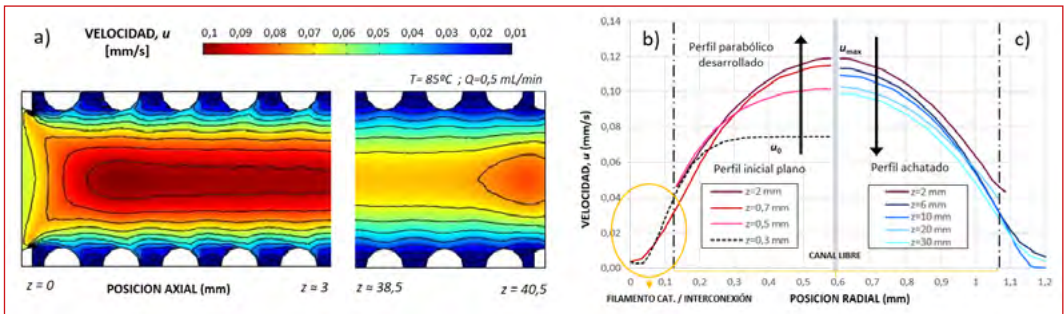
### 3.1. Modelado del sistema catalítico

#### 3.1.1> Simulación fluidodinámica

En la **Figura 3** se muestran los perfiles de velocidad en la sección longitudinal (**Figura 3a**) y radial (**Figura 3b y c**) del monolito CDR. Se observa el desarrollo del perfil parabólico de velocidad a la entrada del canal, así como la formación de la capa límite que se mantiene a lo largo del mismo (mostrado por las líneas de iso-velocidad de color negro en la **Figura 3a**). El color rojo intenso en el centro del canal corresponde con el máximo de velocidad del agua, y el azul oscuro en las paredes e interconexiones con el mínimo (cercano a 0). Esto indica que el fluido se encuentra estancado en las interconexiones y que no hay circulación de un canal a otro, y explica, además, la existencia de perfil parabólico radial de la velocidad (**Figura 3b y c**). Estos resultados fueron confirmados realizando un *Rastreo de Partículas*, donde se observa cómo algunas de las moléculas

las se estancan en las interconexiones momentáneamente y a los pocos segundos se reincorporan al flujo convectivo del canal, lo que favorece el tiempo de contacto entre los reactantes y el catalizador.

A medida que el agua avanza por el canal, la velocidad disminuye (el color rojo se torna naranja/amarillo, en la **Figura 3a**) y el perfil parabólico de velocidad se atenúa progresivamente (**Figura 3c**). La disminución de la velocidad se debe al rozamiento del agua con las paredes del canal. Como consecuencia también se observa una cierta pérdida de carga del fluido a lo largo del canal (en torno a 0,13 atm a un caudal de 2 mL/min y temperatura 85 °C, resultados de la simulación no mostrados).



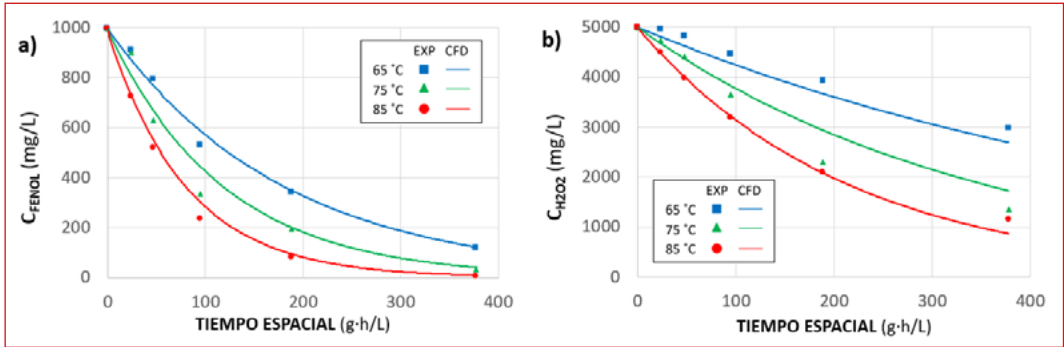
■ **Figura 3.** Perfil de velocidad en el canal de monolito CDR: a) sección longitudinal (z= 0 a 40,5 mm); b) sección transversal a la entrada del monolito (z= 0 a 2 mm); c) sección transversal una vez desarrollado el flujo (z= 2 a 30 mm).

### 3.1.2> Simulación multifísica con reacción química

La resolución simultánea del sistema de ecuaciones propuesto y que constituyen el modelo, Ecuaciones 11.1-11.6, gracias al acoplamiento de la física Flujo Deslizante y Transporte de Especies Diluidas, permitió obtener el perfil de concentración de fenol y  $H_2O_2$  en el canal y en el interior de la pared en las direcciones axial y radial. La **Figura 4** muestra los perfiles temporales de concentración de ambos reactantes a la salida del canal obtenidos experimentalmente [5] y los calculados mediante CFD a las mismas condiciones de operación. Como se observa, los valores simulados por CFD reproducen bien

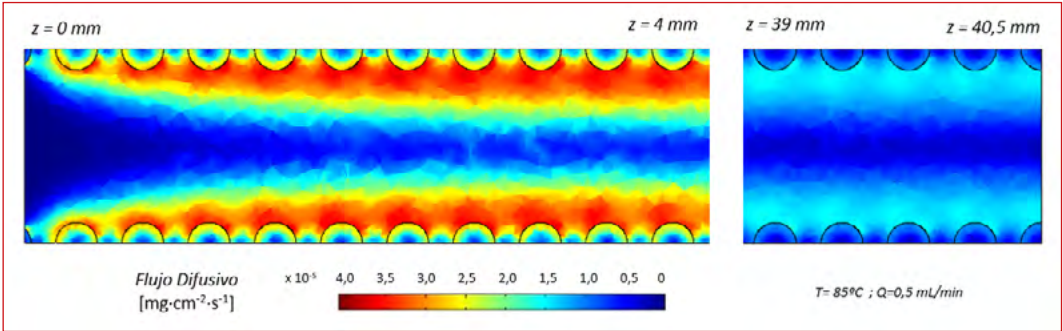


los valores experimentales, lo que indica que el modelo propuesto para el reactor monolítico Fe/SiC en el tratamiento de aguas fenólicas mediante CWPO es válido.



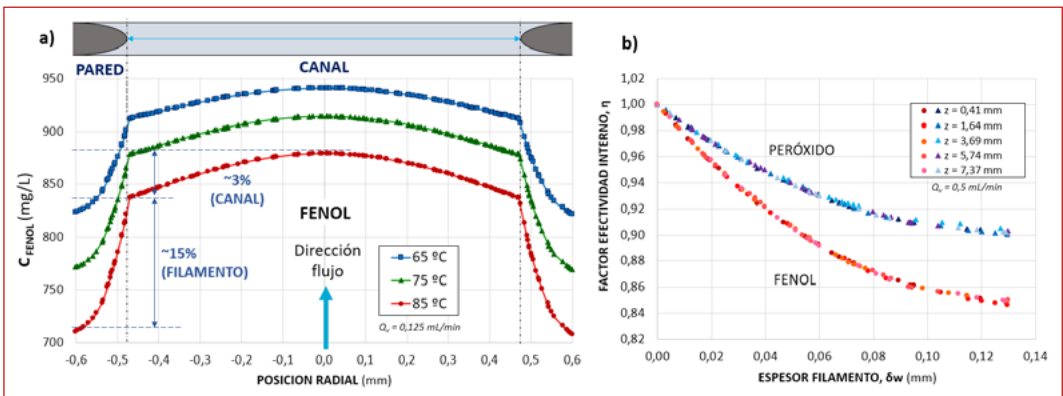
■ **Figura 4.** Perfiles temporales de concentración de fenol (a) y  $H_2O_2$  (b) a la salida del monolito CDR. Valores obtenidos mediante CFD vs valores experimentales.

Un análisis detallado del flujo y concentración de los reactantes en el canal abierto y en la pared del monolito, muestra que el flujo convectivo predomina en el centro del canal, mientras que el flujo difusivo de fenol y  $H_2O_2$  predomina en las proximidades de las paredes e interconexiones y éste va disminuyendo conforme se consumen los reactantes a lo largo del canal (**Figura 5**). Ambos fenómenos dan lugar a un perfil de concentración de fenol y  $H_2O_2$  que puede considerarse plano a todas las temperaturas de reacción empleadas, ya que la diferencia de concentración de fenol en el centro del canal y en la superficie es solo de un 3 % (**Figura 6a**). Se obtiene la misma diferencia en el  $H_2O_2$ . Estos resultados confirman que el transporte de materia en el canal abierto del monolito CDR se puede describir de acuerdo a un flujo pistón y, por tanto, no existe influencia de la interfase agua-pared (o fluido-sólido) en dicho transporte. En definitiva, se puede concluir que el transporte de materia externo no limita el proceso CWPO. Sin embargo, se observa lo contrario en el interior de la pared del monolito CDR, donde existe una notable caída de la concentración de fenol (**Figura 7a**) y la diferencia llega hasta el 15 %, debido a la ocurrencia de dos fenómenos acoplados, el transporte interno de reactantes y la reacción química en los poros (Ecuación 11.6).



■ **Figura 5.** Perfiles de flujo difusivo de fenol en el canal abierto y en la pared a  $Q_L = 0,5 \text{ mL/min}$  y  $T = 85 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Los valores del factor de efectividad ( $\eta$ ), calculado como el cociente entre la concentración de reactante en el interior de la pared ( $\delta_{\text{pared}}$  desde 0 a 0,26 mm) y la concentración en superficie, muestra valores inferiores a 0,95 a determinadas condiciones de operación, como se observa en la **Figura 6b**. En concreto, en el peor escenario ( $85 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $\delta_{\text{pared}} = 0,26 \text{ mm}$ ), los valores son:  $\eta = 0,85$  para el fenol y  $\eta = 0,90$  para el  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Estos resultados indican que el transporte de materia interno es la etapa controlante del proceso CWPO en el tratamiento de aguas residuales fenólicas. Sin embargo, cuando se analiza el efecto del espesor de pared del monolito CDR en el grado de oxidación alcanzado en el proceso, se obtiene que aunque a mayor espesor la limitación interna es mayor, también aumenta la conversión a la salida. Por tan-



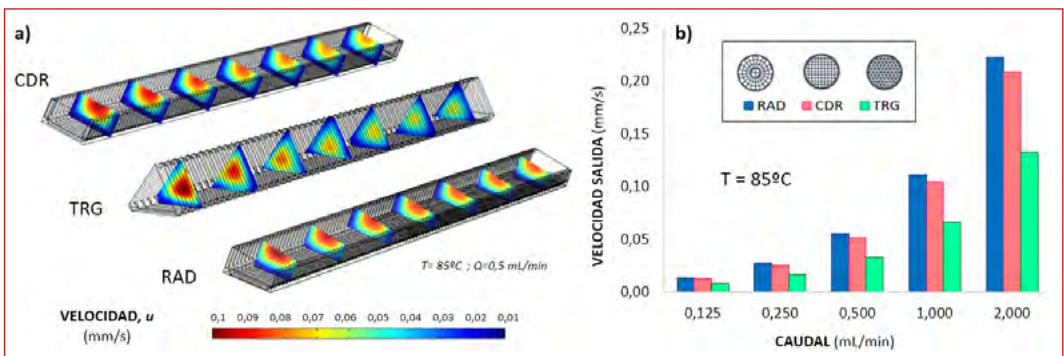
■ **Figura 6.** a) Perfil radial de concentración de fenol en el canal monolito CDR a distintas temperaturas de reacción y  $z < 3 \text{ mm}$  cercana a la entrada del reactor; b) perfil del factor de efectividad interno del fenol y peróxido en la pared a distintas longitudes de canal ( $z$ ) del monolito CDR.

to, controlando el espesor de pared es posible llegar a un compromiso entre la limitación por difusión interna y el aumento de conversión global. Un valor de espesor de pared adecuado para el proceso CWPO estaría en torno a 0,28-0,31 mm.

### 3.2. Prototipado del sistema catalítico

Se han considerado dos monolitos de morfologías diferentes al CDR y con un espesor mayor (en el intervalo óptimo estimado): el monolito TRG (de celda triangular e interconexiones dispuestas al tresbolillo) y RAD (de celda radial e interconexiones enfrentadas). Sus propiedades físicas se describieron en la **Tabla 1**. Estas morfologías han sido propuestas con el fin de modificar la fluidodinámica en el interior de los canales y aprovechar el mayor tiempo de contacto que se observó que propiciaba la presencia de las interconexiones en los monolitos CDR.

Los resultados obtenidos en la simulación fluidodinámica de las tres morfologías en términos de perfil 3D de velocidad se muestran en la **Figura 7a**. Como se observa, se mantiene un perfil parabólico de la velocidad, sin embargo, en el monolito TRG el fluido no sigue una trayectoria recta, sino que oscila y avanza chocando con las paredes del canal, de manera que el máximo de velocidad no se encuentra siempre en el centro del canal como en los monolitos CDR y RAD. Mediante el Rastreo de Partículas es posible vi-

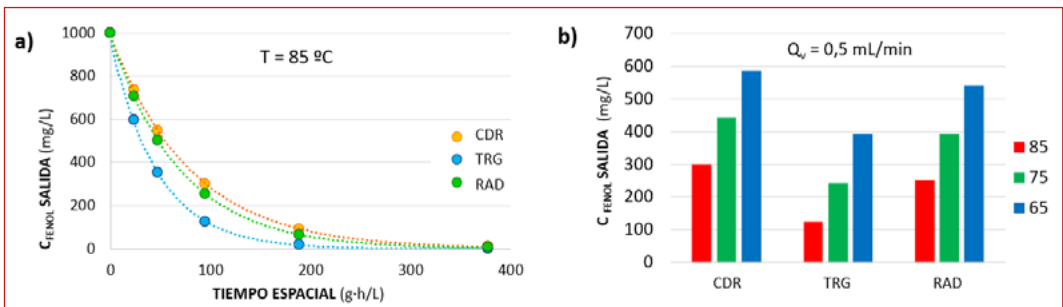


■ **Figura 7.** Influencia de la morfología de monolito (CDR, TRG y RAD) en la fluidodinámica: a) perfiles de velocidad 2D a lo largo del canal; b) velocidad media a la salida del canal en función del caudal de operación a T = 85 °C.

sualizar cómo las partículas de fluido de mayor velocidad chocan con las paredes del canal y se produce el paso de algunas moléculas de un canal a otro (por ejemplo, 30 % de las moléculas que entran pasan a canales adyacentes a  $Q_L = 2 \text{ mL/min}$ ). Este fenómeno sólo se observa en el monolito TRG, y es consecuencia del patrón interno de los canales paralelos interconectados. La existencia de interconexiones no enfrentadas, sino dispuestas al tresbolillo, hace que las moléculas de fluido al entrar choquen con las paredes, desvíen el fluido y mantengan un movimiento oscilatorio que además favorezca el paso de moléculas entre canales adyacentes.

Como consecuencia de este flujo oscilante en el interior del canal, la pérdida de presión por rozamiento es mayor en el monolito TRG, y el fluido circula a menor velocidad (entre 3 a 4 veces menor que en las otras dos geometrías, **Figura 7b**).

En la **Figura 8** se muestran los perfiles temporales de concentración de fenol a  $T = 85 \text{ °C}$  (**Figura 8a**) y los valores de concentración a la salida del sistema catalítico a las tres temperaturas de reacción y  $Q_L = 0,5 \text{ mL/min}$  o a  $\tau = 94,4 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h/L}$  (**Figura 8b**) calculados por CFD para las tres geometrías de canal. Es evidente que los monolitos TRG son más eficientes en el proceso CWPO ya que permiten una mayor eliminación de fenol en las mismas condiciones de operación, lo mismo ocurre con la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (datos no mostrados). De hecho, la conversión de fenol aumenta de un 50 %, en los monlitos CDR, a un 70 % en los TRG. Por el contrario, los monolitos RAD solo mejoran ligeramente los resultados obtenidos con CDR.



■ **Figura 8.** Influencia de la morfología de monolito (CDR, TRG y RAD) en el proceso CWPO: a) perfiles temporales de concentración a  $T = 85 \text{ °C}$ ; b) influencia de la temperatura de reacción a  $\tau = 94,4 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h/L}$

Esta actividad catalítica no parece estar relacionada con la superficie específica de los canales similar en los monolitos CDR y TRG ( $3,0 \text{ mm}^{-1}$ ) y ligeramente superior en el RAD ( $0,12 \text{ mm}^{-1}$ ), como muestra la **Tabla 1**. Por tanto, los mejores resultados obtenidos en el sistema catalítico TRG se pueden atribuir exclusivamente a dos factores: el flujo en el interior del canal, responsable de que el tiempo de contacto entre los reactantes y las paredes de catalizador sea mayor, y el mayor espesor de pared, que hace que la reacción química tenga lugar durante más tiempo.

## 4. CONCLUSIONES

Este trabajo muestra cómo la simulación CFD impulsa el desarrollo y la fabricación sostenible de un nuevo sistema catalítico aplicado al tratamiento de aguas residuales industriales. El modelado de monolitos tipo “panel de abeja” de  $0,5 \text{ wt\%Fe/SiC}$  mediante V 5.5, aplicado al tratamiento de aguas fenólicas mediante procesos CWPO, permite estudiar de forma acoplada los fenómenos de flujo de fluidos (flujo deslizante) y transporte de reactantes (por convección, difusión molecular en el canal y difusión efectiva en los poros), así como la reacción química, que ocurren de forma simultánea en el sistema catalítico.

El diseño de un sistema catalítico que permita un mayor tiempo de contacto del agua con el catalizador, por ejemplo, mediante un mayor espesor de pared y, en particular, mediante un diseño que permita cierta turbulencia del agua en el interior del monolito de manera que se favorezca el paso de éste de una canal a otro a través de las interconexiones, es beneficioso para el tratamiento. De esta manera, se prototipa un monolito 3D Fe/SiC de canales triangulares e interconexiones no enfrentadas (sino dispuestas al tresbolillo) con  $71 \text{ celdas/cm}^2$  y espesor de pared de  $0,32 \text{ mm}$  como el sistema catalítico más eficiente ya que permite una conversión total de fenol a  $85 \text{ °C}$  a tiempos espaciales muy bajos,  $189 \text{ g}_{\text{CAT}} \text{ h/L}$ , cuando se trata aguas fenólicas que contienen  $1.000 \text{ ppm}$  de fenol con la cantidad estequiométrica de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## 5. REFERENCIAS

1. Tu, J.; Guan Heng, Y. y Chaoqun, L. *Computational Fluid Dynamics: A Practical Approach*. Third Edition. United Kingdom: Butterworth-Heinemann, 2018. ISBN: 978-0081011270.
2. Base de datos Isi Web of knowledge. Último acceso el 11 de enero de 2021.
3. Madurga Borges, Enrique. *Análisis y desarrollo de la simulación de reactores monolíticos de canales interconectados mediante dinámica de fluidos computacional*. Trabajo Fin de Máster. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2019.
4. Web oficial COMSOL Multiphysics ®: <https://www.comsol.com/products>, last visit January 2021.
5. Quintanilla, A; Casas, J. A.; Miranzo, M. I.; Osendi, M. y Belmonte, M. *3D-Printed Fe-doped silicon carbide monolithic catalysts for wet peroxide oxidation processes*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 235, 246-255. ISSN: 0926-3373.
6. Gebler, M.; Schoot Uiterkamp, J. M. y Visser, C. A global sustainability perspective on 3D printing technologies. *Energy Policy*. 74, 2014, 158-167. ISSN: 0301-4215.
7. Corbel, S; Becheikh, N.; Roques-Carmes, T.; Zahraa, O. Mass transfer measurements and modeling in a microchannel photocatalytic reactor. *Chemical Engineering Research and Design*, 2014, 92(4), 657-662, ISSN: 0263-8762.
8. Ferrizz, R. M.; Stuecker, J. N.; Cesarano, J; Miller, J. E. Monolithic Supports with Unique Geometries and Enhanced Mass Transfer. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005. 44(2), 302-308, ISSN: 1520-5045.

# PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA APLICADOS AL TRATAMIENTO DE LIXIVIADO DE VERTEDERO

## 1. INTRODUCCIÓN

La disposición de los residuos sólidos urbanos (RSU) en vertederos sanitarios constituye una de las alternativas de gestión más económicas. En España, de acuerdo con los datos aportados por el Instituto Nacional de Estadística, se recogieron 486 kg de residuos urbanos por habitante en el año 2018. Del total de residuos tratados, el 48% acabaron en los vertederos [1]. Lejos de tratarse de una solución, el envío de RSU a vertedero provoca numerosos problemas ambientales, siendo la generación de lixiviados uno de los más representativos, ya que, en ausencia de un sistema adecuado de recogida y gestión, terminan contaminando aguas superficiales o subterráneas.

Este efluente líquido se caracteriza por la presencia de altas concentraciones de compuestos orgánicos, metales pesados, nitrógeno amoniacal ( $\text{NH}_3\text{-N}$ ), cloruros, xenobióticos y microorganismos patógenos [2]. Su composición es muy heterogénea y depende de diversos factores, como por ejemplo del tipo de residuos depositados, las propiedades del suelo, las condiciones climáticas o la edad del vertedero, este último afectando negativamente a su biodegradabilidad.

Los lixiviados de vertederos se tratan habitualmente mediante técnicas convencionales utilizadas en la

## ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN
2. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA APLICADOS AL TRATAMIENTO DE LIXIVIADO DE VERTEDERO.
  - 2.1 Proceso Fenton / foto-Fenton
  - 2.2 Activación del persulfato
3. CONCLUSIONES
4. REFERENCIAS

## AUTORES

Jefferson E. Silveira  
Jaime Carbajo Olleros  
Alyson R. Ribeiro  
Alicia L. Garcia Costa  
Gema Pliego Rodríguez  
Juan A. Zazo Martínez  
Jose A. Casas de Pedro

**Grupo de Procesos y Sistemas de Ingeniería Ambiental.**  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID, CIUDAD UNIVERSITARIA DE CANTOBLANCO, MADRID (ESPAÑA).

depuración de aguas residuales, como los procesos de oxidación aerobia y anaerobia, adsorción, ultrafiltración, filtros biológicos, y otros procesos fisicoquímicos. No obstante, las eficiencias presentadas por estos procesos en la eliminación de carga orgánica, nitrógeno amoniacal y compuestos emergentes no cumplen, por lo general, los requisitos de calidad establecidos por la legislación ambiental. Así mismo, algunas de estas soluciones presentan inconvenientes como una gran complejidad operativa, la formación de lodos, son sensibles a la variación de caudal y carga orgánica y, en ocasiones, implican elevados costes de inversión y mantenimiento. Además, la naturaleza de este residuo secundario, caracterizado por altas concentraciones de  $\text{NH}_3\text{-N}$  y compuestos orgánicos refractarios, limita la efectividad de las tecnologías de oxidación biológica convencional [3].

En este contexto, los procesos de oxidación avanzada (POA) constituyen una atractiva alternativa a estos tratamientos debido a su gran capacidad para oxidar, parcial o totalmente, numerosos compuestos orgánicos no biodegradables. Estos procesos se basan en la generación *in situ* de radicales que se caracterizan por un elevado potencial de oxidación y muy baja selectividad [4].

Entre las ventajas de este tipo de procesos, cabe destacar que son capaces de eliminar contaminantes refractarios aumentando la biodegradabilidad del efluente, se minimiza la generación de lodos o corrientes residuales, presentan altas velocidades de mineralización de casi todos compuestos orgánicos, permiten hacer frente a fluctuaciones de cargas hidráulicas y orgánicas y son apropiados para pequeñas plantas de tratamiento [5]. Por el contrario, las principales desventajas de estas tecnologías, cuando no son optimizadas o no se emplean adecuadamente, son su elevado consumo energético, la posible formación de subproductos potencialmente tóxicos, la necesidad de emplear elevados tiempos de residencia y, en algunos casos, necesidad de una etapa de neutralización previa al vertido y el requerimiento de altas dosis de oxidantes. A pesar de estas limitaciones, la combinación de estos procesos con tratamientos convencionales o incluso con otros POA y la adaptación de cada



una de las técnicas a las características del lixiviado a tratar, ha dado lugar a una degradación adicional de la materia orgánica y a incrementos significativos de la biodegradabilidad de este tipo de efluentes. Como consecuencia, la combinación de procesos ha suscitado un interés creciente en el tratamiento de los lixiviados en los últimos años.

En este capítulo se aborda una revisión de la aplicación de distintos POA (persulfato - PS, fotoFenton - Ph-Fenton, electrooxidación) al tratamiento de lixiviados de vertedero, y se analiza la efectividad de éstos en la mineralización y en el incremento de la biodegradabilidad de los efluentes tratados.

## 2. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA APLICADOS AL TRATAMIENTO DE LIXIVIADO DE VERTEDERO

### 2.1. Proceso Fenton / foto-Fenton.

Como es bien conocido, el proceso Fenton se basa en la descomposición catalítica de peróxido de hidrógeno por parte del  $\text{Fe}^{2+}$  en medio ácido, para producir radicales hidroxilo ( $\text{HO}\cdot$ ) a través de la ecuación 1. El pH óptimo del proceso [4] se sitúa próximo a 3. Por su parte, el  $\text{Fe}^{2+}$  es regenerado por el peróxido de hidrógeno (ecuación 2), siendo la velocidad de la regeneración del  $\text{Fe}^{2+}$  varios órdenes de magnitud menor que la oxidación del hierro, por lo que esta es considerada la etapa limitante del proceso.

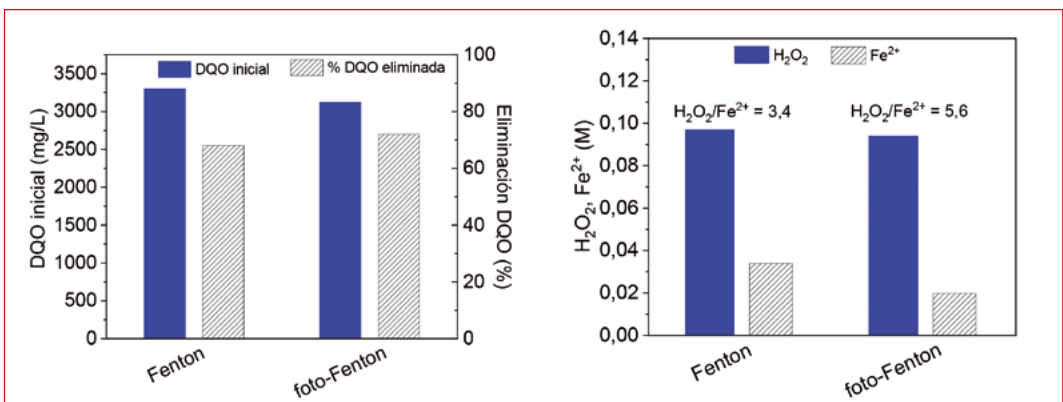


En este contexto, numerosos estudios de la bibliografía científica han abordado la aplicación de los procesos Fenton y analizado su efectividad en el tratamiento de los lixiviados de vertedero [6]. Estos procesos permiten oxidar buena parte de los compuestos recalcitrantes y tóxicos alcanzando eliminaciones

de la DQO de alrededor del 68,4 % (Figura 1) e incrementos de la biodegradabilidad hasta ratios  $DBO_5/DQO$  promedio de 0,4 en los efluentes tratados.

Desde el punto de vista de los parámetros operacionales, cabe destacar que el pH óptimo de operación se sitúa entre 2 y 4 en la mayor parte de los trabajos recogidos en la bibliografía [8], intervalo en el que la oxidación es favorecida al minimizarse la descomposición del  $H_2O_2$  a  $O_2$  y  $H_2O$  y al reducirse la precipitación del  $Fe^{3+}$  como  $Fe(OH)_3$  [4].

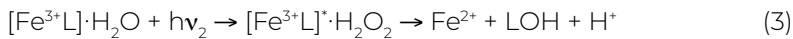
En el proceso Fenton, la cantidad de catalizador determina en gran medida la cinética de la reacción, mientras que la cantidad de  $H_2O_2$  afecta sustancialmente al grado de eliminación de la materia orgánica. No obstante, un exceso de estos reactivos tiende a favorecer las reacciones parásitas produciendo radicales de menor poder oxidante (p.ej.  $HO\cdot$ ) o intensifica las reacciones competitivas entre los radicales ya formados. A su vez, el empleo de elevadas dosis de  $Fe$  puede generar una excesiva formación de lodos incrementando los costes y la dificultad en la etapa de separación de los lodos del efluente tratado. Por todo ello, la optimización de las dosis de  $H_2O_2$  y  $Fe^{2+}$  empleadas es crítica para la eficiencia del proceso. De acuerdo con los trabajos experimentales que han estudiado esta optimización en el tratamiento de lixiviados de vertedero, las concentraciones más representativas se sitúan en 0,029 y 0,097 mol/L para el  $Fe^{2+}$



■ **Figura 1.** Porcentajes de eliminación de DQO alcanzados y dosis de  $Fe^{2+}$  y  $H_2O_2$  promedio empleadas en los tratamientos de lixiviados de vertedero en los procesos Fenton [6] y foto-Fenton [7].

y el  $\text{H}_2\text{O}_2$  respectivamente [6], siendo la relación molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  promedio utilizada en la bibliografía de 3,4 (**Figura 1**).

La velocidad de las reacciones Fenton puede ser sensiblemente incrementada mediante la irradiación con luz en longitudes de onda menores de 580 nm. Esta mejora es principalmente atribuible a la foto-reducción de los complejos  $\text{Fe}^{3+}$ -ligando, que se disocian en  $\text{Fe}^{2+}$  y el ligando oxidado a través del mecanismo transferencia de carga del metal al ligando (TCML):



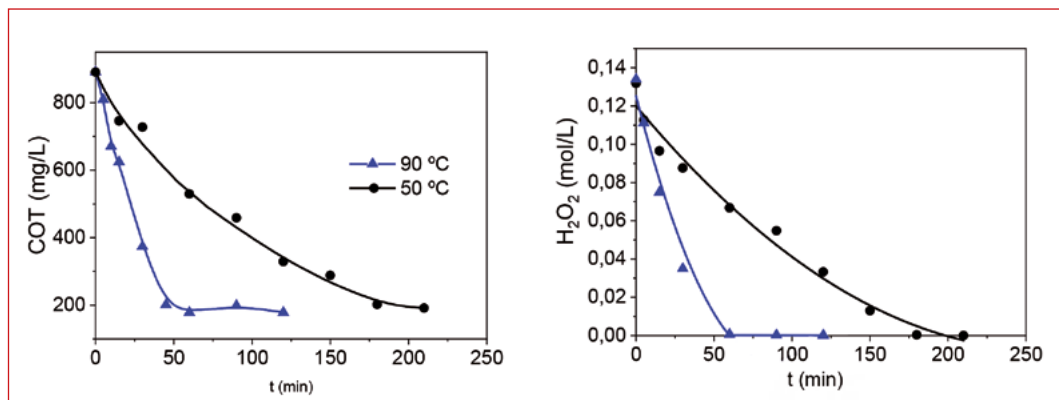
Como consecuencia, el  $\text{Fe}^{2+}$  es rápidamente foto-reducido y puede ser reoxidado por el peróxido de hidrógeno produciendo radicales hidroxilo adicionales (ecuación 1), completándose así el ciclo catalítico.

En este contexto, algunos trabajos han demostrado que la intensificación con radiación UV en los procesos foto-Fenton aplicados al tratamiento de lixiviados permite incrementar en un 36 % la eliminación de la DQO respecto al proceso Fenton convencional sin irradiación [9]. Sin embargo, otros estudios revelan que la introducción de la irradiación, aunque no supone un incremento apreciable en la eliminación de la materia orgánica, permite reducir la cantidad Fe empleada en el proceso hasta en 32 veces, minimizando la formación de lodos y evitando incluso la necesidad de un tratamiento de separación posterior de los mismos [10]. La posibilidad de emplear menores dosis de catalizador en los procesos foto-Fenton es confirmada al comparar las condiciones de operación de este proceso con las empleadas en el proceso Fenton convencional (**Figura 1**). Aunque ambos procesos logran porcentajes de eliminación promedio de DQO similares, las relaciones molares  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  empleadas en los estudios bibliográficos sí son significativamente mayores en los procesos foto-Fenton, siendo la relación  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  promedio 3,4 y 5,6 para los procesos Fenton y foto-Fenton, respectivamente.

El efecto de la temperatura en el proceso foto-Fenton aplicado al tratamiento de lixiviados de vertedero se ha limitado en los es-

tudios bibliográficos a rangos de temperatura inferiores a 50 °C [10]. No obstante, recientemente el trabajo de Carbajo y *col.* (2021) [11] ha explorado la posibilidad de intensificar el proceso foto-Fenton a elevadas temperaturas. En este trabajo, se llevaron a cabo experimentos foto-Fenton con aguas residuales de un lixiviado de vertedero a 50 y 90 °C empleando dosis significativamente bajas de  $\text{Fe}^{2+}$  (0,18 mM) con el objetivo de minimizar la formación de lodos durante el proceso. La dosis de peróxido de hidrógeno fue la cantidad estequiométrica teórica requerida para eliminar la DQO inicial del lixiviado (1 g DQO  $\leftrightarrow$  2,125 g  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), y el pH fue ajustado a 3 antes del inicio de la reacción.

Como se puede observar en la **Figura 2**, el incremento de la temperatura de 50 a 90 °C disminuyó drásticamente el tiempo de irradiación requerido (de 180 a 45 minutos) para alcanzar la máxima eliminación de Carbono Orgánico Total (COT) en torno al 80%, con un consumo total del peróxido de hidrógeno.



■ **Figura 2.** Efecto de la temperatura en la concentración de TOC y  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante el tratamiento foto-Fenton de un lixiviado de vertedero [11].  
([TOC]<sub>0</sub> = 981 mg/L, [DQO]<sub>0</sub> = 2.930 mg/L, [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ]<sub>0</sub> = 0,14 M, [ $\text{Fe}^{2+}$ ]<sub>0</sub> = 0,18 mM, pH<sub>0</sub> = 3)

Cabe destacar que la eficiencia energética de la irradiación (EEI), definida como la cantidad de carbono orgánico mineralizado por W-h de energía emitida por la lámpara UV a la disolución, fue 4 veces mayor al incrementar la temperatura de 50 a 90 °C (Tabla 1). De este modo, mientras que 0,68 g de COT fueron eliminados por W-h a 90 °C, únicamente 0,17 g

de COT pudieron ser degradados a 50 °C. También es destacable el comportamiento de la eficiencia del consumo de peróxido de hidrógeno, definida en este caso como los g de COT eliminado por g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumido ( $\eta_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ). La eficiencia fue similar a 50 y 90 °C, lo que indica que la descomposición térmica del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O no fue un factor determinante en el tratamiento del lixiviado operando a elevadas temperaturas (**Tabla 1**).

**Tabla 1.** Eficiencia en el consumo de peróxido de hidrógeno ( $\eta_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ) y la Eficiencia Energética de la Irradiación (EEI) en el tratamiento de un lixiviado de vertedero mediante el proceso foto-Fenton a distintas temperaturas [11].

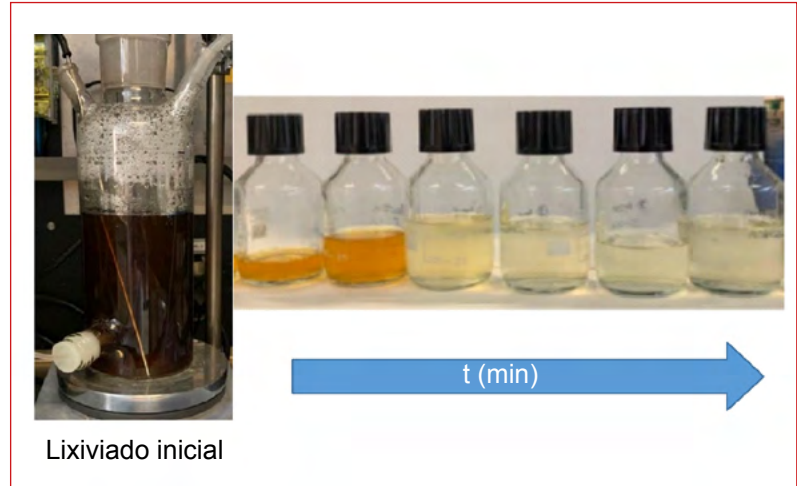
	$\eta_{\text{H}_2\text{O}_2}^{\text{a}}$	EEI <sup>b</sup>
<b>Foto-Fenton 50 °C</b>	0,111	0,17
<b>Foto-Fenton 90 °C</b>	0,112	0,68

<sup>a</sup>gCOT eliminado/gH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumido

<sup>b</sup>gCOT eliminado por W-h emitido por la lámpara

Los resultados han demostrado cómo el incremento de la temperatura puede considerarse una valiosa estrategia para la intensificación del proceso foto-Fenton en el tratamiento de lixiviados de vertedero. En una primera fase, los radicales hidroxilo producidos a través del mecanismo Fenton son intensificados por la temperatura induciendo una rápida oxidación de los compuestos aromáticos y otros compuestos de elevado peso molecular presentes en el lixiviado, resultando en una disminución significativa de la turbidez y coloración del efluente (**ver Figura 3**). Seguidamente, en una segunda fase, las reacciones foto-Fenton dominan el proceso promoviendo las reacciones fotoquímicas en toda la profundidad del reactor acelerando la mineralización de los ácidos de cadena corta y de otros compuestos presentes en los lixiviados como los alcoholes o aldehídos.

Las limitaciones de esta tecnología se encuentran en la necesidad de trabajar a valores ácidos de pH (próximos a 3) así como, en el caso concreto del tratamiento de lixiviados, a su escaso efecto sobre la concentración de nitrógeno.

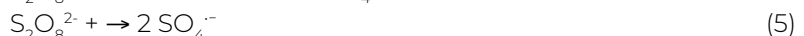


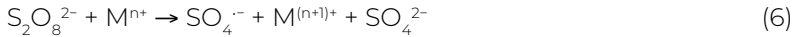
■ **Figura 3.** Evolución del color de la muestra durante el tratamiento foto-Fenton de un lixiviado de vertedero tratado a 90 °C [11].  
([TOC]<sub>0</sub>=981 mg/L, [DQO]<sub>0</sub>=2.930 mg/L [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=0,14 M, [Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> = 0,18 mM, pH<sub>0</sub> = 3, T = 90 °C)

## 2.2. Activación del persulfato

Frente a los procesos Fenton / foto-Fenton y su dependencia del pH, los radicales sulfato (SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>) han emergido como una tecnología viable para la eliminación no selectiva de contaminantes orgánicos, con un potencial de oxidación (E: 2,5 - 3,1 V) comparable al del HO<sup>•</sup>; si bien su vida útil es sensiblemente mayor (3 - 4 × 10<sup>-5</sup> s frente a 2 × 10<sup>-8</sup> s, respectivamente).

La activación del persulfato (PS), ya sea térmicamente (ecuación. 4), mediante radiación UV (ecuación 5), con metales (ecuación 6) o vía reducción catódica (ecuación 7), es la principal alternativa para la producción de SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>. El empleo de PS presenta una serie de ventajas, como son la facilidad de almacenamiento y transporte, (es un sólido a temperatura ambiente), su alta solubilidad en agua, y un coste relativamente bajo. Además, el principal producto resultante de la reducción del PS es el sulfato, cuyo efecto contaminante sobre el medio receptor es muy limitado [12].

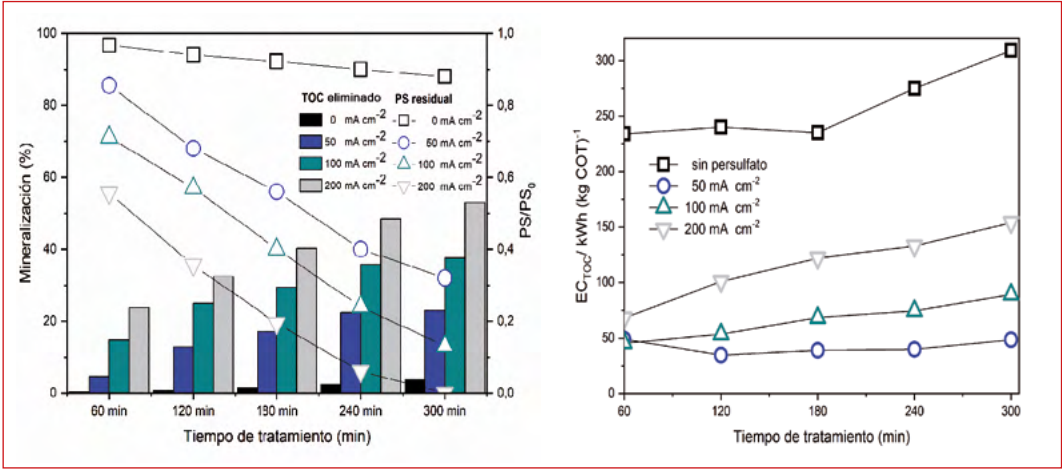




El empleo de minerales con alto contenido en hierro, como es el caso de la ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) permite disponer de una alternativa de bajo coste para la activación de PS, la cual aumenta significativamente si se combina con radiación UV-LED ( $\lambda$ : 365 nm) debido a la fotorreducción del Fe(III) a Fe(II) en la superficie de la ilmenita. No obstante, su eficacia se ve reducida en el caso de emplearlo en el tratamiento de efluentes con una elevada turbidez y exceso de color, como es el caso de los lixiviados de vertedero, al reducirse la penetración de luz a través de la solución, minimizando la activación de PS. A modo de ejemplo, para un lixiviado con una DQO inicial de aproximadamente 14 g/L y empleando la cantidad estequiométrica de PS necesaria para mineralizar la materia orgánica (12 g PS/ g DQO), la reducción de COT no superó el 5%.

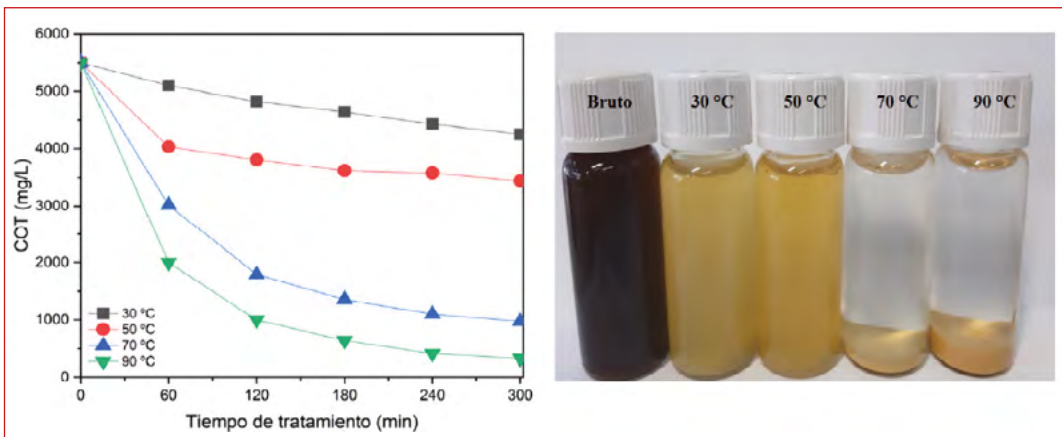
En estos casos, la electro-activación vía reducción catódica de PS utilizando ánodos de titanio recubiertos con  $\text{IrO}_2$  - $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , y cátodos de Ti permite alcanzar resultados más prometedores, en términos de reducción de color y DQO [12]. La combinación con  $\text{FeTiO}_3$  con radiación UV presenta efectos sinérgicos, aumentando tanto la cinética como el grado de activación del PS (**Figura 4**). En todos los casos, el grado de mineralización es función de la densidad de corriente. No obstante, en este aumento de la eficacia también contribuyen los procesos de oxidación que no involucran PS (como la generación de cloro/hipoclorito vía oxidación anódica de los cloruros presentes en el lixiviado).

La aplicación a gran escala de estos procesos requiere de un elevado consumo energético además de presentar numerosos inconvenientes, entre ellos la posible formación de compuestos organoclorados y la pasivación de los electrodos [2]. Estas limitaciones se minimizan si se desacopla la eliminación de materia orgánica y nitrógeno, sometiendo al efluente a una primera etapa con PS activado térmicamente para reducir la DQO y posteriormente mediante electrólisis para reducir el contenido en nitrógeno total [13].



■ **Figura 4.** Conversión de COT y PS frente a diferentes densidades de corriente (a). Consumo energético en kW-h por kg de COT eliminado (b).

Tal y como se recoge en la **Figura 5**, es preciso operar a temperaturas superiores a 70 °C, de manera que se alcancen reducciones de DQO superiores al 80% y hasta el 94% si se opera a 90 °C, empleando la cantidad estequiométrica de PS. Por el contrario, por debajo de 50 °C, el grado de mineralización resulta escaso. Una tendencia similar se observó en el caso de la eliminación del color, que casi desaparece cuando se opera por encima de los 70 °C (Fig. 5b). Hay que indicar que la oxidación de la materia orgánica va acompañada de la generación de un



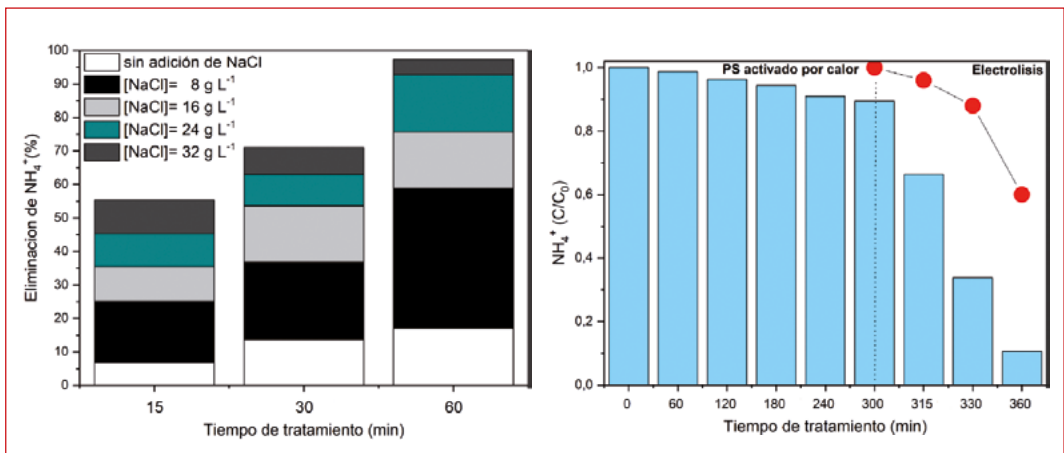
■ **Figura 5.** Mineralización en función de la temperatura de reacción (a). Eliminación de color (b).



lodo residual cuyo análisis elemental arroja la siguiente composición: C (25%), N (5,5%), S (11%) y H (3,4%).

Una vez reducido el contenido en materia orgánica, la eliminación de Nitrógeno Total (TN) por electrólisis requiere de la adición de  $\text{Cl}^-$ , que se oxida en el ánodo a  $\text{Cl}_2$  (g) y que es el responsable de la transformación del nitrógeno total a  $\text{N}_2$ , sin detectarse la presencia de  $\text{NO}_x$  en la fase gaseosa. En las condiciones de operación empleadas en este trabajo se consigue eliminar alrededor de 4 g de TN con una intensidad de corriente de  $175 \text{ mA/cm}^2$  en 60 min (**Figura 6a**).

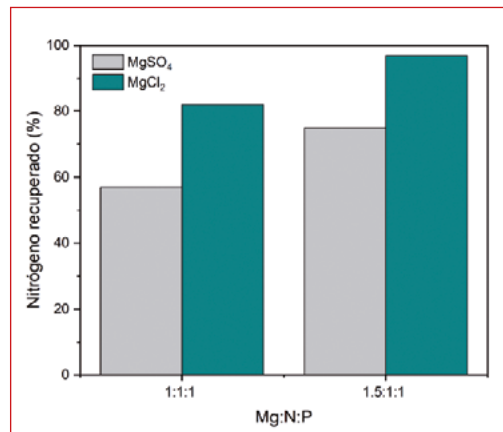
Este tratamiento secuencial permite reducir a la quinta parte las necesidades energéticas por kg de TN eliminado en comparación con la electrólisis del lixiviado sin pretratamiento. Así, aplicando una densidad de corriente de  $175 \text{ mA/cm}^2$  durante 60 min, el G.E. varió desde aproximadamente  $74 \text{ kWh/kg}$  sin adición externa de NaCl a  $38 \text{ kWh/kg}$  en presencia de  $0,42 \text{ M}$  de NaCl. Estos resultados son significativamente mejores que los obtenidos cuando se utiliza la electrólisis como único tratamiento debido a la competencia entre TN y DQO (**Figura 6b**). Además, el pretratamiento de PS evita la pasivación de la superficie del electrodo y la formación de espumas durante la etapa electrolítica.



■ **Figura 6.** Efecto de la dosis de  $\text{Cl}^-$  en la eliminación de  $\text{NH}_4^+$  (a) Eliminación de TN mediante activación térmica de PS acoplado y electrólisis.

Por otro lado, y en línea con el desarrollo de tratamientos más sostenibles, existe la posibilidad de recuperar el contenido en nitrógeno mediante la precipitación de estruvita ( $\text{MgN-H}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), lo que se consigue cuando la concentración de sus elementos supera el producto de solubilidad en condiciones básicas [13]. Debido a su composición, la estruvita presenta una elevada capacidad como fertilizante, aportando nutrientes esenciales para el crecimiento de las plantas y la mejora de las propiedades fisicoquímicas del suelo. Esta alternativa viene aplicándose con éxito en el caso de las aguas residuales urbanas, si bien el objetivo es principalmente la recuperación del contenido en fósforo. En la bibliografía también pueden encontrarse algunos estudios en los que se utilizan directamente lixiviados de vertedero [13–16].

En la **Figura 7** se recoge los porcentajes de recuperación de nitrógeno con diferentes sales de magnesio y diferentes relaciones entre el contenido en magnesio, nitrógeno y fósforo, utilizando lixiviado pretratado con PS y que, en función de las condiciones de operación, superan el 95%. En ausencia de la etapa de pretratamiento con PS, el porcentaje de recuperación de N es inferior, además de obtener un precipitado de menor calidad, con mayor contenido en impurezas.



■ **Figura 7.** Recuperación de nitrógeno mediante precipitación de estruvita.

### 3. CONCLUSIONES

La correcta gestión de los lixiviados en los vertederos es un problema no resuelto que requiere de la aplicación de nuevas tecnologías. A continuación, se resumen los avances que se han producido en este campo con el empleo de los procesos de oxidación avanzada como alternativa a los tratamientos convencionales:

En relación con la aplicación del proceso foto-Fenton al tratamiento de lixiviados de vertedero, cabe destacar que operar a elevadas temperaturas permite, además de aumentar la cinética del proceso, reducir significativamente la cantidad de energía irradiada que se precisa. De esta manera, la eficiencia energética del proceso en términos de mineralización aumenta hasta 4 veces, desde 0,17 a 0,68 g de COT eliminado por cada W-h, cuando se opera a 50 °C y 90 °C, respectivamente. Estos datos evidencian que el empleo de temperaturas de operación elevadas puede mejorar sustancialmente la eficiencia de los procesos foto-Fenton para tratar lixiviados de vertedero. Cabe destacar que la mejora de la cinética del proceso por efecto de la temperatura permite reducir las dosis de hierro requeridas lo que podría incluso evitar la necesidad de una etapa de separación de los lodos de hierro del lixiviado tratado.

El empleo de persulfato (PS) permite oxidar la materia orgánica presente en los lixiviados, alcanzándose elevados porcentajes de reducción de DQO (superiores al 70%) empleando la dosis estequiométrica (12 g PS/g DQO). No obstante, la alta concentración de sulfatos en el efluente tratado son los principales inconvenientes de este proceso, así como su ineficacia a la hora de eliminar el contenido en nitrógeno amoniacal.

La eliminación del contenido en nitrógeno amoniacal se puede llevar a cabo mediante electrólisis, mediante oxidación indirecta con cloro/hipoclorito en ánodos de  $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-TaO}_2$ . Este proceso no resulta viable para el tratamiento del lixiviado, debido al elevado consumo energético, la posible formación de compuestos organoclorados y la pasivación de los electrodos. Sin embargo, estos inconvenientes se minimizan cuando previamente se ha

eliminado el contenido en materia orgánica. Trabajando en las condiciones óptimas ( $175 \text{ mA cm}^{-2}$ ) es posible alcanzar eliminaciones de N del orden de 90%.

Frente a la electrólisis, la precipitación del nitrógeno amoniacal como estruvita permite acercar el tratamiento de lixiviados al concepto de economía circular. El tratamiento previo PS-Reactivo Fenton elimina una parte considerable de la carga orgánica, por lo que la estruvita que se obtiene (empleando dosis estequiométrica de Mg y P) presenta una gran pureza, lo que les confiere un potencial de aplicación agrícola como fertilizante de liberación lenta.

## 4. REFERENCIAS

1. Instituto Nacional de Estadística, 2020, 14/01/2021. [https://www.ine.es/dyngs/INEbase/es/operacion.htm?c=Estadistica\\_C&cid=1254736176844&menu=ultiDatos&idp=1254735976612#:~:text=En%202018%20se%20recogieron%20485,que%20en%20el%20a%C3%B1o%20anterior.](https://www.ine.es/dyngs/INEbase/es/operacion.htm?c=Estadistica_C&cid=1254736176844&menu=ultiDatos&idp=1254735976612#:~:text=En%202018%20se%20recogieron%20485,que%20en%20el%20a%C3%B1o%20anterior.)
2. Silveira, J. E.; Zazo, J. A.; Pliego, G.; Casas, J. A. Landfill leachate treatment by sequential combination of activated persulfate and Fenton oxidation. *Waste Manag.* 2018, 81, 220-225. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.10.007>.
3. Silveira, J. E.; Zazo, J. A.; Pliego, G.; Bidóia, E. D.; Moraes, P. B. Electrochemical oxidation of landfill leachate in a flow reactor: optimization using response surface methodology. *Env. Sci. Pollut. Res.* 2015, 22, 5831-5841. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3738-2>.
4. Zazo, J. A.; Pliego, G.; Blasco, S.; Casas, J. A.; Rodriguez, J. J. Intensification of the Fenton process by increasing the temperature. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, 50, 866-870. <https://doi.org/10.1021/ie101963k>.
5. Mandal, P.; Dubey, B. K.; Gupta, A. K. Review on landfill leachate treatment by electrochemical oxidation: drawbacks, challenges and future scope. *Waste manag.* 2017, 69, 250-273. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.08.034>.
6. Wu C.; Chen W.; Gu Z.; Li Q. A review of the characteristics of Fenton and ozonation systems in landfill leachate treatment. *Sci. Total Environ.* 2021, 762, 143131. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143131>.
7. Pourn S. R.; Abdul Aziz A. R.; Wan Daud W. M. A. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. *J. Ind. Eng. Chem.* 2015, 21, 53-69. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.005>.
8. Nercolini J.; Diego G.; Souza H.; Trevisan V.; Skoronski E. Application of the Fenton and Fenton-like processes in the landfill leachate tertiary treatment. *J. Ind. Eng. Chem.* 2019, 7, 103352. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103352>.

9. Primo O.; Rivero M. J.; Ortiz I. Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. *J. Hazard. Mater.* 2008, 153, 834-842. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.053>.
10. Hermosilla D.; Cortijo M.; Huang C. P. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. *Sci. Total Environ.* 2009, 407, 3473-3481. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.02.009>.
11. Carbajo J.; Silveira J. E.; Pliego G.; Zazo J. A.; Casas J. A. Increasing Photo-Fenton Process Efficiency: The Effect of High Temperatures. *Sep. Purif. Technol.* (En revisión). 2021.
12. Silveira, J. E.; Garcia-Costa, A. L.; Cardoso, T. O.; Zazo, J. A.; Casas, J. A. Indirect decolorization of azo dye Disperse Blue 3 by electro-activated persulfate. *Electrochim. Acta.* 2017, 258, 927-932. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.143>.
13. Silveira, J. E.; Zazo, J. A.; Casas, J. A. Coupled heat-activated persulfate–Electrolysis for the abatement of organic matter and total nitrogen from landfill leachate. *Waste Manag.* 2019, 97, 47-51. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.07.037>.
14. Kumar, R.; Pal, P. Assessing the feasibility of N and P recovery by struvite precipitation from nutrient-rich wastewater: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2015, 22, 17453–17464. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5450-2>.
15. Di, C.; Pagano, M.; Ramadori, R.; Lopez, A. Nitrogen recovery from a stabilized municipal landfill leachate. *Bioresour. Technol.* 2010, 101, 1732–1736. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.013>.
16. Huang, H.; Xiao, D.; Zhang, Q.; Ding, L. Removal of ammonia from landfill leachate by struvite precipitation with the use of low-cost phosphate and magnesium sources. *J. Environ. Manage.* 2014, 145, 191–198. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.06.021>.
17. Tu, O. Bench-scale evaluation of treatment schemes incorporating struvite precipitation for young landfill leachate. *Waste Manag.* 2008, 28, 2386-2392. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.10.020>.



# INTENSIFICACIÓN DE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA UTILIZANDO MICROONDAS

## 1. INTRODUCCIÓN: PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

El agua es un recurso escaso. Su uso, ya sea industrial, agrícola o doméstico resulta en el deterioro de su calidad por la introducción de sales y compuestos orgánicos. Antes de devolverla al medio natural es preciso realizar un tratamiento adecuado que restaure su calidad. No obstante, los tratamientos biológicos convencionales empleados en las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) no siempre son capaces de eliminar todos estos compuestos. Así, ante la presencia de elementos no biodegradables o tóxicos, es preciso recurrir a tecnologías más eficaces que sean capaces de alterar la estructura química de estos compuestos, buscando su total mineralización [1]. Esto quiere decir transformar los compuestos orgánicos en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

En este ámbito surgen los Procesos de Oxidación Avanzada (POA). Estos se basan en la oxidación química mediante la generación de radicales con un alto poder oxidante. En esta categoría entrarían los radicales hidroxilo ( $\text{HO}\cdot$ ), hidroperóxido ( $\text{HOO}\cdot$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) o cloro ( $\text{Cl}\cdot$ ), entre muchos otros [2]. Todas estas especies poseen una baja selectividad lo que, unido a su poder oxidante, facilita una rápida degradación de los contaminantes. La obtención de estas especies se da por la transformación de un precur-

## ÍNDICE

### 1. INTRODUCCIÓN: PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

### 2. INTENSIFICACIÓN DE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

2.1 Procesos asistidos por microondas

### 3. APLICACIÓN DE MICROONDAS EN PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

### 4. CASO PRÁCTICO: TRATAMIENTO DE TALADRINAS

4.2 La problemática de las taladrinas

4.3 Materiales y métodos

4.4 Degradación de taladrinas mediante MW-CWPO

### 5. CONCLUSIONES

### 6. REFERENCIAS

## AUTORES

Alicia L. Garcia-Costa

Juan A. Zazo Martínez

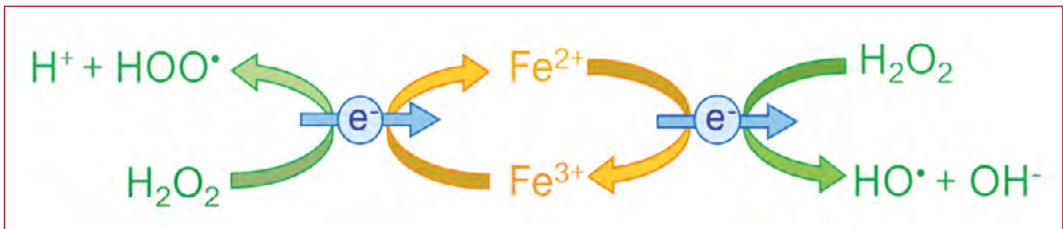
Jose A. Casas de Pedro

### Grupo de Procesos y Sistemas de Ingeniería Ambiental.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID, CIUDAD UNIVERSITARIA DE CANTOBLANCO, MADRID (ESPAÑA).

sor u oxidante como el ozono, sales de persulfato, el peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), etc. Este último resulta de gran interés, ya que no es tóxico y finalmente se transforma en  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , sin dejar otro tipo de residuos o sales en la matriz acuosa.

Dentro de las tecnologías basadas en  $\text{H}_2\text{O}_2$ , el proceso Fenton ha sido ampliamente utilizado por la sencillez de la instalación requerida y la alta disponibilidad de reactivos. Se trata de un ciclo redox en el que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  actúa tanto como oxidante o reductor en presencia de sales de hierro (u otros metales) que actúan como catalizador, obteniendo radicales  $\text{HO}\cdot$ , así como  $\text{HOO}\cdot$  [3], tal y como se muestra en la **Figura 1**.



■ **Figura 1.** Mecanismo redox del proceso Fenton.

Este proceso requiere trabajar a pH ácido, en torno a  $\text{pH}=3$ , para asegurar la disponibilidad de Fe en disolución. Además, en la etapa posterior de neutralización requerida para el vertido del efluente, estas sales precipitan formando lodos de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  que suponen la pérdida del catalizador y la generación de un nuevo residuo [4].

Con tal de solucionar estos inconvenientes, surge la Oxidación Húmeda Catalítica con Peróxido (CWPO, por sus siglas en inglés). Esta consiste en el empleo de catalizadores sólidos que permitan una recuperación más fácil del mismo al finalizar el proceso. Tradicionalmente se han empleado Fe u otros metales (Cu, Ni) soportados sobre carbón activado, alúmina, etc. [5]. Los materiales obtenidos tienen una alta actividad. Sin embargo, su estabilidad suele ser limitada. La desactivación producida por la lixiviación de la fase activa o ensuciamiento son habituales en CWPO, lo que limita su aplicación. Ante esta coyuntura



surge el empleo de catalizadores alternativos de menor coste como pueden ser los materiales carbonosos [6], residuos de la industria minero-metalúrgica [7] o minerales con base de Fe [8]. Estos materiales son capaces de ceder y tomar electrones dentro del ciclo redox mostrado en la Figura 1, siendo buenos candidatos para su uso en CWPO. Su uso resulta muy atractivo debido a su alta disponibilidad y bajo coste. No obstante, suelen presentar una actividad significativamente inferior a la de los catalizadores tradicionales. Pese a ello, se puede aumentar la actividad recurriendo a la intensificación de procesos.

## 2. INTENSIFICACIÓN DE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

La intensificación de procesos se define como cualquier desarrollo en Ingeniería Química que conlleve a la utilización de tecnologías reduciendo el tamaño de los equipos, más limpias, seguras y/o eficientes energéticamente [9]. En lo que refiere a los POA, las estrategias de intensificación son empleadas para aumentar la actividad catalítica y eficiencia global del proceso o bien, aumentar la vida útil del catalizador. Además, permite el tratamiento de aguas con una carga orgánica superior en relación con los procesos no intensificados, permitiendo tratar efluentes industriales altamente contaminados. La **Figura 2** recoge estrategias de intensificación para los POA basados en  $H_2O_2$ .

Aunque no es fácil establecer una clasificación, se pueden hacer tres grandes grupos, los procesos electroasistidos, los procesos a alta temperatura y los procesos mediados por radiación.

Los procesos electroasistidos se basan en la aplicación de un campo eléctrico que acelera el intercambio de electrones del proceso redox. Esta oxidación puede ser directa, si se da la oxidación de los contaminantes sobre la superficie del ánodo o indirecta, si se produce por la generación de especies oxidantes que migran del electrodo al seno del fluido [10].

En contra de la creencia popular sobre la descomposición térmica del  $H_2O_2$ , los procesos tipo Fenton y CWPO a alta



■ **Figura 2.** Intensificación de POA.

temperatura (50-130 °C) resultan en un aumento de la velocidad de producción de radicales  $\text{HO}_x$ . Estos interactúan más rápidamente con los contaminantes que entre ellos mismos, evitando las reacciones de autosecuestro. Además, por encima de los 90 °C se consigue la ruptura de los complejos formados entre el ácido oxálico (subproducto de oxidación de compuestos orgánicos) y el Fe, aumentando la disponibilidad del mismo en el medio y la eficiencia global del proceso [11].

Dentro de los procesos mediados por radiación, los procesos fotocatalíticos son los más estudiados. Estos emplean luz UV-vis para activar fotocatalizadores. Estos son semiconductores que, cuando son irradiados con un haz de luz suficientemente energético, son capaces de desplazar un electrón desde la banda de valencia a la de conducción; poniéndolo así en juego dentro del ciclo redox [12]. Otra opción es el empleo de ultrasonidos (US). Estos se basan en la sonicación del seno del fluido, generando burbujas de cavitación que producen un calentamiento local cuando colapsan, generando  $\text{H}^\cdot$  y  $\text{HO}^\cdot$  [13]. En combinación con

POA se consigue un aumento en la degradación de contaminantes orgánicos debido a la sinergia entre la sonólisis de los compuestos, la sono-generación de HO $\cdot$  y la descomposición radicalaria del H $_2$ O $_2$ .

## 2.1. Procesos asistidos por microondas

Los procesos intensificados mediante microondas (MW) combinan, por un lado, los efectos del aumento de la temperatura con los de la utilización de este tipo de radiación, por lo que se incluye en ambas categorías en la **Figura 2**.

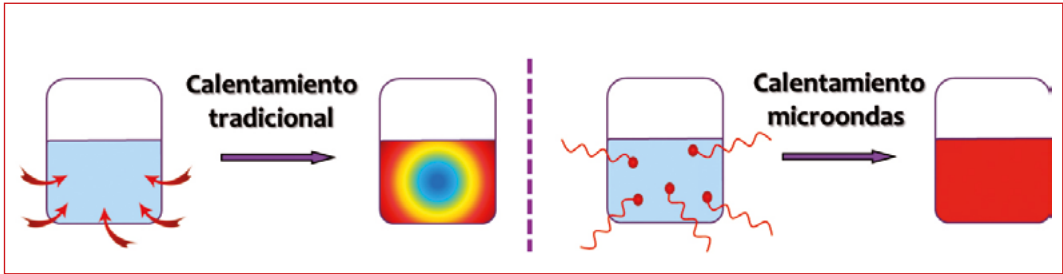
### 2.1.1> Fundamentos sobre microondas

La radiación MW se sitúa entre las frecuencias de radio (RF) y los infrarrojos (IR), en frecuencias entre 0,3 y 300 GHz. Los hornos MW convencionales operan a 2,45 GHz para evitar interferencias con sistemas de telecomunicación. Esta frecuencia corresponde a una longitud de onda de 12 cm, con lo que las MW no son lo suficientemente energéticas para modificar la estructura molecular [41].

El calentamiento mediante MW se ha extendido a nivel mundial desde la invención del horno MW en la década de 1950. A partir de este momento, debido al calentamiento rápido y el aumento consecuente de la velocidad de reacción, mejor eficiencia energética y el tamaño reducido de los equipos, esta tecnología se ha utilizado en multitud de aplicaciones en el campo de la química, como pueden ser digestiones, reacciones de polimerización o de síntesis orgánica [15].

La principal diferencia entre los sistemas de calentamiento convencional y las MW se centra en la capacidad de las diferentes sustancias para absorber la energía de las MW. Por otro lado, el calentamiento convencional depende de la conductividad del material o de la disolución. Como consecuencia, el perfil de temperatura es diferente. En MW se da un calentamiento uniforme que se inicia en el seno del fluido, mientras que en el

calentamiento convencional existe un acusado perfil de temperatura desde el exterior hasta el seno del fluido, tal y como se ilustra en la **Figura 3** [14].



■ **Figura 3.** Mecanismos de calentamiento y perfil de temperaturas en dispositivos convencionales y MW.

El calentamiento MW funciona a nivel molecular, donde la interacción de un determinado material con el campo electromagnético alterno formado por las MW lleva a su polarización. Estas interacciones que incluyen polarizaciones electrónicas, dipolares, iónicas o interfaciales son disipativas, es decir, resultan en la generación de calor [16].

En medio acuoso se da la polarización dipolar. Este fenómeno deriva de la inercia intermolecular, donde existen dipolos que se alinean frente al campo magnético. En presencia de MW, la rotación dipolar no sigue la velocidad de cambio en la dirección del campo eléctrico, lo que lleva a una diferencia de fase que genera calor por la fricción entre moléculas.

En aplicaciones de calor dieléctricas, el grado de interacción se puede describir de forma macroscópica a través de la permitividad compleja relativa. Esta mide como un campo eléctrico afecta a un medio dieléctrico y se expresa como:

$$\epsilon_d^* = \epsilon' - j\epsilon_d'' = \epsilon_0(\epsilon_r' - j\epsilon_d'') \quad \text{Ec. 1}$$

donde:  $j = \sqrt{-1}$ ;  $\epsilon_0 = 8,86 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ ;  $\epsilon_r'$ : constante dieléctrica relativa;  $\epsilon_d''$ : factor de pérdida.

Cuando se mide la permitividad de una carga determinada, se recurre al factor de pérdida efectivo,  $\epsilon_{eff}''$ :

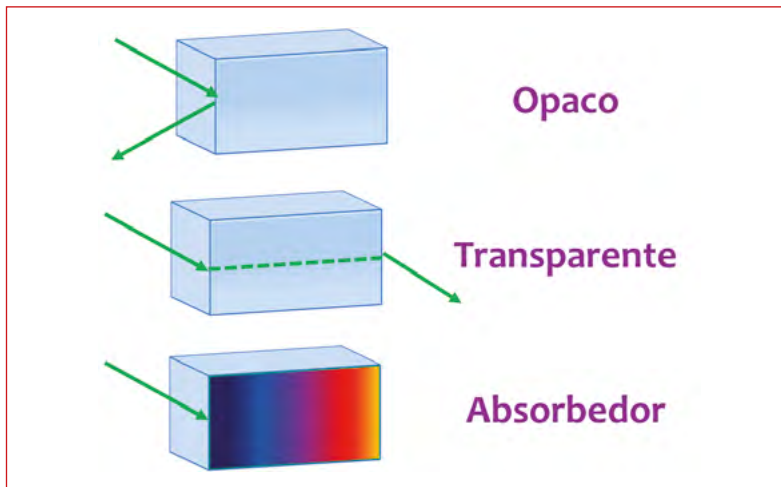
$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon_{eff}'' = \epsilon' - j\left(\epsilon_d'' + \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0}\right) \quad \text{Ec. 2}$$

donde:  $\sigma$ : conductividad eléctrica;  $\omega = 2\pi f$ , y  $f$  es la frecuencia del campo electromagnético.

De esta forma, las propiedades dieléctricas de la materia se expresan en términos de constante dieléctrica y de tangente de pérdida,  $\tan \delta$ , que es la ratio de la parte imaginaria a la real de la constante dieléctrica:

$$\tan \delta = \epsilon_{eff}'' / \epsilon' \quad \text{Ec. 3}$$

Esta  $\tan \delta$  permite clasificar los materiales en función a su comportamiento frente a las MW, como se describe en la **Figura 4**. Los metales son un ejemplo de materiales opacos, en los que la radiación MW no penetra, sino que es reflejada. Los compuestos con baja  $\tan \delta$  son considerados transparentes a las MW, como el teflón ( $\tan \delta = 2,48 \cdot 10^{-4}$ ). Finalmente, los materiales de mayor  $\tan \delta$  absorben la radiación microondas [17].



■ **Figura 4.** Clasificación de materiales en función a su interacción con MW.

Por lo general, al combinar MW con procesos catalíticos, la selectividad, conversión y la velocidad de reacción aumentan significativamente, reduciendo los tiempos de reacción y costes operativos. Esta mejora se debe al calentamiento selectivo y a los efectos no térmicos, también conocidos como puntos calientes o hot spots. En sistemas heterogéneos, cuando se calientan materiales absorbedores de MW se genera un calentamiento no uniforme, lo que conduce a la formación de regiones de microplasma donde la temperatura local puede aumentar hasta los 1200 °C [18].

Cuando los reactivos topan con un punto caliente, reaccionan de forma inmediata. Después, migran hacia regiones de menor temperatura en el seno del fluido, evitando reacciones secundarias parasitarias. De este modo, aunque el efecto hot spot sea un problema en aplicaciones de síntesis química, pueden resultar muy interesantes en otras aplicaciones MW.

### 3. APLICACIÓN DE MICROONDAS EN PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

En la última década ha aumentado el interés de los POA intensificados mediante microondas. Por una parte, los procesos basados en peróxido pueden lograr aumentar su eficiencia por la ruptura homolítica del  $H_2O_2$  para generar HO·. Así varios investigadores han aplicado el proceso MW- $H_2O_2$  a la degradación de contaminantes orgánicos [19]. No obstante, en ausencia de un catalizador, se requieren dosis de oxidante muy superiores a la estequiométrica para la eliminación de estos contaminantes, encareciendo el proceso y limitando su aplicación a nivel industrial.

Con tal de mejorar la generación de radicales  $HO_x\cdot$ , se ha empleado el proceso MW-Fenton. Sanz y col. fueron los primeros en comparar el Fenton a alta temperatura con el MW-Fenton [20]. Los resultados mostraron un aumento del 40 % en la degradación de fenol cuando se emplearon microondas. Desde entonces, han sido múltiples las demostraciones a nivel de la-

boratorio destinadas a la eliminación de contaminantes industriales, como fenol o nitroanilinas [21], así como microcontaminantes como amoxicilina [22]. No obstante, la mayoría de los estudios realizados no indican el grado de mineralización o el seguimiento de descomposición del  $H_2O_2$ . Además, las condiciones de operación empleadas suelen tener un grado de detalle bajo, en el que no especifican la potencia empleada o el perfil de temperatura del medio de reacción.

Pese a la mejora significativa del proceso Fenton combinado con MW, este sigue teniendo los mismos inconvenientes que el proceso no intensificado, la pérdida de catalizador en la etapa de neutralización y la generación de lodos.

En el caso del MW-CWPO, los últimos avances en investigación han demostrado la importancia que tiene la selección del soporte catalítico en la degradación de compuestos orgánicos. Anteriores trabajos de este grupo de investigación compararon catalizadores de Fe soportado sobre alúmina y carbón activado, encontrando un aumento significativo de la actividad de los mismo cuando se aplicaban MW, en comparación con el CWPO a alta temperatura ( $T=120\text{ °C}$ ) [23]. No obstante, este aumento fue notablemente superior en el caso del Fe soportado sobre carbón activado. De este modo se estudiaron adicionalmente los soportes en ausencia de Fe como catalizadores. En este punto se observó que, cuando se emplean materiales transparentes a las microondas, como la alúmina, el grado de mineralización no aumenta respecto al obtenido en un proceso a alta temperatura sin irradiación por MW. Por el contrario, absorbedores de microondas como el carbón activado, presentan una mayor actividad, logrando tasas de mineralización un 20 % más altas. Esto se debe a la generación de puntos calientes en la superficie del catalizador, que intervienen en la descomposición del  $H_2O_2$  y en la degradación de contaminantes. De esta forma se pueden emplear materiales exentos de metales como catalizadores de bajo coste efectivos en la degradación de contaminantes orgánicos por MW-CWPO [24].

Otro aspecto a tener en cuenta es la estabilidad de los catalizadores en MW-CWPO. De esta forma, se compararon diferentes

materiales carbonosos comerciales (carbón activado, grafito, negros de humo, nanotubos de carbono y carburo de silicio) en la degradación de fenol a 120 °C asistida por MW [25]. Entre los materiales más activos destacaron el carbón activado Merck y el grafito Sigma. Cuando fueron sometidos a 5 ciclos consecutivos de reacción, se observó una rápida desactivación del carbón activado, mientras que el grafito conservó su actividad a lo largo de dichos ensayos. Esto se ha atribuido a la estructura de estos materiales. Los carbones activados tienen una serie de poros y canales, siendo un material amorfo. Cuando la generación de puntos calientes se da en el interior del material, se forman puntos locales de vapor a alta temperatura que, al estar confinados llevan al desmoronamiento del material mediante el denominado efecto palomita. En el caso del grafito, su estructura laminar ordenada permite una mejor disipación del calor formado en dichos puntos calientes, manteniendo los materiales su integridad estructural y, con ello, su actividad.

Finalmente, además de aumentar la actividad de los catalizadores, manteniendo su estabilidad, el empleo de MW pretende lograr una mayor eficiencia energética respecto al empleo de otras técnicas de intensificación de POA. La mayoría de los estudios realizados se han hecho comparando el calentamiento tradicional con el obtenido por MW, llevando a cabo en este último un calentamiento rápido del medio de reacción hasta la temperatura deseada de trabajo [23–25]. De este modo se concentra la radiación de MW en los primeros instantes de la reacción, lo cual deriva en un desaprovechamiento de los efectos no térmicos (generación de puntos calientes) que puede brindar la utilización de MW. Así, el último trabajo del grupo de investigación realizado con fenol como contaminante modelo, se centró en la variación del modo de operación para optimizar la eficiencia energética del proceso [26]. Se operó a temperatura constante, radiación MW continua constante y MW por pulsos. Con MW constante disminuye la mineralización respecto al proceso a T constante del 94 % al 82 %. Sin embargo, cuando se aplica MW por pulsos se alcanza una mineralización del 90 % empleando un tercio de la energía necesaria para realizar el proceso a temperatura constante. Además, el tiempo de operación se redujo de 1 h a 10 min.



De este modo, en el proceso MW-CWPO la selección del catalizador, así como el modo de operación son claves en la eficiencia del mismo. Así se puede llegar a alcanzar una mineralización casi completa en tiempos muy cortos de reacción empleando catalizadores de bajo coste; lo que supone una revolución en el mundo de los POA.

## 4. CASO PRÁCTICO: TRATAMIENTO DE TALADRINAS

El estudio y aplicación de los fundamentos básicos de la intensificación con microondas de CWPO concerniente a la selección de catalizadores y la optimización energética del proceso empleando contaminantes modelo ha permitido aplicar esta tecnológica al tratamiento de matrices extraordinariamente complejas como es el caso de las taladrinas.

### 4.2. La problemática de las taladrinas

Las taladrinas, también conocidas como aceites de corte, son microemulsiones de aceite en agua empleadas en procesos de mecanizado, corte y moldeado de piezas metálicas. Son utilizadas como fluidos refrigerantes y previenen la corrosión, tanto de los equipos como de los productos conformados. La composición de estos aceites de corte varía según la marca comercial. No obstante, los efluentes finales se caracterizan, en rasgos generales, por tener una alta carga orgánica, derivada del aceite mineral de base, una muy alta estabilidad, conferida por los surfactantes empleados en su formulación y una muy baja biodegradabilidad, por la presencia de biocidas y fungicidas que prolongan la vida útil de estos fluidos. Con estas características, los residuos resultantes del uso de taladrinas son un residuo peligroso y, como tal, no pueden ser vertidos a la red integral de saneamiento.

Estos residuos acuosos, que generalmente tienen como máximo un 5% de contenido en aceite, se gestionan actualmente en España como aceites usados. De esta forma, el gestor de resi-

duos debe, en primer lugar, desestabilizar la emulsión separando el aceite del agua y, posteriormente dirige la fracción oleosa a SIGAUS (Sistema Integrado de Gestión de Aceites Usados). La ruptura de esta emulsión, que suele realizarse por procesos de coagulación/floculación y flotación con aire, es complicada por la muy alta estabilidad que presentan estos efluentes y costosa. Además, normalmente se lleva a cabo la separación de la fracción oleosa de la acuosa, sin descontaminar las mismas.

En el último trabajo de investigación realizado en aplicación de MW-CWPO se exploró el tratamiento de taladrinas buscando la degradación de los compuestos orgánicos, aumentando la biodegradabilidad de los efluentes para que puedan ser tratados en una EDAR [27].

### 4.3. Materiales y métodos

Las taladrinas sintéticas se prepararon en agua desionizada empleando un 0,5 % en peso de aceite de corte (Tryun). El catalizador seleccionado fue grafito Sigma (ref.: 282863) que se utilizó sin ningún tipo de purificación o modificación. Este material se caracteriza por tener una baja superficie específica ( $S_{\text{BET}}$ : 12 m<sup>2</sup>/g) y un contenido en carbono del 97,3 %, siendo un 0,5 % de su composición cenizas. La caracterización completa de este material se puede encontrar en otros trabajos [6].

Los ensayos MW-CWPO se realizaron en reactores de PTFE de 100 mL situados en un horno microondas (flexiWAVE, Milestone) Se operó a pulsos de 800 W en intervalos regulares de 12 s durante 10 min. Los experimentos se realizaron de forma discontinua introduciendo 50 mL de la taladrina con una concentración de grafito entre 5-15 g/L y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entre 0-30 g/L. Los reactores fueron agitados a 400 rpm para asegurar la adecuada suspensión del catalizador evitando limitaciones externas que pudieran afectar a la velocidad de oxidación.

Para el análisis se retiraron muestras de forma periódica, que fueron inmediatamente analizadas tras filtración para la retirada del catalizador. Se siguieron el Carbono Orgánico Total

(COT) mediante un analizador TOC-VSCH Shimadzu, así como la Demanda Química de Oxígeno (DQO). También se midieron el  $H_2O_2$  durante reacción, la biodegradabilidad de influente y efluentes de reacción ( $DBO_5$ ) y ácidos de cadena corta mediante cromatografía iónica (Metrohm 790 IC).

#### 4.4. Degradación de taladrinas mediante MW-CWPO

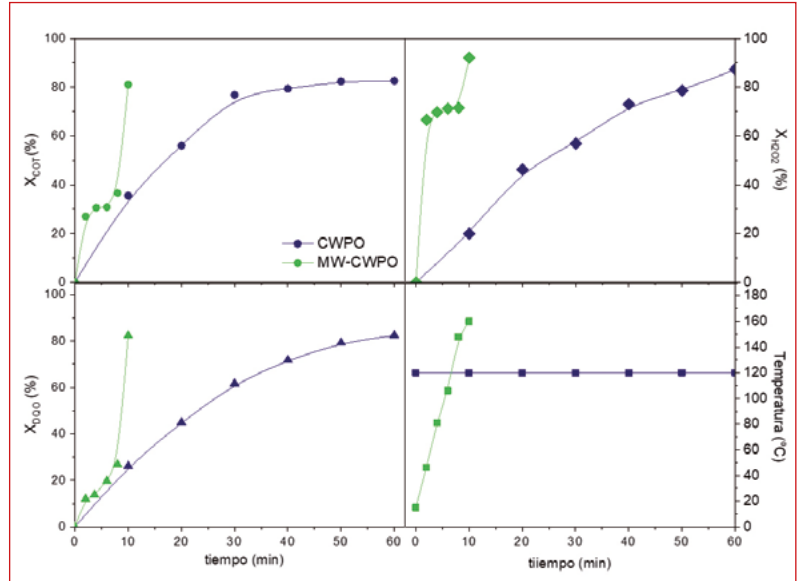
La caracterización de las taladrinas estudiadas en este proyecto se muestra en la **Tabla 1**. En grandes rasgos se trata de un residuo básico con una muy alta carga orgánica y baja biodegradabilidad.

**Tabla 1.** Caracterización de la taladrina

pH	COT (mg/L)	DQO (mg $O_2$ /L)	$DBO_5$ (mg $O_2$ /L)	$DBO_5$ /DQO
9	3.320	14.860	1.065	0,07

En primer lugar, se comparó el proceso CWPO a 120 °C con el MW-CWPO para el tratamiento de las taladrinas. La **Figura 5** recoge la evolución de COT, DQO,  $H_2O_2$  y temperatura a lo largo de la reacción. Como se puede observar, los resultados finales obtenidos son similares, si bien con la utilización de microondas se logra reducir el tiempo de reacción a tan solo 10 min. Además, es entre el minuto 8 y 10 en el que se genera la ruptura de la emulsión y la rápida degradación de los compuestos orgánicos, tal y como se puede apreciar en la **Figura 5** y, visualmente, en la **Figura 6**. Esta rápida ruptura de la microemulsión se debe a la generación de puntos calientes, la cual incide tanto en la descomposición del peróxido, la eliminación de materia orgánica y el aumento de la temperatura en el medio de reacción.

Se estudió la influencia del pH inicial de la taladrina trabajando a pH 3 y 9 y la carga de catalizador, variando entre 5 y 15 g/L, sobre la eliminación de la materia orgánica contenida en la emulsión. El pH inicial de la emulsión presentó una influencia mínima sobre la eficacia del proceso. En MW-CWPO de la taladrina natural (pH 9) se produce una rápida disminución del pH



■ **Figura 5.** Transformación de COT, DQO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y perfil de temperatura en degradación de taladrinas por CWPO (azul) y MW-CWPO (verde). C<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>: 15,7 g/L; C<sub>catalizador</sub>: 5 g/L; pH<sub>0</sub>: 9.

del medio hasta pH 3,6 por la transformación de los compuestos orgánicos en ácidos carboxílicos de cadena corta. Esto hace innecesaria la acidificación inicial del influente, reduciendo los costes de operación.

Respecto a la carga de catalizador, aumentando de 5 a 10 g/L se consigue una completa descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en un menor



■ **Figura 6.** Evolución de muestras en MW-CWPO.

tiempo con eliminaciones de COT y DQO sensiblemente mayores, pasando del 78 al 82 % de reducción de COT. Por encima de esa dosis, no se consiguió aumentar la eliminación de materia orgánica. Cabe destacar que en todos los casos se trabajó con una concentración de 15,7 g/L de  $H_2O_2$ , que supone un 50 % de la dosis estequiométrica para completa mineralización respecto a la DQO. De este modo, la obtención de eliminaciones de materia orgánica superiores al 50 % implica que parte de la misma queda retenida en la superficie del grafito, como se demostró mediante termogravimetrías y fotografías SEM [27].

Pese al ensuciamiento del grafito y la consecuente pérdida de actividad, el proceso MW-CWPO consigue en tan solo 10 min la completa ruptura de la emulsión, eliminaciones de materia orgánica superiores al 80 % y la obtención de efluentes biodegradables ( $DBO_5/DQO$ : 0,93) debido a que la materia orgánica remanente corresponde en un 80 % a ácidos carboxílicos de cadena corta (acético, fórmico y malónico).

## 5. CONCLUSIONES

La intensificación de procesos de oxidación avanzada, especialmente CWPO, mediante microondas permite un aumento significativo en la actividad de los catalizadores. Esto se traduce en la reducción de los tiempos de reacción, la posibilidad del uso de materiales de bajo coste (materiales carbonosos) como catalizador con una alta tasa de eliminación de materia orgánica.

Esta tecnología (MW-CWPO) ha sido satisfactoriamente aplicada a uno de los efluentes que suponen una mayor problemática medioambiental a día de hoy, las taladrinas. En tan solo 10 min, empleando grafito como catalizador, se logra una completa detoxificación de estos efluentes con un 80 % de eliminación de materia orgánica, lo que permite el tratamiento de los efluentes resultantes en depuradoras convencionales.

Con un potencial considerable para el tratamiento de efluentes de alta carga provenientes de las industrias químicas y otras industrias transformadoras, es preciso escalar esta tecnología.

Para ello hay que continuar la investigación en este campo, desarrollando procesos que operen en continuo y/o sistemas de reacción a escala de planta piloto.

## 6. REFERENCIAS

1. Kumar, S. M., Degradation and mineralization, of organic contaminants by Fenton and photo-Fenton processes: Review of mechanisms and effects of organic and inorganic additives. *Res. J. Chem. Environ.* 2011, 15 (2), 96-112.
2. Garcia-Costa, A. L.; Alves, A.; Madeira, L. M.; Santos, M. S. F., Oxidation processes for cytostatic drugs elimination in aqueous phase: A critical review. *J. Environ. Chem. Eng.* 2020, 104709.
3. Garcia-Costa, A. L.; Carbajo, J.; Masip, R.; Quintanilla, A.; Yuste-Cordoba, F. J.; Casas, J. A., Enhanced cork-boiling wastewater treatment by electro-assisted processes. *Sep. Purif. Technol.* 2020, 241, 6.
4. Zazo, J. A.; Casas, J. A.; Mohedano, A. F.; Gilarranz, M. A.; Rodriguez, J. J., Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39 (23), 9295-9302.
5. (a) Munoz, M.; de Pedro, Z. M.; Menendez, N.; Casas, J. A.; Rodriguez, J. J., A ferromagnetic gamma-alumina-supported iron catalyst for CWPO. Application to chlorophenols. *Appl. Catal. B-Environ.* 2013, 136, 218-224; (b) Ribeiro, R. S.; Gallo, J.; Banobre-Lopez, M.; Silva, A. M. T.; Faria, J. L.; Gomes, H. T., Enhanced performance of cobalt ferrite encapsulated in graphitic shell by means of AC magnetically activated catalytic wet peroxide oxidation of 4-nitrophenol. *Chem. Eng. J.* 2019, 376, 7.
6. Dominguez, C. M.; Ocon, P.; Quintanilla, A.; Casas, J. A.; Rodriguez, J. J., Graphite and carbon black materials as catalysts for wet peroxide oxidation. *Appl. Catal. B-Environ.* 2014, 144, 599-606.
7. Augusto, T. D.; Chagas, P.; Sangiorgio, D. L.; Mac Leod, T. C. D.; Oliveira, L. C. A.; de Castro, C. S., Iron ore tailings as catalysts for oxidation of the drug paracetamol and dyes by heterogeneous Fenton. *J. Environ. Chem. Eng.* 2018, 6 (5), 6545-6553.
8. Munoz, M.; Dominguez, P.; de Pedro, Z. M.; Casas, J. A.; Rodriguez, J. J., Naturally-occurring iron minerals as inexpensive catalysts for CWPO. *Appl. Catal. B-Environ.* 2017, 203, 166-173.
9. Stankiewicz, A. I.; Moulijn, J. A., Process intensification: Transforming chemical engineering. *Chem. Eng. Prog.* 2000, 96 (1), 22-34.
10. Garcia-Costa, A. L.; Savall, A.; Zazo, J. A.; Casas, J. A.; Groenen Serrano, K., On the Role of the Cathode for the Electro-Oxidation of Perfluorooctanoic Acid. *Catalysts* 2020, 902, 10.
11. Zazo, J. A.; Pliego, G.; Blasco, S.; Casas, J. A.; Rodriguez, J. J., Intensification of the Fenton Process by Increasing the Temperature. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, 50 (2), 866-870.
12. Rivero, M. J.; Ribao, P.; Gomez-Ruiz, B.; Urriaga, A.; Ortiz, I., Comparative performance of TiO<sub>2</sub>-rGO photocatalyst in the degradation of

dichloroacetic and perfluorooctanoic acids. *Sep. Purif. Technol.* 2020, 240, 7.

13. Babu, S. G.; Ashokkumar, M.; Neppolian, B., The Role of Ultrasound on Advanced Oxidation Processes. *Top. Curr. Chem.* 2016, 374 (5), 32.
14. Cravotto, G.; Carnaroglio, D., Microwave Chemistry. *De Gruyter* 2017.
15. Elgemeie, G. H.; Mohamed, R. A., Microwave synthesis of fluorescent and luminescent dyes (1990-2017). *J. Mol. Struct.* 2018, 1173, 707-742.
16. Wan, J. K. S., Microwaves and chemistry - the catalysis of an exciting marriage. *Res. Chem. Intermed.* 1993, 19 (2), 147-158.
17. Li, N.; Wang, P.; Zuo, C.; Cao, H. L.; Liu, Q. S., Microwave-Enhanced Fenton Process for DMSO-Containing Wastewater. *Environ. Eng. Sci.* 2010, 27 (3), 271-280.
18. Wang, N. N.; Wang, P., Study and application status of microwave in organic wastewater treatment - A review. *Chem. Eng. J.* 2016, 283, 193-214.
19. (a) Hong, J.; Yuan, N. N.; Wang, Y. X.; Qi, S. H., Efficient degradation of Rhodamine B in microwave-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system at alkaline pH. *Chem. Eng. J.* 2012, 191, 364-368; (b) Ju, Y. M.; Yang, S. G.; Ding, Y. C.; Sun, C.; Gu, C. G.; He, Z.; Qin, C.; He, H.; Xu, B., Microwave-enhanced H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-based process for treating aqueous malachite green solutions: Intermediates and degradation mechanism. *J. Hazard. Mater.* 2009, 171 (1-3), 123-132.
20. Sanz, J.; Lombrana, J. I.; De Luis, A. M.; Ortueta, M.; Varona, F., Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater. *Environ. Chem. Lett.* 2003, 1 (1), 45-50.
21. Wang, N. N.; Zheng, T.; Jiang, J. P.; Wang, P., Cu(II)-Fe(II)-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidative removal of 3-nitroaniline in water under microwave irradiation. *Chem. Eng. J.* 2015, 260, 386-392.
22. Homem, V.; Alves, A.; Santos, L., Microwave-assisted Fenton's oxidation of amoxicillin. *Chem. Eng. J.* 2013, 220, 35-44.
23. Garcia-Costa, A. L.; Zazo, J. A.; Rodriguez, J. J.; Casas, J. A., Microwave-assisted catalytic wet peroxide oxidation. Comparison of Fe catalysts supported on activated carbon and gamma-alumina. *Appl. Catal. B-Environ.* 2017, 218, 637-642.
24. Garcia-Costa, A. L.; Lopez-Perela, L.; Xu, X. Y.; Zazo, J. A.; Rodriguez, J. J.; Casas, J. A., Activated carbon as catalyst for microwave-assisted wet peroxide oxidation of aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018, 25 (28), 27748-27755.
25. Garcia-Costa, A. L.; Zazo, J. A.; Rodriguez, J. J.; Casas, J. A., Intensification of catalytic wet peroxide oxidation with microwave radiation: Activity and stability of carbon materials. *Sep. Purif. Technol.* 2019, 209, 301-306.
26. Garcia-Costa, A. L.; Zazo, J. A.; Casas, J. A., Microwave-assisted catalytic wet peroxide oxidation: Energy optimization. *Sep. Purif. Technol.* 2019, 215, 62-69.
27. Garcia-Costa, A. L.; Luengo, A.; Zazo, J. A.; Casas, J. A., Cutting oil-water emulsion wastewater treatment by microwave assisted catalytic wet peroxide oxidation. *Sep. Purif. Technol.* 2021, 257.





# APLICACIÓN DE LA CONFIGURACIÓN BIOLÓGICO-AEROBIO Y CWPO PARA EL TRATAMIENTO DE UN AGUA RESIDUAL DE ORIGEN FARMACÉUTICO

## 1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, millones de compuestos farmacéuticos son producidos y masivamente consumidos a nivel mundial [1], y sus residuos como producto de la excreción aparecen en las aguas residuales, especialmente en las urbanas en un intervalo habitual de  $7 \text{ ng L}^{-1}$  a  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  [2]. Otra fuente residuos farmacéuticos son las industrias [1]. Las moléculas características de los fármacos se constituyen generalmente de anillos aromáticos, lo que les confiere propiedades recalcitrantes [3]. Por lo tanto, estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) convencionales son deficientes para biodegradarlos, y, en consecuencia, los efluentes encuentran su destino final en el medio ambiente acuático. Además, los efectos tóxicos se agravan más cuando múltiples compuestos farmacéuticos entran en contacto con el entorno acuático [3].

Los procesos de oxidación húmeda catalítica promovidos por  $\text{H}_2\text{O}_2$  (CWPO) se aplican habitualmente en el tratamiento de aguas residuales de origen far-

## ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN
2. MATERIALES Y MÉTODOS
  - 2.1 Reactivos
  - 2.2 Preparación y caracterización del catalizador
  - 2.3 Caracterización del agua residual farmacéutico e inóculo de lodo activo
  - 2.4 Condiciones experimentales de los tratamientos biológicos aerobios
  - 2.5 Condiciones experimentales de los procesos CWPO en continuo
  - 2.6 Técnicas analíticas
  - 2.7 Evaluación de la toxicidad del afluente y efluente
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN
  - 3.1 Procesos CWPO: Caracterización del catalizador
  - 3.2 Ensayos biológicos: Estudio cinético de la degradación del carbono orgánico
  - 3.3 Efectividad de la configuración biológica-aerobio y CWPO
  - 3.4 La toxicidad del efluente de la configuración biológica-aerobio y CWPO
4. CONCLUSIONES
5. REFERENCIAS

## AUTORES

Ysabel Huacalco-Aguilar  
Silvia Álvarez-Torrellas  
Gabriel Ovejero Escudero  
Marcos Larriba Martínez  
José Antonio Delgado Dobladez

### Grupo de Catálisis y procesos de separación.

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID, CIUDAD UNIVERSITARIA, MADRID (ESPAÑA).

macéutico [4]. La base del proceso CWPO es la utilización de los radicales hidroxilos ( $\text{OH}^*$ ) generados *in situ* que sirven para oxidar los compuestos orgánicos. Este tratamiento con magnetita soportada sobre nanotubos de carbono ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ ) demostró ser efectivo en la eliminación de carbono orgánico total (COT) de diversas matrices ambientales reales con fármacos [5]. Además, el catalizador puede ser recuperado fácilmente después de la reacción haciendo uso de un imán. Sin embargo, el proceso se ve limitado cuando se tratan demandas químicas de oxígeno (DQO) mayores a  $1 \text{ g L}^{-1}$  o un COT superior a  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  [6]. En estos casos, los procesos biológicos son necesarios como etapa previa.

A nivel laboratorio, las combinaciones biológica-ozonización [7] o biológica-Fenton homogéneo [2] han sido aplicadas. Estas han demostrado altas eficiencias globales en la eliminación de contaminantes de muestras acuosas con cargas orgánicas iniciales bajas ( $<23 \text{ mg DQO L}^{-1}$ ) en la entrada del proceso de oxidación química. Además, estos estudios demostraron que la integración permitió reducir la toxicidad del efluente, la cual depende directamente de la eliminación de los fármacos de forma individual, así como de los parámetros de operación (pH, temperatura, COT, etc.) y de las características del proceso (biológico o químico) [6]. Sin embargo, todavía queda el vacío en el tratamiento de aguas residuales de origen farmacéutico (AROF) con COT superiores a  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ .

En este trabajo se ha estudiado la configuración tratamiento biológico aerobio (TBA) seguido de CWPO continuo para el tratamiento de un AROF con  $\text{COT} \approx 2888 \text{ mg L}^{-1}$ . La  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$  previamente preparada en laboratorio, fue empleada en el proceso CWPO. Asimismo, en el proceso biológico se utilizó lodos activos procedentes de la planta de tratamiento de aguas residuales de una industria farmacéutica. Asimismo, estudios cinéticos de degradación de COT fueron considerados en este estudio.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Reactivos

MWCNTs, ( $\varnothing = 30\text{--}50$  nm; longitud de 20 mm) de Sun Nanotech Co. Ltd., Beijing, China;  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30 % (p/p) y solución de amonio al 25 % de Sigma-Aldrich (Overijse, Belgium).

### 2.2. Preparación y caracterización del catalizador

La preparación del catalizador magnético se dio a conocer previamente [8]. MWCNTs (0,2 g) se trataron con 0,2 L de una solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 18 % manteniendo una temperatura constante de 80 °C durante 4 h. Después, la suspensión se filtró, lavó y secó a 100 °C durante 10 h [8]. Posteriormente, el material obtenido se suspendió en agua ultrapura (120 mL) bajo agitación constante. A esta suspensión se le añadieron 0,28 g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,08 g de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , y 0,5 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 25 % p/p. Después de 30 minutos, la suspensión se transfirió a un reactor autoclave recubierto de teflón y se mantuvo a 120 °C durante 15 h. Terminado ese período, el material sólido fue separado de la fase acuosa mediante un imán, y lavado hasta obtener un pH neutro en el agua de lavado, para luego secarlo en estufa a 60 °C. La caracterización del material se realizó utilizando las técnicas de microscopía electrónica de transmisión (TEM, JEOL 3000F, Peabody, Ma, USA) y difracción de rayos X (DRX, X'Pert MPD) con radiación de  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). La caracterización completa se encuentra en otras referencias [8,9].

### 2.3. Caracterización del agua residual farmacéutica e inóculo de lodo activo

Las muestras de AROF utilizadas en este estudio se recogieron en los efluentes de una planta de fabricación de productos farmacéuticos (ERCROS, S. A.). Las muestras se recogieron tras el tanque de equalización, antes de entrar en la EDAR de AROF. Su caracterización fisicoquímica, obtenida mediante los métodos

estándares de caracterización de aguas residuales [10] se muestra en la **Tabla 1**. El AROF presentó un alto grado de aromaticidad (Ar) y fósforo total (FT) comparada en otras referencias [8,9].

**Tabla 1.** Caracterización fisicoquímica del agua residual farmacéutica

Parámetros		Valor
pH	-	6,86
Conductividad	mS cm <sup>-2</sup>	1,17
DQO	mg L <sup>-1</sup>	7000
Carbono orgánico total	mg L <sup>-1</sup>	2888
Nitrógeno Total (NT)	mg L <sup>-1</sup>	149,76
Fósforo total	mg P L <sup>-1</sup>	24,71
Aromaticidad	a.u.	2,88
Compuestos fenólicos totales (CF)	mg L <sup>-1</sup>	0,17 <sup>a</sup>
Sólidos suspendidos totales	mg L <sup>-1</sup>	320
Sólidos suspendidos volátiles	mg L <sup>-1</sup>	320
Sólidos disueltos totales	mg L <sup>-1</sup>	5400
Sólidos disueltos minerales	mg L <sup>-1</sup>	3200

<sup>a</sup> en unidades de ácidos de cafeína.

Las muestras de lodo activado utilizadas para los ensayos se recogieron previamente del reactor biológico con aireación de la PTARF mencionada y se almacenaron a 4 °C.

A fin de obtener inóculo para los experimentos de biodegradación, las muestras recogidas de lodo activado se centrifugaron (Selecta-Meditronic, Barcelona, España) a 5500 rpm y 0 °C durante 10 min, y se lavaron con agua ultrapura después de decantar el sobrenadante.

## 2.4. Condiciones experimentales de los tratamientos biológicos aerobios

La biodegradación de las AROF se realizó con lodos activados de la PTAROF empleando distintas concentraciones iniciales de

COT y lodos activos ( $X_0$ ) a fin de evaluar su efecto sobre la biodegradación de contaminantes (COT, TN, Ar, FT, etc.). El pH inicial en el proceso TBA se mantiene constante 6,68 (pH que favorece el crecimiento microbiano).

El sistema consistió en un tanque agitado de 1 L (300 rpm) en el que se colocó la muestra de AROF. El sistema se mantuvo aireado ( $4 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ ) y temperatura constante de  $28 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La **Tabla 2** muestran las condiciones de operación de los experimentos TBA realizados, siendo 6 en total. Asimismo, presenta las condiciones de operación para los experimentos CWPO que se llevaron a cabo.

## 2.5. Condiciones experimentales de los procesos CWPO en continuo

El proceso CWPO en continuo se aplicó para tratar los efluentes del TBA. Las variables evaluadas en este proceso fueron la concentración inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la masa de catalizador ( $W_{\text{cat}}$ ) y caudal de alimentación ( $Q$ ) (Experimentos etiquetados con CC-AE, **Tabla 2**). Los ensayos se llevaron a pH inicial constante (ajustada con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 4,5) y temperatura constante ( $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Un baño termostático (IKA, España) fue utilizado para tal propósito. El sistema CWPO consistió en una columna de vidrio de 10 cm de altura y 1,2 cm de diámetro, el cual se cargó de  $W_{\text{cat}}$  y se operó en

**Tabla 2.** Parámetros de operación de los experimentos de oxidación biológica/CWPO

Exp.	COT $\text{mg L}^{-1}$	$X_0$ $\text{mg L}^{-1}$	Experts	Exp-prev	$Q$ ( $\text{mL min}^{-1}$ )	$\Theta$ (min)	$\text{H}_2\text{O}_2$ (mM)	$W_{\text{cat}}$ (g)	Z (cm)
AEM	1444	1000	CC-AEM	AEM	0,20	3,18	10,0	0,2	1,2
AE3	2888	3000	CC-AE3	AE3	0,20	3,18	43,8	0,2	1,2
AE05	2888	500	CC-AE054	AE05	0,34	1,90	20,0	0,4	1,2
AE1	2888	1000	CC-AE1	AE1	0,18	11,80	44,1	0,7	4,0
-	-	-	CC-AE	AE	0,18	11,80	88,2	0,7	4,0
AE05	2888	500	CC-AE057	AE05	0,34	6,25	20,0	0,7	4,0

$W_{\text{cat}}$ : masa de catalizador; Z: altura del lecho;  $\Theta$ : tiempo de retención; Q: caudal; Condiciones constantes en el Proceso Biológico:  $28 \text{ }^\circ\text{C}$ ; CWPO: pH 4,5 y  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

flujo ascendente. El reactor cuenta con tres secciones distintas por donde el afluyente pasa después de ser bombeado: 1) esferas de vidrio, 2) lecho catalítico (diámetro de partícula: 0,01-0,1  $\mu\text{m}$ ; porosidad del lecho: 0.4) y 3) lana de vidrio.

## 2.6. Técnicas analíticas

Durante los TBA y CWPO, las concentraciones de COT y NT se midieron en un equipo Shimadzu TOC, VSCH. La Ar, compuestos fenólicos (CF), FT,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y Fe disuelto fueron medidos usando un espectrofotómetro UV/Vis (Lambda 35 Perkin Elmer, Waltham, MA, USA) a una longitud de onda de 254, 765, 470, 410 y 510 nm, respectivamente [10]. Para la medida de CF y FT se emplearon los métodos Folin-Ciocalteu [11], ortofosfato y fósforo total, respectivamente [12]. Asimismo, la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y Fe disuelto se evaluaron empleando los métodos  $\text{TiOSO}_4$  y de o-fenantrolina, respectivamente [10]. La DQO y sólidos suspendidos se determinaron mediante los métodos estándar de caracterización de aguas residuales [10,13].

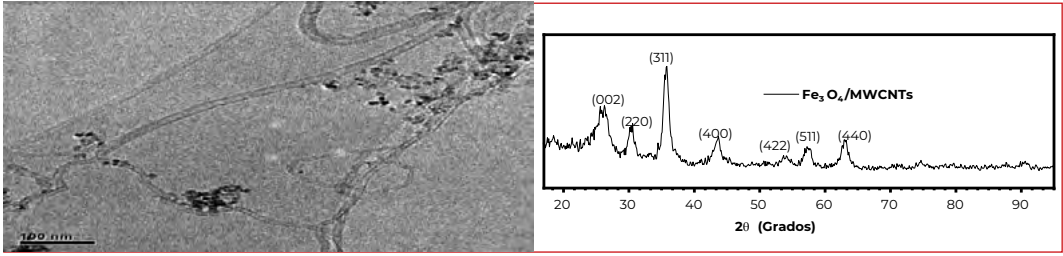
## 2.7. Evaluación de la toxicidad del afluyente y efluente

Se evaluó la ecotoxicidad de las muestras a la entrada y salida de cada tratamiento (TBA y CWPO continuo) mediante la prueba estandarizada Microtox® M500 [14]. El ensayo emplea la bacteria *Vibrio fischeri*. Los ensayos se realizan a 15 °C y el pH de las muestras se ajustan en el intervalo de 6 a 8. Se realizan 2 medidas, a tiempos de exposición de 5 y 15 minutos. Para expresar la toxicidad de cada muestra se utiliza el porcentaje de inhibición de la luminiscencia en relación con un blanco no contaminado ( $\text{H}_2\text{O}$  ultrapura).

# 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 3.1. Proceso CWPO: Caracterización del catalizador

El catalizador  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /MWCNTs fresco se caracterizó mediante TEM y DRX (**Figura 1**).



■ **Figura 1.** a) Micrografía TEM; b) espectro DRX del catalizador Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs fresco.

Como se esperaba desde la imagen TEM, la dispersión de las nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sobre los MWCNTs es observada. El tamaño de estas están en unidades nanométricas [8]. Asimismo, los patrones DRX del catalizador son similares a los patrones referenciales estándares de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, confirmándose la formación de la magnetita [15].

### 3.2. Ensayos biológicos: Estudio cinético de la degradación del carbono orgánico

En este estudio, la ecuación de Contois, modelo empírico empleado para describir el crecimiento microbiano en sustratos solubles, se ha empleado para modelar la cinética de biodegradación de sustratos insolubles [16]. Esta ecuación se utilizó para estimar los parámetros biocinéticos de degradación de COT [17]. Esta ecuación se define como:

$$q = q_{max} \frac{S}{k_c X + S} \quad [\text{Ec 14.1}]$$

Donde  $q$  es la velocidad de consumo específico de sustrato,  $g_{COT} g_{SSV}^{-1} \text{ día}^{-1}$ ,  $q_{max}$  es la velocidad máxima de consumo de sustrato,  $g_{COT} g_{SSV}^{-1} \text{ día}^{-1}$ ,  $k_c$  es la constante de saturación,  $g_{COT} g_{SSV}^{-1}$ ,  $X$  es la concentración de la biomasa,  $g_{COT} L^{-1}$ , y  $S$  es la concentración del sustrato,  $g_{COT} L^{-1}$ .

Los datos de evolución de COT y de  $X$  fueron utilizados para la estimación de  $q_{max}$  y  $k_c$ , y para la validación de la ecuación 14.1, se utilizó el modelo de Lineweaver-Burk [18].

La **Tabla 3** muestra de la cinética de degradación de COT para el Exp. AEM, y la **Tabla 4** muestra los valores de los parámetros cinéticos de los experimentos de biodegradación. En la cinética de degradación de COT, como se esperaba, se observó la disminución gradual en la velocidad de consumo de sustrato y velocidad específica “q” hasta alcanzar la velocidad nula, mientras, la velocidad de crecimiento de los microorganismos aumentaba [17].

Desde los R<sup>2</sup> en la **Tabla 4**, la ecuación de Lineweaver-Burk representa adecuadamente la biodegradación de COT. Asimismo, la ecuación permitió determinar que, los experimentos AEM y

**Tabla 3.** Cinética de degradación de COT en Exp. AEM

Tiempo	COT=S	X	$-\frac{dS}{dt}$	$q = -\frac{dS}{Xdt}$	$\int_0^t X dt$
0	1,44	1,00	1,31	1,31	0,000
0,01	1,39	1,50	1,30	0,87	0,013
0,08	1,28	1,68	1,24	0,74	0,129
0,21	1,04	2,12	1,16	0,55	0,366
0,29	0,86	2,20	1,10	0,50	0,546
0,62	0,59	2,20	0,86	0,39	1,281
1,00	0,45	1,62	0,59	0,36	1,998
1,29	0,29	1,61	0,38	0,23	2,469
1,33	0,26	1,51	0,35	0,23	3,446
1,80	0,22	1,51	0,02	0,01	3,824
día	$g_{COT} L^{-1}$	$g_{SSV} L^{-1}$	$g_{COT} L^{-1} día^{-1}$	$g_{COT} g_{SSV}^{-1} día^{-1}$	$g_{SSV} L^{-1}$

**Tabla 4.** Valores de las constantes cinéticas para cada experimento

Exp	COT	X <sub>0</sub>	$q_{max}^{-1}$	$kc \cdot q_{max}^{-1}$	R <sup>2</sup>	Y <sub>X/S</sub>	k <sub>d</sub>
AEM	1,44	1,00	0,12	0,64	0,988	0,88	0,12
AE025	2,88	0,25	0,13	0,82	0,961	0,69	0,05
AE05	2,88	0,50	0,20	0,65	0,997	1,09	0,74
AE1	2,88	1,00	0,20	0,68	0,998	0,77	0,08
AE3	2,88	3,00	1,03	0,64	0,989	0,87	0,17
	$g_{COT} L^{-1}$	$g_{SSV} L^{-1}$	día $g_{SSV}^{-1} g_{COT}^{-1}$	día		$g_{SSV} g_{COT}^{-1}$	día <sup>-1</sup>



AE1 no presentaron problemas de inhibición por sustrato, puesto que, las pendientes ( $kc \cdot q_{\max}^{-1}$ ) para sus datos fueron similares y las ordenadas ( $q_{\max}^{-1}$ ) se encontraron cercanos a el origen [17], exceptuando el valor 1,03 para el ensayo AE3. De otro lado, el valor más alto de  $kc \cdot q_{\max}^{-1}$  se obtuvo para los datos del experimento AE025, mientras que, los menores valores ( $kc \cdot q_{\max}^{-1} = 0,65 \sim 0,68$  día) fueron para los experimentos AE05, AE1 y AE3. Esto implica que, en el experimento AE025 los microorganismos tienen menor afinidad por la superficie del sustrato ( $kc$  de  $6,31 \text{ g}_{\text{COT}} \text{ g}_{\text{SSV}}^{-1}$ ) por lo que las células se desarrollaron en forma suspendida en el medio de reacción; pero esto no implica que el efecto de hacinamiento celular previsto por la ecuación de Contois no ocurra. Esto se observa en los experimentos (AE05 y AE1) con un menor valor de  $kc$  ( $3,25 \sim 3,4 \text{ g}_{\text{COT}} \text{ g}_{\text{SSV}}^{-1}$ ), donde se evidencia la calidad de ajuste de los datos experimentales con la ecuación de Contois [17]. Sin embargo, el  $kc$  más bajo hallado fue para el AE03 (biomasa inicial tres veces más que la empleada en el experimento AE1), lo que indicó un efecto negativo de la acumulación de la biomasa sobre la biodegradación de COT. Además, cuando la concentración celular aumenta en un medio de oxidación biológica por lotes, se empiezan también a acumular sustancias de desechos en el medio de reacción como inhibidores de enzimas de rutas del metabolismo primario, las cuales desaceleran la velocidad con la que las células se multiplican [17]. Por lo tanto, desde el punto de vista biológico, la inhibición de la velocidad específica de crecimiento puede ser causada por la acumulación concentración de biomasa o subproductos inhibitorios producidos durante la biodegradación.

De los datos experimentales de biodegradación de COT en los experimentos AE1 y AE05 con  $kc \cdot q_{\max}^{-1} = 0,66$  día y  $q_{\max}^{-1} = 0,20$  día  $\text{g}_{\text{SSV}} \text{ g}_{\text{COT}}^{-1}$ , la ecuación 14.2 se estableció como sigue:

$$q = 5,26 \text{ g}_{\text{COT}} \cdot \text{g}_{\text{SSV}}^{-1} \cdot \text{día}^{-1} \frac{S}{3,58 \text{ g}_{\text{COT}} \cdot \text{g}_{\text{SSV}}^{-1} \cdot X + S} \quad [\text{Ec 14.2}]$$

Otro parámetro fundamental en el diseño de PTARs con lodos activados es el coeficiente de rendimiento celular  $Y_x/s$  ( $\text{g}_{\text{SSV}} \text{ g}_{\text{COT}}^{-1}$ ) y la constante cinética del metabolismo endógeno  $K_d$  (día<sup>-1</sup>) [19]. Estas constantes se relacionan con la velocidad de crecimiento

celular y la velocidad de consumo de sustrato ( $q$ ) mediante la ecuación 3:

$$\mu = Y_{X/S} \cdot q - k_d \quad [\text{Ec 14.3}]$$

Donde  $\mu$  es la velocidad de crecimiento específico de los microorganismos ( $\text{día}^{-1}$ ) y viene definida por la ecuación 4. Asimismo,  $k_d$  representa la disminución de la velocidad de crecimiento de biomasa microbiana debido al uso de la biomasa misma como fuente de energía y carbono para su supervivencia (metabolismo endógeno).

$$\mu = \frac{dX}{X \cdot dt} \quad [\text{Ec 14.4}]$$

Los parámetros  $\mu$  y  $k_d$  son estimados gráficamente mediante la ecuación 14.5 [20].

$$\frac{X - X_0}{\int_0^t X dt} = Y_{X/S} \frac{S_0 - S}{\int_0^t X dt} - k_d \quad [\text{Ec 14.5}]$$

De la ecuación 14.5, para los experimentos de biodegradación, se obtuvieron valores de  $\mu$  y  $k_d$  (Tabla 4). Estos valores están en concordancia con la velocidad de consumo de sustrato y el coeficiente de rendimiento celular, puesto que no se requiere el uso de la biomasa misma como fuente de energía y carbono para su supervivencia (metabolismo endógeno) [20].

### 3.3. Efectividad de la configuración biológica-aerobio y CWPO

En esta sección se evalúa la mejor eliminación global de la configuración TBA seguido de proceso CWPO en continuo. Las eficiencias globales de eliminación de COT, NT y CF se muestran en la Tabla 5. Recordando de nuevo, los significados de AEM, AE05, AE1 y AE3 son TBA de AROF matriz ( $2,888 \text{ g}_{\text{COT}} \text{ L}^{-1}$ ) diluida a la mitad con agua ultrapura ( $1,444 \text{ g}_{\text{COT}} \text{ L}^{-1}$ ) con  $1 \text{ g L}^{-1}$  de biomasa, TBA de AROF matriz

**Tabla 5.** Eficiencias globales de eliminación de contaminantes de los procesos integrados

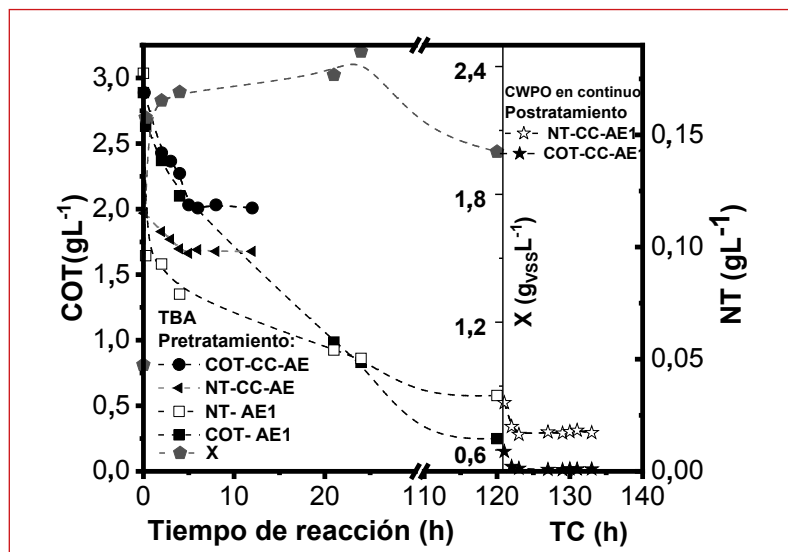
Exp.	Ensayo TBA seguido del ensayo CWPO continuo	COT <sub>0</sub>	NT <sub>0</sub>	X <sub>COT</sub>	X <sub>NT</sub>	X <sub>CF</sub>
1	AEM seguido de CC-AEM	1,444	0,18	95,57	91,39	96,64
2	AE05 seguido de CC-AE054	2,888	0,18	91,23	81,98	86,58
3	AE05 seguido de CC-AE057	2,888	0,18	95,42	90,03	84,03
4	<b>AE1</b> seguido de <b>CC-AE1</b>	2,888	0,18	98,06	86,32	80,76
5	AE3 seguido de CC-AE3	2,888	0,18	90,04	72,06	73,10
6	Ensayo CWPO de CC-AE	2,888	0,18	30,46	14,81	28,90
	Configuración integrada	g <sub>COT</sub> L <sup>-1</sup>	g <sub>NT</sub> L <sup>-1</sup>	%	%	%

Condiciones de reacción mostradas en la Tabla 14.2.

con 0,5 g L<sup>-1</sup> biomasa, TBA de AROF matriz con 1 g L<sup>-1</sup> biomasa y TBA de AROF matriz con 3 g L<sup>-1</sup> biomasa, respectivamente. Las siglas CC-AEM, CC-AE054, CC-AE057, CC-AE1 y CC-AE3, son los ensayos de CWPO en continuo que corresponden a los TBA previos para tratar sus correspondientes efluentes. El único ensayo sin combinación fue el ensayo CWPO de AROF matriz (Entrada 6 en la **Tabla 5**).

Como se esperaba, la mayor eficiencia de eliminación se observó para la combinación “AE1 y CC-AE1” (Exp. 4), que se llevó a cabo con la cantidad estequiométrica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (esta se representa en la **Figura 2**). Mientras que, las eficiencias de las combinaciones con insuficiente H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fueron menores. A pesar de la insuficiente concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> suministrada a los procesos CWPO, las eliminaciones de COT fueron superiores al 90 % en todas las combinaciones biológico-CWPO. Asimismo, la conversión global de NT y CF estuvieron en el intervalo de 72,06 a 91,39 % y 73,10 a 98,61 %, respectivamente. Estos valores de eliminación se justifican puesto que, para conseguir la eliminación completa de un agua residual farmacéutica se requiere adicionar un exceso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> determinado, tal como se indica en Melero et al., (2009) [21].

En resumen, la configuración TBA-CWPO en continuo mostró mayores eliminaciones de COT, NT y CF si se compara a otros resultados publicados obtenidos en otras configuraciones como procesos AOP - proceso biológico [2]. Además, se prueba que los procesos CWPO pueden tratar valores de concentración de



■ **Figura 2.** Evolución de concentraciones de COT y NT en Ensayo CWPO continuo de CC-AE; y X Ensayo TBA de AE1; Ensayo CWPO con  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$  de CC-AE; vs. tiempo de reacción. TC: Tiempo en el caudal de salida.

COT inicial por encima de los  $0,2 \text{ g L}^{-1}$  incluso con insuficiente cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y sin observar lixiviación de hierro del catalizador, con lo que el proceso puede seguir operando sin limitar la eliminación de contaminantes durante el proceso CWPO [6]. Esto lo hace más eficiente que otros procesos como ozonización o procesos UV, puesto que éstos están limitados al reactivo  $\text{O}_3$  y las concentraciones de DQO superiores a  $0,2 \text{ g L}^{-1}$  [7].

### 3.4. La toxicidad del efluente de la configuración biológico-aerobio y CWPO

La toxicidad del agua residual de la industria farmacéutica y su efluente después del tratamiento biológico aeróbico, del CWPO en continuo, según la clasificación de toxicidad planteada por la Comisión Europea, se estableció en el siguiente orden: AE (Altamente tóxico) > CC-AE (Altamente tóxico) > TBA (Media-baja toxicidad) > configuración (AE)-(CC-AE) (Nula toxicidad) [22]. En todos los efluentes de la configuración integrada TBA-CWPO continuo, la toxicidad alcanzó me-

diciones de toxicidad nula o media-baja, demostrando así, que la configuración integrada TBA-CWPO es efectiva para eliminar contaminantes tóxicos de AROF.

## 4. CONCLUSIONES

Los lodos activos obtenidos de una planta depuradora de aguas residuales de una industria farmacéutica y utilizados en los estudios de tratamientos biológicos aerobios (TBA) demostraron ser altamente activos para utilizar el carbono orgánicos total (COT) del agua residual farmacéutica como fuente de carbono y energía. La biodegradación de COT se ajustó muy bien a la ecuación de Contois, lo cual confirma que la degradación del COT y el crecimiento microbiano está influenciada por la biomasa y los subproductos de biodegradación. La COT en el efluente del TBA se eliminó eficazmente mediante el proceso oxidación catalítica promovida por  $H_2O_2$  (CWPO) en continuo a condiciones suaves. Asimismo, la configuración integrada TBA-CWPO además de eliminar el 98 % del COT de un agua residual de origen farmacéutica de COT inicial ( $2700 \text{ mgL}^{-1}$ ), eliminó completamente o redujo hasta niveles bajos la toxicidad de este, revelando que esta integración TBA-CWPO es una alternativa altamente efectiva para la eliminación de los compuestos tóxicos de aguas residuales de origen farmacéutica con  $COT > 1 \text{ gL}^{-1}$ .

## 5. REFERENCIAS

1. OECD, Pharmaceutical Residues in Freshwater: Hazards and Policy Responses, OECD Studi, OECD Publishing, Paris, 2019. <https://doi.org/10.1787/c936f42d-en>. ISBN: 9789264535442 (HTML).
2. Serna-Galvis, E. A., Silva-Agredo, J., Botero-Coy, A. M., Moncayo-Lasso, A., Hernández, F., Torres-Palma, R. A. Effective elimination of fifteen relevant pharmaceuticals in hospital wastewater from Colombia by combination of a biological system with a sonochemical process. *Science of The Total Environment*, 2019, 670, 623–632. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.03.153>. ISSN: 18791026.
3. Cleuvers, M. Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2004, 59 (3), 309–315. [https://doi.org/10.1016/S0147-6513\(03\)00141-6](https://doi.org/10.1016/S0147-6513(03)00141-6). ISSN: 01476513.

4. Kanakaraju, D., Glass, B. D., & Oelgemöller, M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. *Journal of Environmental Management*, 2018, 219, 189–207. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2018.04.103>. ISSN: 1095-8630.
5. Domínguez, C. M., Quintanilla, A., Casas, J. A., & Rodríguez, J. J. Treatment of real winery wastewater by wet oxidation at mild temperature. *Separation and Purification Technology*, 2014, 129 121–128. <https://doi.org/10.1016/J.SEPUR.2014.04.003>. ISSN: 1383-5866.
6. Rueda Márquez, J., Levchuk, I., Sillanpää, M., Rueda Márquez, J. J., Levchuk, I., & Sillanpää, M. Application of catalytic wet peroxide oxidation for industrial and urban wastewater treatment: A review. *Catalysts*, 2018, 8, 673. <https://doi.org/10.3390/catal8120673>. EISSN 2073-4344.
7. de Wilt, A., van Gijn, K., Verhoek, T., Vergnes, A., Hoek, M., Rijnaarts, H., & Langenhoff, A. Enhanced pharmaceutical removal from water in a three step bio-ozone-bio process. *Water Research*, 2018, 138, 97–105. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2018.03.028>. ISSN: 1879-2448.
8. Huacalco, Y., Alvarez, S., Marin, P., Gil, M., Larriba, M., Águeda, V., Ovejero, G., & Garcia, J. Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/multi-walled carbon nanotubes materials for a highly efficient depletion of diclofenac by catalytic wet peroxideoxidation, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26 (2019) 22372–22388. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05597-x>. EISSN: 1614-7499.
9. Huacalco-Aguilar, Alvarez, S., Y., Larriba, M., Águeda, V., Delgado J. A., Ovejero, G., & Garcia, J. Optimization parameters, kinetics and mechanism of naproxen removal by catalytic wet peroxide oxidation with a hybrid iron-based magnetic catalyst. *Catalysts*, 2019, 9, 287. <https://doi.org/10.3390/catal9030287>. EISSN: 2073-4344.
10. Eaton, A. D. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (21st ed.), American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington, DC, USA, 2005.
11. Singleton, V. L., Orthofer, R., & Lamuela-Raventós, R. M. [14] Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. *Methods in Enzymology*, 1999, 299, 152–178. [https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(99\)99017-1](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(99)99017-1). ISSN: 00766879.
12. Usepa, *Method 365.3: Phosphorous, All Forms (Colorimetric, Ascorbic Acid, Two Reagent)*, 1978. [www.epa.gov](http://www.epa.gov). Accessed March 10, 2020.
13. USEPA, *Method 410.4, Revision 2.0: The Determination of Chemical Oxygen Demand by Semi-Automated Colorimetry*, 1993. [www.epa.gov](http://www.epa.gov). Accessed June 1, 2020.
14. Kielka, E., Siedlecka, A., Wolf, M., Stróżak, S., Piekarska, K., & Strub, D. Ecotoxicity assessment of camphor oxime using Microtox assay – Preliminary research. *E3S Web of Conferences*, 2018, 1–6. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20184400066>. ISSN: 22671242
15. Mirzaee, S. A., Jaafarzadeh, N., Gomes, H. T., Jorfi, S., & Ahmadi, M. Magnetic titanium/carbon nanotube nanocomposite catalyst for oxidative degradation of Bisphenol A from high saline polycarbonate plant effluent using catalytic wet peroxide oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370, 372–386. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2019.03.202>. ISSN: 13858947.

16. Wang, Z., & Li, Y. A theoretical derivation of the Contois equation for kinetic modeling of the microbial degradation of insoluble substrates. *Biochemical Engineering Journal*, 2014, 82, 134–138. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2013.11.002>. ISSN: 1873295X.
17. Contois, D. E. Kinetics of Bacterial Growth: Relationship between Population Density and Specific Growth Rate of Continuous Cultures. *Journal of General Microbiology*, 1959, 21, 40–50. <https://doi.org/10.1099/00221287-21-1-40>. ISSN: 0022-1287.
18. Bailey, J. E., & Ollis, D. F. *Fundamentals of Biochemical Engineering*, McGraw-Hill, New York, 1986. ISBN 10: 0070032122.
19. Metcalf-Eddy. *Ingeniería Sanitaria. Tratamiento, evaluación y reutilización de aguas residuales* (Labor), Barcelona, 1994. ISBN: 8433564218.
20. Santamaría, A. R., Andres, J., Gil, C., Felipe, L., Gil, V., Julián, O., & Toro, S. Cinética de crecimiento de *Gluconacetobacter Diazotrophicus* usando melaza de caña y sacarosa: evaluación de modelos, *Acta Biológica Colombiana*, 2019, 24, 38–57. <https://doi.org/10.15446/abc.v24n1.70857>. ISSN: 0120-548X.
21. Melero, J. A., Martínez, F., Botas, J. A., Molina, R., & Pariente, M. I. Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation systems for the treatment of an industrial pharmaceutical wastewater. *Water Research*, 2009, 43, 4010–4018. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2009.04.012>. ISSN: 00431354.
22. European Commission, *Commission Staff Working Document, Accompanying the Document Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of Regions*. European Commission: Brussels, Belgium, 2013. Accessed March 10, 2020.





# ESTUDIO DE SISTEMAS CATALÍTICOS Y DISEÑOS DE REACTORES PARA PROCESOS ELECTRO-FENTON HETEROGÉNEOS

## 1. INTRODUCCIÓN

Los procesos electroquímicos de oxidación avanzada, como la oxidación anódica, y los procesos electroquímicos basados en la reacción Fenton se encuentran entre los más estudiados para la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes en aguas residuales, debido a su carácter ecológico, versatilidad y eficacia, en comparación con otras tecnologías de oxidación avanzada [1, 2]. Estos procesos se basan en la generación electroquímica en el propio reactor de radicales hidroxilo, segundo oxidante más fuerte conocido después del flúor con  $E^\circ (\text{HO}^\bullet/\text{H}_2\text{O}) = 2,8 \text{ V}$  frente al electrodo standard de hidrógeno.

El proceso electro-Fenton consta de varias etapas [3,4], fundamentadas en la producción *in-situ* de peróxido de hidrógeno por la reducción de oxígeno en el cátodo (R1), proceso que depende fuertemente de la intensidad de corriente y del oxígeno disuelto en el medio de reacción, que puede ser suministrado de forma externa y también electro-generado en el ánodo (R2). Este peróxido de hidrógeno reacciona a continuación con especies de  $\text{Fe}^{2+}$  para la producción de radicales hidroxilo según un proceso Fenton

## ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN
2. CATALIZADORES ELECTRO-FENTON HETEROGÉNEOS
  - 2.1 Sistemas con catalizadores sólidos en suspensión
  - 2.2 Sistemas con cátodos funcionalizados con catalizadores activos
3. ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR DE PEROVSKITA  $\text{LaCu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$  EN PROCESOS ELECTRO-FENTON HETEROGÉNEOS
4. DISEÑO DE REACTORES PARA PROCESOS ELECTRO-FENTON
5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS
6. REFERENCIAS

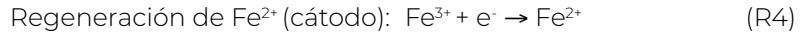
## AUTORES

Sara Díaz-Rullo Edreira  
Ana Cruz del Álamo  
Noelia San Segundo Jiménez  
María Isabel Pariente Castilla  
Juan José Espada Sanjurjo  
Raúl Molina Gil  
Fernando Martínez Castillejo

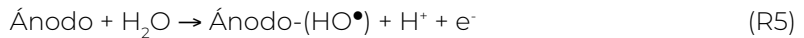
**Grupo de Ingeniería Química y Ambiental (GIQA).**

UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS,  
MÓSTOLES, MADRID (ESPAÑA).

clásico (R3). Finalmente, las especies de  $\text{Fe}^{2+}$  son regeneradas por reducción en el cátodo (R4).



La generación de radicales hidroxilo en estos sistemas electroquímicos se ve incrementada debido a la oxidación del agua que puede producirse directamente sobre la superficie del ánodo (R5), incrementando la eficacia del proceso electro-Fenton, especialmente con ánodos de materiales seleccionados como el diamante dopado con boro (BDD) en lo que se conoce como oxidación anódica [5-7].



El proceso electro-Fenton presenta importantes ventajas con respecto al proceso Fenton convencional, como la minimización del coste de reactivos o de los riesgos de almacenamiento y transporte del peróxido de hidrógeno, al ser generado *in-situ* durante el proceso de depuración. Además, evita la reacción entre el peróxido de hidrógeno y los radicales hidroxilos, al estar la concentración del primero muy limitada en el medio y consumirse casi inmediatamente tras su producción. Por otro lado, también mejora la eficiencia del tratamiento al promover la regeneración electroquímica del  $\text{Fe}^{2+}$ , que es el catalizador principal del proceso Fenton [8,9]. Asimismo, y al igual que ocurre con el proceso Fenton convencional, los iones de hierro en la reacción R3 pueden ser sustituidos de forma efectiva por otros pares redox metálicos, como el cobre, que presenta interesantes ventajas añadidas, como una mayor velocidad de generación de  $\text{HO}^\bullet$ , y de regeneración del par  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  [10,11].

A pesar de las ventajas de aplicar el proceso electro-Fenton para la eliminación de contaminantes en agua, presenta también algunas desventajas características de los procesos Fenton basados en el uso de especies metálicas en disolución. Por un lado, la eficacia del proceso se reduce fuera del rango de pH entre 2,8 y

3,5 debido a la precipitación de hierro en forma de hidróxido [12]. Por otro lado, el uso de especies metálicas en disolución durante el proceso hace necesario un tratamiento posterior de neutralización y eliminación de esas especies en forma de un fango metálico residual que debe ser correctamente gestionado [1].

## 2. CATALIZADORES ELECTRO-FENTON HETEROGÉNEOS

El uso de catalizadores sólidos en el llamado proceso electro-Fenton heterogéneo permite superar estos inconvenientes, debido a que, no solo eliminan la necesidad de neutralización y gestión del fango residual generado con sus gastos asociados [4,13], si no que supera la limitación del rango de pH óptimo de aplicación, al ser un proceso eficiente prácticamente con independencia del pH [14–16]. Así mismo, facilita la separación del catalizador del agua residual tratada, permitiendo la reutilización de este y el diseño de sistemas de reacción para su operación en continuo, incrementando la eficiencia del proceso, facilitando su automatización y reduciendo los costes totales del mismo, en comparación con los sistemas electro-Fenton homogéneos [4,12,13].

### 2.1. Sistemas con catalizadores sólidos en suspensión

Los primeros pasos en el proceso electro-Fenton heterogéneo se realizaron añadiendo partículas de óxidos metálicos en suspensión, fundamentalmente de hierro (magnetita, goetita, hematita, y más recientemente pirita y calcopirita), a los sistemas electroquímicos, en sustitución de los iones metálicos del proceso homogéneo [17,18]. Sin embargo, la eficacia del proceso parece estar relacionada con la capacidad del sólido para regular la liberación de  $\text{Fe}^{2+}$  al medio, conviviendo los procesos catalíticos homogéneos y heterogéneos en la eliminación de los contaminantes, y limitando la capacidad de reutilización del catalizador sólido debido a un exceso de lixiviación y pérdida de fase activa metálica en la reacción electroquímica [19]. Esto mejora el proceso electro-Fenton, debido a la contribución catalíti-

ca homogénea de estas especies, pero limita la recuperación y reutilización del catalizador.

Junto a estas fuentes de compuestos metálicos naturales, podemos encontrar óxidos sintéticos preparados en el laboratorio diseñados para incrementar la actividad y estabilidad de la fase metálica en las condiciones del proceso electro-Fenton heterogéneo. En este sentido, óxidos mixtos no estequiométricos con defecto de oxígeno en su estructura, han mostrado una elevada actividad y estabilidad en la eliminación de contaminantes orgánicos en un amplio rango de pH, siendo especialmente activos y estables a valores de pH entre 6,5 y 7,5 [14,20].

Finalmente, la síntesis de óxidos metálicos en forma de nanopartículas y el soporte de las especies activas en diferentes materiales sólidos, inorgánicos y orgánicos, es otra alternativa para mejorar la eficacia del proceso electro-Fenton heterogéneo en términos de estabilidad del catalizador y minimizando la lixiviación de especies activas al medio de reacción. Hay multitud de ejemplos en bibliografía en el uso de zeolitas y otros materiales como soportes (**Tabla 1**), aunque actualmente los materiales basados en ciertos tipos de MOF (*metallic organic frameworks*) o en estructuras carbonosas derivadas de ellos están cobrando cada vez más relevancia, debido a su elevada porosidad, flexibilidad en cuanto al diseño de su estructura mediante el control del tamaño y capacidad de funcionalización de sus poros, generando centros metálicos catalíticamente activos muy accesibles y de elevada capacidad redox [21].

## 2.2. Sistemas con cátodos funcionalizados

De forma paralela a los catalizadores electro-Fenton heterogéneos, en los últimos años ha ganado relevancia el diseño de materiales para cátodos funcionalizados con metales de transición, que puedan hacer de cátodos electroactivos para la generación de  $H_2O_2$ , y con capacidad de catalizador electro-Fenton [27]. Atendiendo al material en el que están soportados esas especies metálicas activas, los cátodos funcionalizados para aplicaciones electro-Fenton pueden clasificarse en tres gran-

**Tabla 1.** Resumen de estudios recientes de sistemas electro-Fenton heterogéneos con catalizadores en suspensión

Catalizador	Sistema	Resultados	Ref.
Calcopirita (CuFeS <sub>2</sub> )	Cefalexina (50 mgL <sup>-1</sup> ) Electrodos: DSA®-O <sub>2</sub> (IrO <sub>2</sub> ) / cátodo de difusión de aire (carbono-PP) 125 mA (50 mAcm <sup>-2</sup> ); pH natural; aireación 1,1 mLmin <sup>-1</sup>	Eliminación de cefalexina (30 min): 100% Eliminación de COT (300 min): 43 %	[17]
Pirita (FeS <sub>2</sub> )	Ácido vanílico (0,1 mM) Electrodos: Pt/CF 300 mA; pH 3; aireación 1 mLmin <sup>-1</sup>	Eliminación de ácido vanílico (12 min): 100% Eliminación de COTC (4h): 89,2%	[18]
Perovskita LaCu <sub>0,5</sub> Mn <sub>0,5</sub> O <sub>3</sub>	Azul de metileno, MB (10 mgL <sup>-1</sup> ) Electrodos: TiO <sub>2</sub> , IrO <sub>2</sub> /grafito 23 mA (2,6 mAcm <sup>-2</sup> ); pH 6,5; aireación 20 mLmin <sup>-1</sup>	Eliminación de MB (90 min): 100% Eliminación de COT (4h): 26%	[14]
Ferrita CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,4-diclorofenol, 2,4-DCP (10 mgL <sup>-1</sup> ) Electrodos: Fe/polímero de carbono (PCC) 10 mA; pH 7,5; burbujeo de aire	Eliminación de 2,4-DCP (120 min): 98,3%. Eficiencia en la corriente de mineralización: 13,2%	[20]
Perovskita Sr <sub>2</sub> FeCuO <sub>6</sub>	Cotina (50 mgL <sup>-1</sup> ) Electrodos: Carbon Felt (CF) / BDD 200 mA (8 mAcm <sup>-2</sup> ); pH 3; saturada en O <sub>2</sub>	Eliminación de COT (60 min): 27,05% Eliminación de COT (360min): 58,14%	[22]
Fe-ZSM 5	Azul ácido 25, AA25 (200 mg/L) Electrodos: grafito 500 mA (14,5 mAcm <sup>-2</sup> ); pH 3.	Eliminación de AA25 (90 min): 90%	[23]
	Reactivo rojo 120, RR120 (10 mgL <sup>-1</sup> ) Ánodo: Grafito 100 mA; pH 3; aireación continua	Eliminación RR120 (30 min): 98 %	[24]
Nano partículas de Fe-perlita	Sulfametizol (25 mgL <sup>-1</sup> ) Electrodos: Carbon Felt (CF) / BDD 100 mA; pH 3; aireación 1 mLmin <sup>-1</sup>	Eliminación de sulfametizol (15 min): 100% Eliminación de COT (10 min): 64-66% Eliminación de COT en reactor continuo (TRH: 18 h): 70%	[25]
NH <sub>2</sub> -MIL(Fe)-88B MOF	Gemfibrozilo Electrodos: cátodo de difusión de aire (carbon-teflón) / RuO <sub>2</sub> . 50 mA; pH 5,5; aireación 1 mLmin <sup>-1</sup>	Eliminación de gemfibrozilo (60 min): 95%	[21]
Nanopartículas de Cu en MOF HKUST-1, embebidas en óxido de grafeno	Rodamina B, RhB (40 mg L <sup>-1</sup> ) Electrodos: Grafito felt/BDD 30 mA (3,0 V); pH 3-9; aireación 0,2 mLmin <sup>-1</sup>	Eliminación de RhB (150 min): 100% Eliminación de COT (150 min): 81.5%	[26]

des grupos [12]: cátodos de partículas con metales soportados (o electrodos 3D), cátodos de carbono modificados con partículas de alto contenido metálico, aerogeles de carbono con partículas de alto contenido metálico embebidas en su estructura

macroporosa (**Tabla 2**). En el primer caso, las partículas suelen estar empaquetadas entre dos electrodos (un cátodo adicional y un ánodo) en la celda electroquímica. En el segundo caso, aunque los materiales carbonosos comúnmente usados como cátodos son los más habituales para la funcionalización con metales catalíticos [12,27], es importante destacar el soporte de especies de hierro sobre cátodos metálicos no carbonosos (ma-

**Tabla 2.** Resumen de estudios recientes en sistemas electro-Fenton heterogéneos con electrodos catalíticamente activos

Cátodo activo	Sistema	Resultados	Ref
Fe-MFI en carbon felt (Fe-MFI@CF)	Colorante AO7 (0,1 mM) Ánodo: Lámina de Pt pH 6,5	Eliminación de AO7 (40 min): 100% Eliminación de COT (8h): 26,6%	[30]
Mn/Fe soportado sobre carbono poroso	Triclosán (10 mgL <sup>-1</sup> ) Ánodo: Pt 40 mA; pH 3; Aireación continua.	Eliminación de triclosán (120 min): 100 % Eliminación de COT (240 min): 57 %	[31]
Nanopartículas de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> embebidas en aerogel de grafeno	Rodamina, RhB (10 mgL <sup>-1</sup> ) Ánodo: Pt 30 mAcm <sup>-2</sup> ; pH 3; burbujeo de oxígeno 0,1 mLmin <sup>-1</sup>	Eliminación de RhB (30 min): 99% Eliminación de DQO (30 min): 82 %	[32]
Malla de acero inoxidable recubierta de magnetita	Azul de metileno, MB (10 mgL <sup>-1</sup> ) Ánodo: Barra de grafito 3V; pH 3 y 7.	Eliminación MB a pH 3 (90 min): 100% Eliminación MB a pH 7 (150 min): 100%	[28]
Espuma metálica de FeCrAl recubierta de magnetita	Azul de metileno, MB (10 mgL <sup>-1</sup> ) Ánodo: Barra de grafito 2V; pH 3	Eliminación de MB (60 min): 99,8 %	[33]
Citrato de Fe sobre fibras de carbón activo (Cit-Fe/ACFs)	Ibuprofeno (10 mgL <sup>-1</sup> ) Ánodo: RuO <sub>2</sub> /Ti 7 mAcm <sup>-2</sup> ; pH 6,8; aireación 100 mLmin <sup>-1</sup>	Eliminación de ibuprofeno (120 min): 97 % Eliminación de COT (120 min): 43 %	[34]
Partículas de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> embebidas en MOF MIL-101 pirolizado	4-Nitrofenol, 4NP (50 mgL <sup>-1</sup> ) Ánodo: BDD 5mAcm <sup>-2</sup> ; pH 3	Eliminación de 4NP (120 min): 100 % Eliminación de COT (120 min): 52 %	[35]
Óxido de hierro sobre carbón poroso dopado con nitrógeno	Fenol (50 mgL <sup>-1</sup> ) Ánodo: Pt 0,6V; pH 6; burbujeo de oxígeno 20 mLmin <sup>-1</sup>	Eliminación de fenol (120 min): 100 % Eliminación de COT (420 min): 90 %	[36]
FeCu embebido en aerogel de carbón	Dimetil-tereftalato, DMP, imidacloprid, IMI, bisfenol A, BPA, y ácido perfluorooctanoico, PFOA (50 mgL <sup>-1</sup> ) Ánodo: BDD 30 mA (15 mAcm <sup>-2</sup> ); pH 3 y 7; burbujeo de oxígeno 100 mL min <sup>-1</sup>	Eliminación de COT (pH 3, 240 min): 88-99 %	[37]

llas de acero o espumas metálicas porosas) aparecidos en la bibliografía reciente, obteniendo materiales muy estables frente al proceso de lixiviación [28,29]. Finalmente, el uso de aerogeles de carbono permite la obtención de macroestructuras con elevada porosidad para el soporte de las especies activas, pero manteniendo sus excelentes propiedades electroquímicas.

### 3. ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR DE PEROVSKITA ( $\text{LaCu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ ) EN PROCESOS ELECTRO FENTON HETEROGÉNEOS

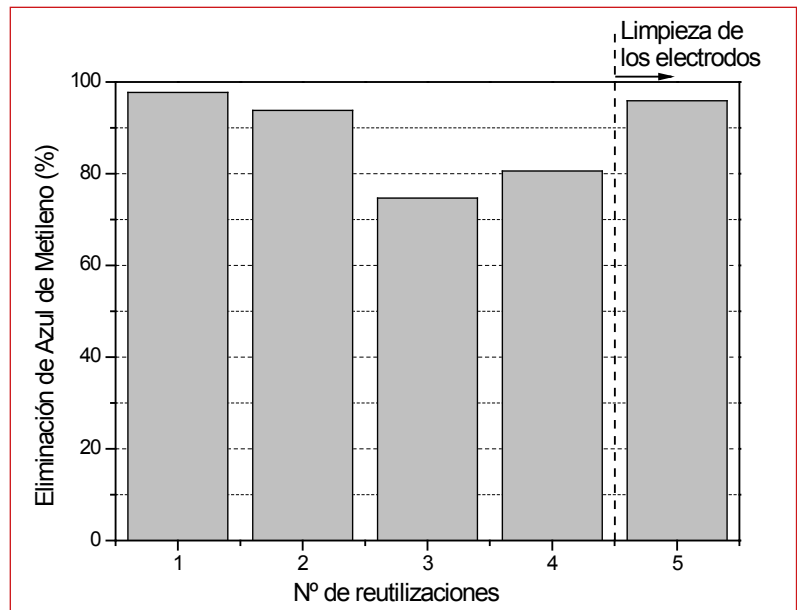
El Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos (GIQA) cuenta con amplia experiencia en el diseño de catalizadores tipo Fenton heterogéneos para el tratamiento de contaminantes en aguas residuales. La perovskita  $\text{LaCu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ , debido a su elevada actividad y estabilidad, es uno de los materiales más prometedores propuestos por este grupo dentro del proyecto REMTAVARES como catalizadores electro-Fenton heterogéneos para la eliminación de contaminantes recalcitrantes en aguas residuales. En estos materiales, el ion cobre permite la reducción del peróxido de hidrógeno a radicales hidroxilo, mientras que la estructura tipo perovskita dota de elevada estabilidad a esa especie metálica en el catalizador sólido.

Dentro de los procesos Fenton heterogéneos, este material se ha utilizado en polvo y conformado en forma de relleno macroporoso de reactores de lecho fijo para la eliminación de carbamazepina en disolución acuosa y el tratamiento de aguas residuales hospitalarias con elevada carga de fármacos residuales en su composición [38]. En este sistema, se demostró las importantes propiedades catalíticas de la perovskita como catalizador tipo Fenton, consiguiendo eliminaciones de todos los fármacos residuales presentes en el agua hospitalaria (antibióticos, antiinflamatorios, anticancerígenos, agentes de contraste para rayos X, etc.) por encima del 90-95 %, a pH cercano a la neutralidad (5,5), temperaturas y dosis de peróxido de hidrógeno moderadas ( $70\text{ }^\circ\text{C}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COT} = 5,3$ ) en un lecho catalítico

de 3 g (y tiempo de residencia de 3 minutos). El catalizador fue activo en el proceso continuo de tratamiento del agua durante más de 70 h de operación, sin pérdida de actividad y sin lixiviación apreciable de especies metálicas al agua tratada.

El GIQA también ha propuesto la perovskita  $\text{LaCu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$  como catalizador electro-Fenton heterogéneo en reactores de celda única para la eliminación de azul de metileno como contaminante modelo. El catalizador mostró una elevada eficacia en el proceso en un amplio rango de pH (3 a 8,5), aunque un pH cercano a la neutralidad de 6,5 permitió obtener valores de eliminación de azul de metileno superiores al 99 % transcurridos 120 minutos, junto con una mineralización de COT del 25 %. El catalizador fue reutilizado repetidas veces sin pérdida de eficacia aparente, y sin necesidad de ningún proceso de regeneración del mismo **(Figura 1)** [14].

Finalmente, el sistema electro Fenton con  $\text{LaCu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$  como catalizador heterogéneo se ha probado recientemente en la



■ **Figura 1.** Eliminación de azul de metileno en reacciones electroFenton sucesivas: [Azul de metileno]=10 mg/L; [ $\text{LaCu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ ]=1,8 g/L; pH = 6,5; 3V (2,6 mA/cm<sup>2</sup>);  $Q_{\text{aire}}$  = 20 mL/min.



eliminación de microcontaminantes farmacéuticos emergentes incluidos en la última lista de vigilancia de la Unión Europea (Decisión de ejecución (UE) 2020/1161). Se han estudiado la ciprofloxacina y la amoxicilina, ambos antibióticos ampliamente utilizados y detectados residualmente en ríos y otras aguas superficiales naturales debido a su presencia en los efluentes de las depuradoras por su carácter recalcitrante, persistente y refractario a tratamientos convencionales de depuración de aguas residuales [39,40]. El sistema electro-Fenton heterogéneo consiguió eliminar completamente ambos antibióticos en 60 minutos, en concentraciones bajas de 5 mg/L, a pH inicial de la disolución problema de 6-7. Además, la lixiviación de especies metálicas por parte del catalizador fue inferior al 2 %, manteniéndose la presencia de cobre en la disolución tratada muy por debajo del límite de vertido máximo permitido, posibilitando su reutilización en reacciones consecutivas sin ningún tipo de tratamiento para su regeneración.

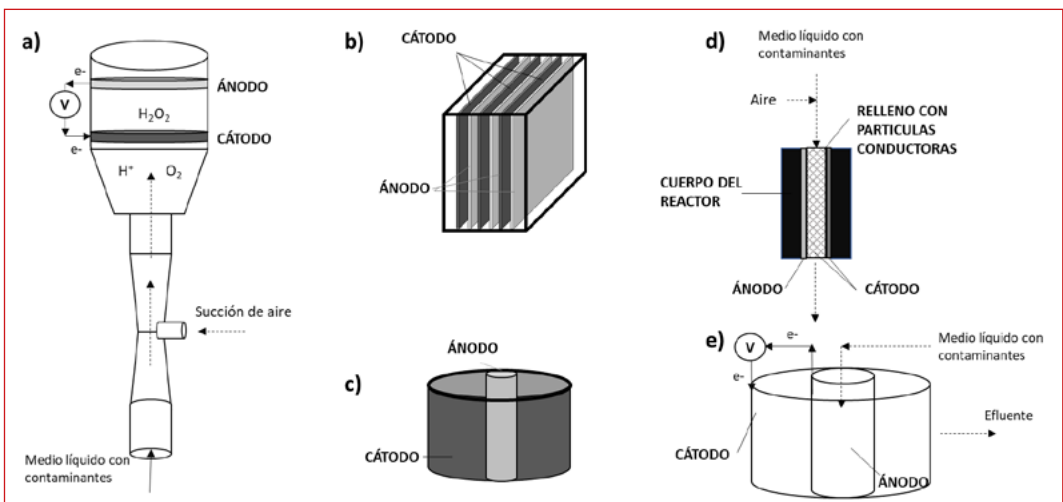
## 4. DISEÑO DE REACTORES PARA PROCESOS ELECTRO-FENTON

Además de la selección de un catalizador apropiado, la eficacia del proceso electro-Fenton está muy influenciada por el diseño del reactor en el que se lleva a cabo el proceso. Por un lado, la generación *in-situ* del peróxido de hidrógeno necesario para el proceso requiere de cátodos altamente efectivos en la descomposición del oxígeno disuelto en el medio (reacción R1). Las configuraciones de cátodos más estudiadas para favorecer la producción de peróxido de hidrógeno van desde estructuras porosas o lechos de partículas inmersos en el medio de reacción que ofrecen elevada superficie para que el oxígeno disuelto mediante burbujeo se reduzca, hasta electrodos de difusión de gas (GDE) que cuentan con una capa de elevada conductividad eléctrica y una capa de difusión, a través de la que se bombea el oxígeno (puro o en corriente de aire), maximizando el contacto gas/electrodo y la concentración del gas disuelto alrededor de la superficie electroquímicamente activa [19].

Asegurar un suministro continuo de oxígeno al reactor también es un factor clave. En este sentido, además del burbujeo de

una corriente de gas directamente al medio, se investigan otras propuestas alternativas que eliminan la necesidad de bombeo, como el uso de cátodos rotatorios que evitan la necesidad de burbujear aire, reactores presurizados, o diseños con alimentación de la corriente problema a través de un tubo Venturi para promover la entrada de aire mediante succión ("jet-aerator", **Figura 2a**) [4].

La geometría o disposición cátodo-ánodo es otro punto crítico en el diseño del reactor para maximizar la producción de peróxido de hidrógeno en el sistema. Sobre la configuración típica de dos electrodos de forma cilíndrica sumergidos en el medio de reacción, pueden encontrarse diferentes aproximaciones, como su disposición de los electrodos en placas planas para minimizar la distancia entre ellos (**Figura 2b**), o el diseño en configuración anular para maximizar el volumen de trabajo (**Figura 2c**). Configuraciones alternativas incluyen el uso de reactores donde el cátodo se va mojando con la disolución problema y el oxígeno se ha disuelto previamente, mejorando la difusión de este a la superficie del electrodo e incrementando la velocidad de producción de  $H_2O_2$  (**Figura 2d**), o el uso de membranas tubulares conductoras como ánodo y cátodo (**Figura 2e**), lo que mejora la transferencia de materia sin necesidad de aireación adicional [4].



■ **Figura 2.** Ejemplos de diferentes configuraciones de reactor para procesos electro-Fenton a) reactor "jet-aerator", b) electrodos planos, c) configuración anular, d) reactor "trickle-bed" y e) reactor con membranas tubulares (adaptado de [4]).

## 5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

El diseño de sistemas electro-Fenton heterogéneos requiere un compromiso entre eficiencia en términos de consumo de energía y coste de electrodos y catalizadores, y efectividad de tratamiento. Con vistas a una aplicación a escala industrial de estos procesos, los mayores retos están en el catalizador, especialmente en aquellos catalizadores soportados sobre el cátodo, dado que un parámetro clave del proceso electro-Fenton es la producción asequible y económica de peróxido de hidrógeno en el cátodo. Así mismo, la estabilidad de las especies metálicas en un amplio rango de pH, evitando su disolución a pH inferiores a 4 es otro punto clave para proponer los sistemas heterogéneos para ampliar las posibilidades de utilización de estos sistemas en el tratamiento de aguas residuales industriales de diferentes orígenes. Teniendo esto en cuenta, materiales como los óxidos mixtos tipo perovskita, o aquellos basados en MOF, ambos diseñados por el GIQA dentro del proyecto REMTAVARES, presentan un prometedor futuro en su aplicación en sistemas electro-Fenton heterogéneos para el tratamiento de contaminantes en disolución acuosa.

Desde el punto de vista del diseño del reactor, una correcta caracterización de la fluidodinámica del reactor electro-Fenton es crítica para el desarrollo de modelos que acoplen los fenómenos de transferencia de materia, hidrodinámica y electroquímica, que permitan predecir la eficiencia del sistema y permitan el análisis de diferentes aspectos del diseño en etapas previas a la implementación industrial. Por último, un mayor número de estudios en planta piloto es necesario para obtener información fiable acerca del consumo y necesidades energéticas de cada una de las configuraciones propuestas.

No podemos olvidar que el objetivo final es el diseño de sistemas a gran escala que permitan el tratamiento en continuo de aguas residuales reales, con un coste aceptable.

## 6. REFERENCIAS

1. Poza-Nogueiras, V.; Rosales, E.; Pazos, M.; Sanromán, M.Á. Current advances and trends in electro-Fenton process using heterogeneous catalysts – A review, *Chemosphere*, 2018, 201, 399–416. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.03.002.
2. Oturan, M. A.; Aaron, J.-J. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 2014, 44, 2577–2641, doi: 10.1080/10643389.2013.829765.
3. Brillas, E.; Sirés, I.; Oturan, M. A. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry, *Chem. Rev.*, 2009, 109, 6570–6631. doi: 10.1021/cr900136g.
4. Monteil, H.; Péchaud, Y.; Oturan, N.; Oturan, M. A. A review on efficiency and cost effectiveness of electro- and bio-electro-Fenton processes: Application to the treatment of pharmaceutical pollutants in water, *Chem. Eng. J.*, 2019, 376, 119577. doi: 10.1016/j.cej.2018.07.179.
5. Muzyka, K.; Sun, J.; Fereja, T. H.; Lan, Y.; Zhang W., Xu, G. Boron-doped diamond: current progress and challenges in view of electroanalytical applications, *Anal. Methods*, 2019, 11, 397–414, doi: 10.1039/C8AY02197J.
6. Olvera-Vargas, H. et al., Electro-Fenton treatment of real pharmaceutical wastewater paired with a BDD anode: Reaction mechanisms and respective contribution of homogeneous and heterogeneous [rad]OH, *Chem. Eng. J.*, 2021, . 404, 126524. doi: 10.1016/j.cej.2020.126524.
7. Raschitor, A.; Llanos, J.; Rodrigo, M. A.; Cañizares, P. Combined electrochemical processes for the efficient degradation of non-polar organochlorine pesticides, *J. Environ. Manage.*, 2019, 248, 109289. doi: 10.1016/j.jenvman.2019.109289.
8. Sirés, I.; Brillas, E.; Oturan, M. A.; Rodrigo, M. A.; Panizza, M. Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2014, 21, 8336–8367. doi: 10.1007/s11356-014-2783-1.
9. Oturan N.; Oturan, M. Electro-Fenton Process: Background, New Developments, and Applications, in *Electrochemical Water and Wastewater Treatment*, 2018, 193–221.
10. Oturan, N.; Zhou, M.; Oturan, M. A. Metomyl Degradation by Electro-Fenton and Electro-Fenton-Like Processes: A Kinetics Study of the Effect of the Nature and Concentration of Some Transition Metal Ions As Catalyst, *J. Phys. Chem. A*, 2010, 114, pp. 10605–10611. doi: 10.1021/jp1062836.
11. Santana-Martínez, G. et al.. Electro-Fenton and Electro-Fenton-like with in situ electrogeneration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and catalyst applied to 4-chlorophenol mineralization, *Electrochim. Acta*, 2016, 195, 246–256. doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2016.02.093.
12. Ganiyu, S. O.; Zhou, M.; Martínez-Huitle, C. A. Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: A critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 235, 103–129. doi: 10.1016/j.apcatb.2018.04.044.

13. Casado, J. Towards industrial implementation of Electro-Fenton and derived technologies for wastewater treatment: A review, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2019, 7, 102823. doi: 10.1016/J.JECE.2018.102823.
14. Cruz del Álamo, A.; Zou, R.; Pariente, M. I.; Molina, R.; Martínez, F.; Zhang, Y. Catalytic activity of LaCu<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> perovskite at circumneutral/basic pH conditions in electro-Fenton processes, *Catal. Today*, 2021, 361, 159–164. doi: 10.1016/j.cattod.2020.03.027.
15. Li, J.; Ai, Z.; Zhang, L. Design of a neutral electro-Fenton system with Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ACF composite cathode for wastewater treatment, *J. Hazard. Mater.*, 2009, 164, 18–25. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.07.109.
16. Nidheesh, P. V.; Olvera-Vargas, H.; Oturan, N.; Oturan, M. A. Heterogeneous Electro-Fenton Process: Principles and Applications, in *Electro-Fenton Process: New Trends and Scale-Up*, M. Zhou, M. A. Oturan, and I. Sirés, Eds. Singapore: Springer Singapore, 2018, 85–110.
17. Droguett C. *et al.*, Treatment of antibiotic cephalexin by heterogeneous electrochemical Fenton-based processes using chalcopyrite as sustainable catalyst, *Sci. Total Environ.*, 2020, 740, 140154. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.140154.
18. Ouiriemmi I. *et al.*, Heterogeneous electro-Fenton using natural pyrite as solid catalyst for oxidative degradation of vanillic acid, *J. Electroanal. Chem.*, 2017, 797, 69–77, doi: 10.1016/j.jelechem.2017.05.028.
19. Sirés I.; Brillas, E. Upgrading and expanding the electro-Fenton and related processes, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2021, 100686, doi: 10.1016/j.coelec.2020.100686.
20. Wang Z. *et al.*, Heterogeneous Electro-Fenton system for efficient degradation of 2,4-DCP: Dual activation of O<sub>2</sub> for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generation and oxygen-defect cobalt ferrite catalysts, *Sep. Purif. Technol.*, 2021, 255, 117731. doi: 10.1016/j.seppur.2020.117731.
21. Ye, Z.; Padilla, J. A.; Xuriguera, E.; Brillas, E.; Sirés, I. Magnetic MIL(Fe)-type MOF-derived N-doped nano-ZVI@C rods as heterogeneous catalyst for the electro-Fenton degradation of gemfibrozil in a complex aqueous matrix, *Appl. Catal. B Environ.*, 2020, 266, p. 118604, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.118604.
22. Ben Hammouda S. *et al.*, Efficient heterogeneous electro-Fenton incineration of a contaminant of emergent concern-cotinine- in aqueous medium using the magnetic double perovskite oxide Sr<sub>2</sub>FeCuO<sub>6</sub> as a highly stable catalyst: Degradation kinetics and oxidation products, *Appl. Catal. B Environ.*, 2019, 240, 201–214. doi: 10.1016/J.APCATB.2018.09.002.
23. Ahmadi Zahrani A.; Ayati, B. Using heterogeneous Fe-ZSM-5 nanocatalyst to improve the electro Fenton process for acid blue 25 removal in a novel reactor with orbiting electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 2020, 873, 114456. doi: 10.1016/j.jelechem.2020.114456.
24. Rostamizadeh, M.; Jafarizad, A.; Gharibian, S. High efficient decolorization of Reactive Red 120 azo dye over reusable Fe-ZSM-5 nanocatalyst in electro-Fenton reaction, *Sep. Purif. Technol.*, 2018, 192, 340–347. doi: 10.1016/j.seppur.2017.10.041.
25. Puga, A.; Rosales, E.; Pazos, M.; Sanromán, M. A. 'Prompt removal of antibiotic by adsorption/electro-Fenton degradation using an iron-

doped perlite as heterogeneous catalyst, *Process Saf. Environ. Prot.*, 2020, 144, 100–110. doi: 10.1016/j.psep.2020.07.021.

26. Yang Y. *et al.*, Heterogeneous Electro-Fenton catalysis with HKUST-1-derived Cu@C decorated in 3D graphene network, *Chemosphere*, 2020, 243, 125423. doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125423.
27. Nair, K. M.; Kumaravel, V.; Pillai, S. C. Carbonaceous cathode materials for electro-Fenton technology: Mechanism, kinetics, recent advances, opportunities and challenges, *Chemosphere*, 2021, 269, 129325. doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.129325.
28. Choe, Y. J.; Kim, J.; Byun, J. Y.; Kim, S. H. An electro-Fenton system with magnetite coated stainless steel mesh as cathode, *Catal. Today*, 2021, 359, 16–22. doi: 10.1016/j.cattod.2019.06.062.
29. Kim, D. H.; Yu, B. Y.; Cha, P. R.; Yoon, W. Y.; Byun, J. Y.; Kim, S. H. A study on FeCrAl foam as effective catalyst support under thermal and mechanical stresses, *Surf. Coatings Technol.*, 2012, 209, 169–176. doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.08.017.
30. Huong Le, T. X.; Drobek, M.; Bechelany, M.; Motuzas, J.; Julbe, A.; Cretin, M. 'Application of Fe-MFI zeolite catalyst in heterogeneous electro-Fenton process for water pollutants abatement', *Microporous Mesoporous Mater.*, 2019, 278, 64–69. doi: 10.1016/j.micromeso.2018.11.021.
31. Zhou, X.; Xu, D.; Chen, Y.; Hu, Y. Enhanced degradation of triclosan in heterogeneous E-Fenton process with MOF-derived hierarchical Mn/Fe@PC modified cathode, *Chem. Eng. J.*, 2020, 384, 123324. doi: 10.1016/j.cej.2019.123324.
32. Cao, X.; Jiang, D.; Huang, M.; Pan, J.; Lin, J.; Chan, W. Iron oxide nanoparticles wrapped in graphene aerogel composite: Fabrication and application in electro-fenton at a Wide pH, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2020, 587, 124269. doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.124269.
33. Do, T. M.; Byun, J. Y.; Kim, S. H. An electro-Fenton system using magnetite coated metallic foams as cathode for dye degradation, *Catal. Today*, 2017, 295, 48–55. doi: 10.1016/j.cattod.2017.05.016.
34. Liu D. *et al.*, Enhanced degradation of ibuprofen by heterogeneous electro-Fenton at circumneutral pH, *Chemosphere*, 2018, 209, 998–1006. doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.06.164.
35. Dong P. *et al.*, Quasi-MOF derivative-based electrode for efficient electro-Fenton oxidation, *J. Hazard. Mater.*, 2021, 401, 123423. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123423.
36. Cao, P.; Quan, X.; Zhao, K.; Chen, S.; Yu, H.; Niu, J. Selective electrochemical H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generation and activation on a bifunctional catalyst for heterogeneous electro-Fenton catalysis, *J. Hazard. Mater.*, 2020, 382, 121102. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121102.
37. Zhao, H.; Qian, L.; Chen, Y.; Wang, Q.; Zhao, G. Selective catalytic two-electron O<sub>2</sub> reduction for onsite efficient oxidation reaction in heterogeneous electro-Fenton process, *Chem. Eng. J.*, 2018, 332, 486–498. doi: 10.1016/j.cej.2017.09.093.
38. del Álamo, A. C.; González, C.; Pariente, M. I.; Molina, R.; Martínez, F. Fenton-like catalyst based on a reticulated porous perovskite material:

Activity and stability for the on-site removal of pharmaceutical micropollutants in a hospital wastewater, *Chem. Eng. J.*, 2020, 401, 126113. doi: 10.1016/j.cej.2020.126113.

39. Ferrando-Climent, L.; Rodriguez-Mozaz, S.; Barceló, D. Incidence of anticancer drugs in an aquatic urban system: From hospital effluents through urban wastewater to natural environment, *Environ. Pollut.*, 2014, 193, 216–223. doi: 10.1016/J.ENVPOL.2014.07.002.
40. Hrioua A. et al., Recent advances in electrochemical sensors for amoxicillin detection in biological and environmental samples, *Bioelectrochemistry*, 2021, 137, 107687. doi: 10.1016/j.bioelechem.2020.107687.





# APLICABILIDAD DE LA OXIDACIÓN HÚMEDA PARA AUMENTAR LA BIODEGRADABILIDAD DE CORRIENTES ACUOSAS RETADORAS DE REFINERÍA

## 1. INTRODUCCIÓN

La aplicación de la tecnología más adecuada para el tratamiento de un determinado vertido industrial se encuentra muy condicionada por la naturaleza de su carga contaminante: nivel de sólidos en suspensión, contenido en materia orgánica (biodegradable o refractaria), o presencia de aceites y metales pesados. Asimismo, el caudal o volumen medio de tratamiento, junto a los límites de vertido establecidos según la legislación vigente, resultan determinantes en la selección del procedimiento de tratamiento más apropiado. Como consecuencia de ello, no existe una solución genérica, sino que cada corriente acuosa residual debe ser evaluada de forma específica para seleccionar y diseñar la estrategia de tratamiento más favorable.

La presencia en el agua de determinadas sustancias orgánicas generadas en los procesos productivos puede producir efectos tóxicos, inhibitorios o no biodegradables en los reactores biológicos utilizados en las plantas centralizadas de tratamiento de aguas residuales [1]. Durante años se han desarrollado tecnologías alternativas para el tratamiento de aguas

## ÍNDICE

### 1. INTRODUCCIÓN

- 1.1 Proceso de oxidación húmeda
- 1.2 Tecnologías industriales de oxidación húmeda con aire
- 1.3 Plantas industriales de oxidación húmeda en Europa
- 1.4 Tratamiento de corrientes de cáusticos gastados mediante el proceso WAO

### 2. APLICABILIDAD EN UNA CORRIENTE RESIDUAL REAL

- 2.1 Oxidación húmeda de una corriente de cáusticos gastados de refinería
- 2.2 Biodegradabilidad del agua residual tratada

### 3. CONCLUSIONES

### 4. REFERENCIAS

## AUTORES

Carlos González Gómez<sup>1,2</sup>

María Isabel Pariente Castilla<sup>1</sup>

Raúl Molina Gil<sup>1</sup>

María de la O Masa Lorenzo<sup>2</sup>

Laura Gómez Espina<sup>2</sup>

Fernando Martínez Castillejo<sup>1</sup>

Juan Antonio Melero Hernández<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Grupo de Ingeniería Química y Ambiental (GIQA).

UNIVERSITY REY JUAN CARLOS,  
MÓSTOLES, MADRID (ESPAÑA).

<sup>2</sup> Repsol Technology Lab.

MÓSTOLES, MADRID (ESPAÑA).

residuales industriales con compuestos orgánicos refractarios, en las que el tratamiento biológico directo no resulta efectivo. Entre estas tecnologías destacan los procesos de oxidación húmeda que se llevan comercializado con éxito durante más de 50 años con más de 200 sistemas de oxidación húmeda construidos a escala industrial y operados para una gran variedad de aplicaciones que van desde el tratamiento de residuos peligrosos, la fabricación de componentes de ordenadores, producción química o hasta la generación de productos alimentarios [2]. Estos procesos se pueden diseñar como tratamiento único para conseguir la mineralización completa de los contaminantes problemáticos en dióxido de carbono y agua, o como pretratamiento parcial hacia otros productos más sencillos de eliminar y que presentan menor toxicidad para los sistemas de tratamiento biológico convencionales [1].

De las diferentes corrientes acuosas residuales generadas en la industria del refino del petróleo resultan especialmente complejas las corrientes de cáusticos gastados, consecuencia de los procesos de refinado del crudo del petróleo. Estas corrientes presentan elevadas cargas orgánicas, contaminación por presencia de compuestos orgánicos nitrogenados y azufrados, y un pH muy básico. Para facilitar el tratamiento de estas corrientes en las plantas depuradoras de aguas industriales de las propias plantas, el proceso de oxidación húmeda se utiliza como proceso de pretratamiento con el que se consigue convertir los contaminantes problemáticos en productos fácilmente biodegradables en los reactores biológicos, trabajando en condiciones de operación suaves sin necesidad de alcanzar una eliminación total de la carga orgánica.

## 1.1. Proceso de oxidación húmeda

### 1.1.1> Generalidades del proceso

La oxidación húmeda con aire, también conocida como oxidación hidrotermal se refiere al proceso de oxidación en fase líquida de los compuestos disueltos y en suspensión, orgánicos e inorgánicos, utilizando oxígeno como agente oxidante a temperaturas y presiones elevadas [3].

Las reacciones de oxidación húmeda suelen llevarse a cabo entre 100 °C y 370 °C a elevadas presiones para mantener el agua en la fase líquida. Para ello, la presión del sistema se mantiene por encima de la presión de vapor teniendo en cuenta el aumento que sufre con la temperatura [4]. La elevada presión utilizada (entre 70 y 230 bar) permite incrementar la solubilidad del oxígeno en el agua, aumentando con ello la velocidad de degradación de la materia orgánica hacia compuestos de menor peso molecular. La oxidación completa conduce a la mineralización total de la materia orgánica formando dióxido de carbono y agua [3]. Se utiliza en muchos casos como sistema de pretratamiento previo al sistema convencional de tratamiento biológico con el objetivo de transformar los compuestos orgánicos refractarios a compuestos más fácilmente biodegradables sin necesidad de realizar una mineralización completa de los compuestos problemáticos.

El sistema de oxidación húmeda suele ser un proceso continuo que utiliza un compresor rotativo y una bomba para alimentar la corriente de líquido según la presión de operación requerida, en función del uso de aire u oxígeno puro. Se utilizan intercambiadores de calor para recuperar la energía del efluente a la salida del reactor y utilizarla para precalentar la mezcla de aire/alimentación a la entrada, aunque en el arranque del proceso es necesario un aporte de energía auxiliar, normalmente con vapor a presión. Los reactores más utilizados son columnas de burbujeo a los que se acopla un separador de los efluentes líquidos y los gases residuales. El carácter exotérmico de las reacciones de oxidación hace que sea posible recuperar el calor que se genera en el proceso si se libera suficiente energía en el reactor. Esto viene limitado por la carga orgánica del efluente líquido, con un límite de auto-sostenibilidad en función de la demanda química de oxígeno (DQO) por encima de los 10.000 mg/L [5,6].

Los gases generados en el proceso dependen de la composición inicial de la corriente, identificándose como principales productos el nitrógeno, dióxido de carbono, vapor de agua y oxígeno. También puede contener amoníaco, monóxido de carbono y compuestos de bajo peso molecular como aldehídos, cetonas y alcoholes, sin que se produzcan  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ , HCl,

dioxinas, furanos ni partículas [7]. Para el tratamiento de los gases generados se utilizan en caso de ser necesario reactores de postcombustión que aseguran la oxidación de estos gases antes de que sean expulsados a la atmósfera. A pesar de ello, la cantidad de gases generados en el proceso resulta inferior a la décima parte de la cantidad que se produce en los procesos de incineración necesarios para el tratamiento de este tipo de residuos [6].

En el caso de la fase acuosa generada, los contaminantes disueltos en el agua son parcialmente degradados en intermedios biodegradables o mineralizados en compuestos inorgánicos inocuos como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y sales inorgánicas que permanecen en el agua [8]. Mediante este proceso, los compuestos nitrogenados, clorados, o con azufre o fósforo son transformados a productos menos perjudiciales para los sistemas de tratamiento biológicos ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Cl}^-$ ) [5]. Además de esto, la oxidación de la materia orgánica da lugar a la formación de ácidos carboxílicos, con rendimientos de al menos entre el 5 % y el 10 % del carbono orgánico total (COT) inicial de la corriente [2]. Entre los ácidos carboxílicos predominan el ácido acético, oxálico y fórmico, compuestos biodegradables en los sistemas de tratamiento convencionales [2].

### 1.1.2> Espectro de aplicación según las condiciones de operación

El proceso de oxidación húmeda se desarrolla en dos etapas, una primera de transferencia del oxígeno de la fase gaseosa al líquido, y una segunda etapa que supone la reacción química entre el oxígeno disuelto en el medio con la materia orgánica [9]. El rendimiento del proceso está determinado por la cantidad de oxígeno disuelto en la fase acuosa durante la oxidación, estando la solubilidad condicionada por el uso como agente oxidante de oxígeno puro o aire, así como por la temperatura y la presión de operación [7,10]

La cantidad de oxígeno presente en el medio de reacción depende de forma directa de la presión. A pesar de ello, la tem-

peratura tiene un efecto crítico en el proceso debido a que cuanto mayor es, mayor es la solubilidad del oxígeno en el agua [9,10]. Esto ha dado lugar a que las aplicaciones comerciales para las que se utiliza el proceso se dividan según el rango de temperaturas de operación en bajas (100 °C - 200 °C), medias (200 °C - 260 °C) y altas (260 °C - 320 °C). Por encima de estos valores se utilizan en menor medida sistemas supercríticos (320 °C - 370 °C) que aumentan de forma considerable los costes globales del sistema [2].

Las aplicaciones comerciales de la oxidación húmeda a bajas temperaturas (100 °C - 200 °C) implican bajas presiones de tratamiento, destacando su uso en el acondicionamiento de sistemas de fangos activados y en el tratamiento de corrientes acuosas con elevado contenido en compuestos con azufre provenientes de sistemas de cáusticos agotados [5]. Estas corrientes se generan por el lavado con sosa y el endulzamiento de hidrocarburos realizados en las refinerías con la finalidad de eliminar o transformar compuestos de azufre en las unidades de producción de etileno, gases licuados del petróleo (GLP), gasolina, diésel, keroseno o gas natural [11]. Otros residuos industriales tratados por oxidación a baja temperatura son residuos que contienen cianuro y fósforo, así como plaguicidas no clorados [5].

La oxidación a temperatura media (200 °C - 260 °C) se utiliza en plantas de producción de etileno, en residuos industriales que contienen compuestos fenólicos o cresílicos así como para el acondicionamiento de fangos [2] y el tratamiento de carbón activo utilizado en aplicaciones de tratamiento biológico de aguas residuales [12].

El rango de temperaturas más altas (260 °C - 320 °C) en los que se utiliza el proceso de oxidación húmeda con aire se centran en el tratamiento de fangos de depuradora, de la industria del cartón y el papel u otros fangos orgánicos. El proceso se utiliza a tan elevadas temperaturas para el tratamiento de corrientes con altas cargas contaminantes de ácidos nafténicos y cresílicos como son los efluentes de cáusticos gastados. El proceso permite también eliminar pesticidas,

disolventes, residuos de la industria farmacéutica y otros residuos orgánicos disueltos [5].

### 1.1.3> Costes de operación y de inversión

El proceso de oxidación húmeda permite realizar el tratamiento de corrientes acuosas problemáticas con menores costes de operación en comparación a otros procesos como la incineración (mayores requerimientos energéticos) o procesos de oxidación avanzada muy demandantes en agentes oxidantes (elevado consumo de reactivos) [13]. Los principales costes de funcionamiento de la oxidación húmeda son el consumo de vapor condicionado a la temperatura de operación del sistema y los costes eléctricos necesarios para la compresión y bombeo del líquido a alta presión [7]. En el proceso, el único aporte de calor necesario se realiza en el arranque, utilizando vapor a presión. Las necesidades energéticas se reducen por el carácter exotérmico de la reacción de oxidación de la materia orgánica que, además de compensar el calor absorbido por el sistema cuando el agua se vaporiza [6], permite recuperar el calor a la salida del tratamiento para precalentar la entrada. El sistema se mantiene de forma auto-térmica favorecido por las elevadas cargas orgánicas que se alimentan al proceso [2]. Además de esto, como resultado se genera en muchos casos vapor de media presión que puede ser utilizado, después de la etapa de separación, en diferentes aplicaciones de las plantas industriales como son el funcionamiento de turbinas [6].

Los costes de capital del proceso de oxidación húmeda son elevados, superando en algunos casos los 30 millones de euros de inversión [6]. Dependen en gran medida de los materiales de construcción necesarios, seleccionados en función de la temperatura y presión de trabajo y la posible corrosión ocasionada por el tipo de residuo a tratar [7].

El uso del proceso de oxidación húmeda en condiciones de operación suaves permite reducir los costes de inversión y mantenimiento, al disminuir el espesor necesario en la pared

de los equipos, los problemas de corrosión que se producen, así como en el propio diseño de los compresores, las bombas de alimentación y los intercambiadores de calor [2,6,7]. Generalmente los reactores utilizados suelen ser adiabáticos, con un control de la temperatura por ajuste de la presión total, y resistentes a las demandas operativas del proceso [6]. Los materiales más utilizados son de acero inoxidable (ASTM 316), resistente a concentraciones de cloruros de hasta 300 mg/L a temperaturas cercanas a los 300 °C. A pesar de esto, el continuo uso del sistema de tratamiento de residuos que contienen elevadas concentraciones de cloruros u otros compuestos corrosivos puede ocasionar graves problemas por grietas y picaduras en los equipos [14]. Esto hace necesario la utilización de materiales alternativos como el titanio, aleaciones inconel y el acero hastelloy, que suponen un aumento en los costes [15]. Así, para el tratamiento de corrientes residuales complejas es necesario realizar un estudio del tipo de materiales específicos que se deben utilizar en el proceso de oxidación húmeda.

## 1.2. Tecnologías industriales de oxidación húmeda con aire

### 1.2.1> Proceso Zimpro

El proceso Zimpro es el sistema de oxidación húmeda más comercializado en el mercado. Una tecnología madura que en 1996 ya se había instalado a nivel industrial en más de 200 unidades de tratamiento de lodos, regeneración de carbón activo y sistemas de tratamiento de aguas residuales [7]. El proceso se utiliza como etapa de eliminación de compuestos tóxicos presentes en el agua por oxidación en una columna de burbujeo [13]. Se inyecta aire en la corriente residual antes de ser calentada para mejorar la transferencia de calor. La corriente se calienta hasta la temperatura de operación por intercambio de calor con el efluente de salida. Los residuos se oxidan a medida que avanzan en el reactor aumentando la temperatura con el calor liberado de la oxidación. El efluente se enfría en el intercambiador de calor antes de ser despresurizado y separado en las fases presentes [7].

### 1.2.2> Proceso Wetox

La característica principal de este proceso es el reactor de oxidación, un autoclave formado por entre cuatro y seis compartimentos que actúan como diferentes reactores de tanque agitado en serie dispuestos de manera horizontal. La clave de su diseño es la agitación y el sistema de adición de oxígeno en cada compartimento, que mejoran la transferencia del oxígeno en el agua. El diseño optimiza el proceso de oxidación al aumentar la superficie efectiva de transferencia de materia al disminuir el tamaño de las burbujas de aire/oxígeno, por aumento del tiempo de contacto de ambas fases y al reducir la resistencia a la transferencia de materia por las turbulencias creadas. El proceso puede alcanzar la eliminación total de la materia orgánica trabajando entre 30 minutos y 60 minutos a temperaturas de entre 207 °C y 247°C a 40 bar de presión. Este sistema presenta mayores consumos energéticos relacionados con el uso de los agitadores mecánicos. Además, su mantenimiento y construcción resultan más complejas ocupando una mayor superficie por su posición horizontal [7].

### 1.2.3> Proceso Vertech

El proceso de Vertech utiliza un reactor vertical, que comprende dos tubos concéntricos en un pozo a una profundidad de 1200 m a 1500 m. Este sistema aprovecha la posición y gravedad para alcanzar las altas presiones requeridas para la oxidación húmeda. A medida que la corriente residual avanza por el reactor, aumenta la presión debido al aumento de la alimentación líquido/gas por encima de ella. La presión en el reactor depende de la profundidad del pozo y varía con la temperatura y contenido de gas, oscilando en el fondo del reactor entre 85 bar y 110 bar, con temperatura entre 250 °C y 300 °C. El tiempo de residencia dentro del reactor es de aproximadamente 1 hora, con un intercambiador de calor por debajo del reactor que permite recuperar la energía generada en la oxidación de la materia orgánica. Las limitaciones del proceso se relacionan con la posible contaminación de los acuíferos presentes a la profundidad de trabajo y la acumulación de incrustaciones en las paredes del reactor [7].



### 1.2.4> Proceso Kenox

La principal característica del proceso de oxidación húmeda Kenox es el uso de la energía ultrasónica para mejorar la reducción de la DQO, en un sistema con recirculación entre los reactores que mejora el rendimiento obtenido en el tratamiento del ácido acético y una reducción de los costes de capital. La oxidación se desarrolla entre los 200 °C y 240 °C durante 40 minutos, a 41 bar - 47 bar de presión. El agua residual se ajusta a un pH de 4 antes de ser calentado y entrar al reactor. La reacción se desarrolla en dos reactores que contienen un dispositivo de mezcla estática para mejorar la transferencia de materia, y con recirculación entre ellos y la adición de aire por la parte inferior del sistema. El proceso utiliza ondas ultrasónicas para disolver los sólidos en suspensión presentes en el agua y crear regiones microscópicas de alta temperatura y presión que aceleran la oxidación. Este proceso mejora la oxidación convencional aumentando los consumos energéticos [7].

### 1.2.5> Sistema de reacción Oxyjet

El sistema de oxidación Oxyjet se basa en la combinación de diferentes mezcladores y reactores tubulares que maximiza la transferencia del oxígeno a la fase líquida. En el sistema, el gas y la corriente acuosa se introducen en un mezclador de chorro que dispersa el líquido en gotas de pequeño tamaño (micras) creando una niebla formada por las dos fases. Este sistema produce una gran área de transferencia de materia sin contacto con otras superficies. Después del mezclador, la niebla pasa a través de un reactor tubular donde se produce la oxidación de la materia orgánica en régimen de control cinético. Este proceso destaca por la reducción de los tiempos de residencia a valores de tan solo entre 2 minutos y 3 minutos, con temperaturas entre 140 °C y 300 °C [1].

## 1.3. Plantas industriales de oxidación húmeda en Europa

Aunque la información disponible sobre el proceso de oxidación húmeda a escala industrial es muy limitada, de manera

general, las plantas industriales se pueden dividir en dos clases [6]. La primera es la que los procesos de oxidación se realizan utilizando reactores tubulares, con un elevado coste de capital y problemas de funcionamiento por la falta de turbulencia y homogeneización de las corrientes. La segunda clase utiliza columnas de burbujeo convencionales, con el objetivo de solventar los problemas anteriores [16].

Entre las distintas empresas licenciantes de los procesos de oxidación húmeda destacan plantas industriales construidas por US Filter/Zimpro (líder mundial), Ciba Geigy, Bayer con su licencia Bertrams y VerTech Treatment System con su licencia KTI/Manesmann [6]. Algunas de las plantas de oxidación que realizan el tratamiento de corrientes acuosas residuales generadas en diferentes procesos industriales se muestran en la **Tabla 1**, indicando las principales características de cada una de ellas:

**Tabla 1.** Instalaciones industriales de oxidación húmeda en Europa.

DQO (g/L)	Tipo de reactor	Temperatura (°)	Presión (bar)	Tiempo de residencia (h)	Eliminación (%)	Licenciante / Licencia
75	Columna burbujeo	265	110	2,5	97	US Filter/ Zimpro
>10	Columna burbujeo	230	35	1-3	70	Bayer AG / Bertrams
110	Columna burbujeo	295	160	3	> 90	Ciba Geigy
35	Horizontal	260-290	120	1	> 90	VerTech System KTI/ Manesmann

Como se puede observar, la mayoría de los procesos de oxidación húmeda industriales se realizan utilizando columnas de burbujeo, con temperaturas superiores a los 250 °C y con presiones y tiempos de residencia elevados que permiten alcanzar elevadas reducciones de la demanda química de oxígeno que presenta la corriente residual antes del tratamiento.

#### 1.4. Tratamiento de corrientes de cáusticos gastados mediante el proceso WAO

Las corrientes de cáusticos agotados provienen del lavado con sosa y del endulzamiento de hidrocarburos con la finalidad de eliminar o transformar compuestos de azufre en las unidades de producción de etileno, gases licuados del petróleo (GLP), gasolina, diésel, keroseno o gas natural. Estas corrientes contienen una alta concentración de DQO, sulfuros, compuestos aromáticos como los fenoles, aminas, carbonato de calcio, sulfato de sodio, y un pH muy elevado, confiriéndole una clasificación como material peligroso y que hace difícil su manipulación y tratamiento [2,5,6,11,17–20].

Dependiendo de las refinerías, las corrientes anteriores son consideradas como parte de las aguas residuales y tratadas como tales, o como residuos, y se tratan dentro del sistema de gestión de residuos establecido. En diversas ocasiones, la descarga directa al sistema centralizado de aguas residuales de la planta requeriría, para evitar problemas en el tratamiento biológico, un grado de dilución inalcanzable, y por ese motivo se han evaluado diferentes alternativas de pretratamiento [11]. Sin embargo, el elevado pH del agua con valores superiores a 10 dificulta el tratamiento de este tipo de corrientes por la baja eficacia de otros procesos de oxidación. Además de esto, la neutralización ácida del agua produce la liberación de los sulfuros y mercaptanos a la fase gaseosa de forma que el problema identificado por la presencia de estos compuestos no se resuelve, se cambia de fase [17].

La oxidación húmeda ha demostrado ser un proceso eficaz para el tratamiento de aguas residuales con elevado contenido en materia orgánica, permitiendo la degradación total o parcial, de compuestos que resultan tóxicos o refractarios a los procesos biológicos. El rendimiento del proceso se encuentra directamente relacionado con las condiciones de operación (temperatura, presión y tiempo de residencia), y con la naturaleza del agua residual objeto de tratamiento [6].

La **Tabla 2** muestra los estudios realizados de oxidación húmeda sobre corrientes de cáusticos agotados. Estos estudios refle-

**Tabla 2.** Tratamientos de oxidación húmeda de corrientes de cáusticos agotados.

Caracterización Inicial	Condiciones de reacción	Caracterización Final	Eliminación (%)	Referencia
pH: elevado DQO: (10 – 100) g/L DBO: (5 – 50) g/L COT: (1 – 5) g/L S <sup>2-</sup> : (5 – 35) g/L	(110 – 270) °C (2 – 75) bar	-	X <sub>DQO</sub> = (65 – 85) % X <sub>S<sup>2-</sup></sub> = (99 – 100) % X <sub>Fenol</sub> = (55 – 99) % X <sub>-RSH</sub> = (99 – 100) %	[17]
pH: 13 DQO: 72 g/L Fenoles: 1,7 g/L S <sup>2-</sup> : 2,7 g/L -RSH: 2,8 g/L -SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> : 0,64 g/L	260 °C 90 bar 60 min	pH: 8 DQO: 15 g/L Fenoles: 3 mg/L S <sup>2-</sup> : < 1 mg/L -RSH: 2 mg/L -SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> : < 26 mg/L	X <sub>DQO</sub> = 79 % X <sub>S<sup>2-</sup></sub> = 99 % X <sub>-RSH</sub> = 99 %	[20]
DQO: 42 – 48 g/L Fenoles: 0,7 g/L S <sup>2-</sup> : (0,7 – 17,5) g/L -RSH: (0,1 – 2) g/L -SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> : (0,7 – 2,5) g/L DBO/DQO: (0,1 – 0,3)	(200 – 260) °C (20 – 90) bar	DQO: 1,4 – 10,2 g/L Fenoles: < 0,1 g/L S <sup>2-</sup> : < 1 mg/L -RSH: < 1 mg/L -SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> : < 0,1 g/L	X <sub>DQO</sub> = 78 – 93 % X <sub>S<sup>2-</sup></sub> = 99 % X <sub>Fenol</sub> = (55 – 99) % X <sub>-RSH</sub> = 99 %	Siemens

jan la eficacia del proceso de oxidación húmeda para el tratamiento de sulfuros y mercaptanos a temperaturas de oxidación por encima de los 200 °C, en los que la conversión a sulfatos es prácticamente total. Cuando las condiciones de operación son más suaves, los efluentes del tratamiento presentan compuestos de azufre reducidos por la oxidación parcial de los sulfuros a tiosulfatos. La eliminación de los compuestos orgánicos tóxicos identificados en el agua es prácticamente total, con reducciones de la DQO de más del 70 % en la mayoría de tratamientos.

## 2. APLICABILIDAD EN UNA CORRIENTE RESIDUAL REAL

Como se establece en el estudio del estado del arte anteriormente realizado sobre las principales aplicaciones del proceso de oxidación húmeda, este tipo de tratamientos resultan eficaces para reducir la compleja carga contaminante que presentan determinadas corrientes acuosas problemáticas generadas en las refinerías. Las diferentes etapas que se realizan en el proceso productivo de la refinería confieren al agua residual características que hacen imposible su tratamiento directo me-

dante sistemas biológicos convencionales, y menos viable desde el punto de vista tecno-económico su tratamiento con otras tecnologías.

## 2.1. Oxidación húmeda de una corriente de cáusticos gastados de refinería

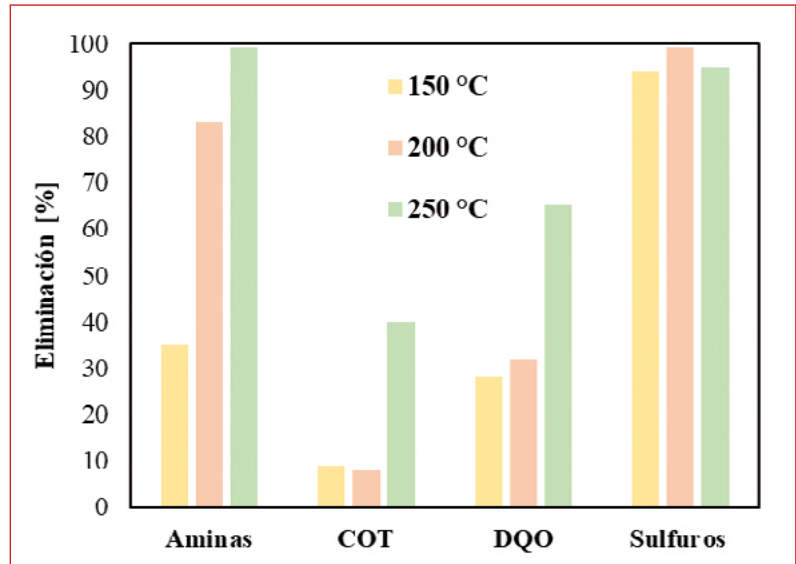
En este trabajo se ha estudiado la aplicabilidad del proceso de oxidación húmeda con aire como pretratamiento en una corriente residual real de refinería. La corriente pre-tratada se clasifica como una corriente de cáusticos gastados debido a la elevada carga contaminante de aminas y sulfuros que presenta. Esta alta carga, junto con otras características como su elevado pH, inhabilitan el tratamiento directo mediante un sistema biológico convencional. El objetivo del estudio es aumentar la biodegradabilidad del agua residual, sin necesidad de realizar una oxidación total en términos de reducción de la DQO y COT presente en el agua. De esta forma se busca reducir las afecciones que produciría la llegada de la corriente a los reactores biológicos y facilitar su tratamiento mediante un sistema convencional al realizar una etapa previa de tratamiento en condiciones de operación suaves, que permitan reducir los consumos energéticos del sistema y los costes asociados al mismo.

El proceso de oxidación húmeda se ha realizado utilizando un reactor autoclave de acero inoxidable T316 de 500 ml de capacidad, resistente a elevadas presiones y temperaturas, modelo: 4575A - PARR (USA). Los ensayos se realizan a 50 bar de presión de aire (10,5 bar de oxígeno), con un tiempo de residencia de 1 hora y estudiando el efecto de la temperatura en un rango bajo entre 150 °C y 250 °C.

El agua residual tratada presenta un pH muy básico debido a los lavados con sosa que se realizan en la refinería, elevada demanda química de oxígeno DQO (superior a los 5 g/L), más de 1 g/L de Carbono Orgánico Total (COT), y una concentración de sulfuros superior a los 500 mg/L. Además, el agua presenta elevadas concentraciones de compuestos orgánicos nitrogenados, con más de 2 g/L de aminas que hacen que su biodegra-

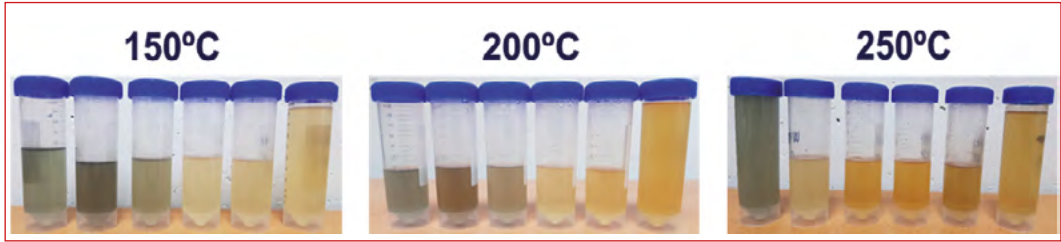
dabilidad sea de tan solo el 4 % en comparación a un sustrato totalmente biodegradable.

Los resultados de la **Figura 1** muestran la eficacia del tratamiento en términos de eliminación de aminas, COT, DQO y sulfuros.



■ **Figura 1.** Influencia de la temperatura en la oxidación húmeda de una corriente de cáusticos gastados

Cuando se intensifican las condiciones de operación en las que se realiza el tratamiento del agua aumentando la temperatura, la oxidación resulta más efectiva y se produce una mayor degradación de la materia orgánica presente en el medio. Los contaminantes (sulfuros y aminas) se eliminan casi de forma total al trabajar en las condiciones de operación más severas, y con reducciones superiores al 80% a 200 °C. Al incrementar la temperatura a la que se realiza la oxidación húmeda, aumenta el oxígeno disuelto en el agua. Esto da lugar a una mayor reducción de la DQO y a la mineralización del COT. Este efecto se produce en tiempos de tratamiento cortos, como se puede observar en el cambio de tonalidad que sufre el agua en la **Figura 2** desde colores verdosos inicialmente, a colores amarillentos por aumento en la oxidación.

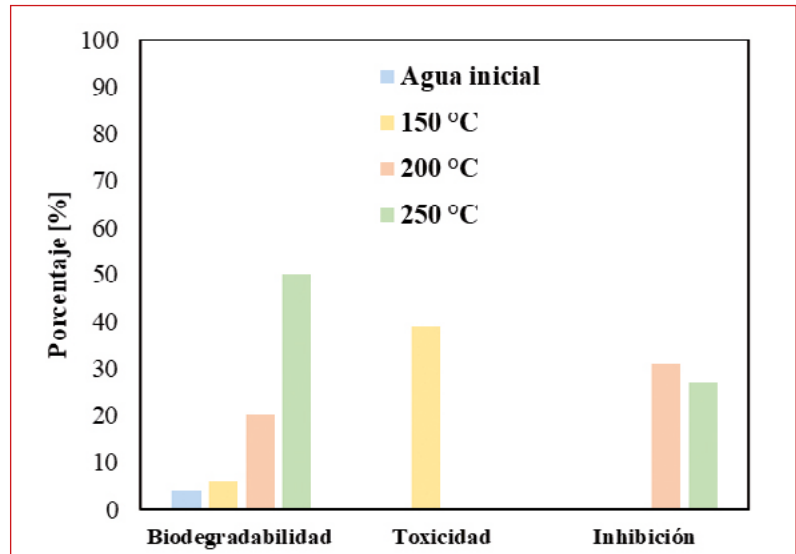


■ **Figura 2.** Cambios en la coloración del agua por el proceso de oxidación húmeda

## 2.2. Biodegradabilidad del agua residual tratada

La biodegradabilidad del agua residual, junto con la toxicidad y su posible efecto inhibitorio en el consumo de otros contaminantes presentes, se ha estudiado mediante ensayos de respirometría por comparación con un sustrato totalmente biodegradable como el acetato de sodio [21]. De esta forma se determina la posibilidad real de realizar el tratamiento de la corriente de cáusticos gastados de forma directa en los sistemas biológicos convencionales que se utilizan en las refinerías, o si, por el contrario, resulta necesaria una etapa de pretratamiento anterior como la oxidación húmeda. Además, se descarta que el proceso de oxidación que sufre el agua de lugar a un efluente tóxico o cuyas características dificulten aún más el tratamiento final del agua. Los resultados de la **Figura 3** muestran la mejora en la biodegradabilidad que se alcanza al intensificar las condiciones de operación en las que se realiza la oxidación húmeda.

El agua inicialmente no puede ser tratada en los reactores biológicos debido a que es muy poco biodegradable por su concentración de aminas (más de 2 g/L) que hacen que su biodegradabilidad sea de tan solo el 4 % en comparación a un sustrato totalmente biodegradable. Al realizar el pretratamiento mediante el proceso de oxidación húmeda, los compuestos presentes en el agua se eliminan y transforman en otros compuestos más biodegradables (entre el 20 % y el 50 %) al trabajar por encima de los 200 °C. En este caso se produce un aumento en la inhibición que produce el agua en el consumo de otros compuestos, pero sin que resulte tóxico para los microorganismos. Cuando la oxidación es parcial a una temperatura de



■ **Figura 3.** Efecto del agua tratada mediante la oxidación húmeda en un sistema biológico convencional

150 °C, y no se alcanzan elevadas eliminaciones de los contaminantes problemáticos presentes en el agua, no solo la biodegradabilidad no mejora de forma significativa, sino que el efluente obtenido resulta tóxico, una característica que no presenta el agua antes de su tratamiento.

### 3. CONCLUSIONES

El proceso de oxidación húmeda resulta eficaz en el tratamiento de la corriente de cáusticos gastados de refinería, dando lugar a un aumento en la biodegradabilidad del agua por la eliminación de las aminas y sulfuros en condiciones de operación inferiores a las típicamente utilizadas en este proceso. La temperatura resulta el parámetro crítico en la oxidación debido a que produce el aumento de solubilidad del oxígeno y la consiguiente mejora en el rendimiento del proceso. A pesar de ello, es preciso establecer la situación de compromiso entre las necesidades de tratamiento reales, en relación con el aumento en la biodegradabilidad que se alcanza mediante el proceso de oxidación húmeda, y las condiciones de operación necesarias para



ello. Este equilibrio marcará la viabilidad tecno-económica de la implantación industrial de este tipo de tecnologías como etapas de pretratamiento de corrientes residuales problemáticas.

## 4. REFERENCIAS

- Oller, I.; Malato, S.; Sánchez-Pérez, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and Biological Treatments for Wastewater Decontamination-A Review. *Sci. Total Environ.* 2011, 409 (20), 4141–4166. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.061>.
- Maugans, C. B.; Ellis, C. *Wet Air Oxidation: A Review of Commercial Sub-Critical Hydrothermal Treatment*.
- Urrea, J. L.; Collado, S.; Laca, A.; Díaz, M. Wet Oxidation of Activated Sludge: Transformations and Mechanisms. *J. Environ. Manage.* 2014, 146, 251–259. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.07.043>.
- Hii, K.; Baroutian, S.; Parthasarathy, R.; Gapes, D. J.; Eshtiaghi, N. A Review of Wet Air Oxidation and Thermal Hydrolysis Technologies in Sludge Treatment. *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd March 1, 2014, pp 289–299. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.066>.
- Tungler, A.; Szabados, E.; Hosseini, A. M. Wet Air Oxidation of Aqueous Wastes. In *Wastewater Treatment Engineering*; 2015. <https://doi.org/10.5772/60935>.
- Debellefontaine, H.; Foussard, J. N. Wet Air Oxidation for the Treatment of Industrial Wastes. Chemical Aspects, Reactor Design and Industrial Applications in Europe. *Waste Manag.* 2000. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(99\)00306-2](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(99)00306-2).
- Kolaczowski, S. T.; Plucinski, P.; Beltran, F. J.; Rivas, F. J.; McLurgh, D. B. Wet Air Oxidation: A Review of Process Technologies and Aspects in Reactor Design. *Chem. Eng. J.* 1999. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(99\)00022-4](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(99)00022-4).
- Levec, J.; Pintar, A. Catalytic Wet-Air Oxidation Processes: A Review. *Catal. Today* 2007. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.03.035>.
- Debellefontaine, H.; Chakchouk, M.; Foussard, J. N.; Tissot, D.; Striolo, P. Treatment of Organic Aqueous Wastes: Wet Air Oxidation and Wet Peroxide Oxidation. *Environ. Pollut.* 1996. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(95\)00100-X](https://doi.org/10.1016/0269-7491(95)00100-X).
- Tromans, D. Temperature and Pressure Dependent Solubility of Oxygen in Water: A Thermodynamic Analysis. *Hydrometallurgy* 1998, 48 (3), 327–342. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(98\)00007-3](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00007-3).
- Sheu, S. H.; Weng, H. S. Treatment of Olefin Plant Spent Caustic by Combination of Neutralization and Fenton Reaction. *Water Res.* 2001, 35 (8), 2017–2021. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00466-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00466-8).
- Ledesma, B.; Román, S.; Sabio, E.; Álvarez-Murillo, A. Improvement of Spent Activated Carbon Regeneration by Wet Oxidation Processes. *J. Supercrit. Fluids* 2015, 104, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.05.007>.

13. Heimbuch, J. A.; Wilhelmi, A. R. Wet Air Oxidation - A Treatment Means for Aqueous Hazardous Waste Streams. *J. Hazard. Mater.* 1985, 12 (2), 187–200. [https://doi.org/10.1016/0304-3894\(85\)85006-8](https://doi.org/10.1016/0304-3894(85)85006-8).
14. Composition, C. BILLETS. 1–13.
15. Chowdhury, A. K.; Bauer, G. L.; Lehmann, R. W. *56 METHOD OF OPERATING PURE OXYGEN WET OXDATION SYSTEMS*; 1982.
16. Schlüter, S.; Steiff, A.; Weinspach, P. M. Modeling and Simulation of Bubble Column Reactors. *Chem. Eng. Process.* 1992, 31 (2), 97–117. [https://doi.org/10.1016/0255-2701\(92\)85004-L](https://doi.org/10.1016/0255-2701(92)85004-L).
17. Seyedin, S.; Hassanzadeganroudsari, M. Evaluation of the Different Methods of Spent Caustic Treatment. *Int. J. Adv. Res. Sci. Eng. Technol.* 2018, 5 (2).
18. Ellis, C. E.; Brandenburg, B. L.; Services, F. *Wet air oxidation of ethylene plant spent caustic. Session: Environmental Issues for Ethylene Plants*; 1994.
19. Felch, C.; Howdeshell, M. Zimpro® Wet Air Oxidation. 2007.
20. Mara, T.; Carlos, S. *Wet Air Oxidation of Refinery Spent Caustic: A Refinery Case Study By*; 2000.
21. Vasiliadou, I. A.; Molina, R.; Martinez, F.; Melero, J. A.; Stathopoulou, P. M.; Tsiamis, G. Toxicity Assessment of Pharmaceutical Compounds on Mixed Culture from Activated Sludge Using Respirometric Technique: The Role of Microbial Community Structure. *Sci. Total Environ.* 2018, 630, 809–819. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.095>.
22. Siemens - Siemens successfully commissions Zimpro® wet air oxidation unit for olefins plant, 2019, <https://press.siemens.com/global/en/feature/siemens-successfully-commissions-zimpro-wet-air-oxidation-unit-olefins-plant>

# AVANCES EN LA OXIDACIÓN HÚMEDA CATALÍTICA DE NAPROXENO CON METALES NOBLES SOPORTADOS EN NANOESFERAS DE CARBONO: APLICACIÓN EN MATRICES REALES

## 1. INTRODUCCIÓN

El naproxeno (NPR), ácido (S)-6-metoxi- $\alpha$ -metil-2-naftalenacético, pertenece al grupo de los antiinflamatorios no esteroideos (AINEs) y se usa normalmente por su actividad analgésica, antiinflamatoria y antipirética [1]. El AINE es el grupo de medicamentos más abundantemente utilizado en España y a nivel mundial, en el cual el ibuprofeno ocupa el primer puesto y el NPR el segundo lugar en cuanto a hallazgo y concentración en el medio ambiente [2,3]. El consumo de este compuesto ha pasado de 6,12 en 2013 a 8,56 DHD (dosis diaria definida por 1000 habitantes y día) en 2016 según la agencia española de medicamentos y productos sanitarios (AEMPS) [1].

Según la bibliografía, alrededor del 95 % del compuesto se excreta en la orina como NPR inalterado [4], por lo que es muy común que se encuentre tanto a la entrada como a la salida de plantas depuradoras (EDARs) en Europa, Norteamérica y Asia. También se

## ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN
2. EXPERIMENTAL
  - 2.1 Materiales
  - 2.2 Métodos
3. RESULTADOS y DISCUSIÓN
  - 3.1 Influencia de variables de operación y de diseño
  - 3.2 Reúso y estabilidad de CNS-Ru y CNS-Pt
  - 3.3 Aplicación en aguas reales
4. CONCLUSIONES
5. REFERENCIAS

## AUTORES

Estrella Serra-Pérez  
Silvia Álvarez-Torrellas  
V. Ismael Águeda Maté  
Gabriel Ovejero Escudero  
Juan Garcia Rodríguez

### Grupo de Catálisis y procesos de separación.

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID, CIUDAD UNIVERSITARIA, MADRID (ESPAÑA).

puede encontrar en aguas superficiales, aguas subterráneas, aguas residuales, agua del mar e, incluso, en agua potable (en un intervalo de concentraciones de  $10^{-1}$  a  $10^5$  ng L<sup>-1</sup>) [2,5]. El NPR forma parte del grupo de los micro-contaminantes, ya que se puede encontrar en el intervalo de concentraciones de ng L<sup>-1</sup> a µg L<sup>-1</sup> y, además, también del grupo de contaminantes emergentes [2,3,6]. Algunos estudios informan que la tendencia de concentración de NPR en diferentes fuentes de aguas es la siguiente: aguas residuales > aguas superficiales > agua potable [7]. En España se han detectado diferentes concentraciones en distintas regiones, tales como el río Turia y Tajo (1,8-640,4 ng L<sup>-1</sup>); agua potable en Valencia (11 ng L<sup>-1</sup>); agua mineral (25 ng L<sup>-1</sup>); e influentes (1100-27400 ng L<sup>-1</sup>) y efluentes (100-4600 ng L<sup>-1</sup>) de EDARs de Vizcaya, Murcia, Sevilla, Barcelona y Valencia [7-9].

La gran presencia de este compuesto en el medio ambiente ha atraído la atención en los últimos años para el estudio de su eliminación y sus posibles efectos adversos en la salud humana y de animales. Algunos estudios apuntan que el NPR tomado de forma reincidente y sin afecciones tiene efectos negativos en los intestinos de humanos y peces [2,10]. Algunos investigadores informaron de la existencia de malformaciones congénitas y enfermedades cardiovasculares en lactantes cuyas madres usaban AINEs, incluido NPR en 2001, así como el riesgo de infarto agudo de miocardio en personas que tomaban AINEs en 2017 [11,12]. Por esta razón y debido a que la escasez de agua es un problema cada vez más persistente y real, es necesario eliminar este compuesto de las aguas para que la cadena alimentaria se conserve en buen estado y exista la posibilidad de la reutilización del agua.

Los métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales no son efectivos para la degradación y mineralización del NPR [3]. Los procesos de oxidación avanzada (AOP) constituyen una tecnología prometedora para el tratamiento de aguas residuales que contienen compuestos orgánicos recalcitrantes, tales como los compuestos farmacéuticos. Los AOP se basan en la producción de radicales hidroxilo (HO·) que oxidan muchos de estos compuestos debido a su potencial de reducción de 2,9 V con constantes de velocidad de reacción

elevadas [13]. De entre los procesos de AOP más empleados, algunos utilizados para la degradación del NPR han sido: la fotocatalisis, la ozonización, la oxidación térmica con iones persulfato y los procesos Fenton heterogéneos. Sin embargo, los AOP tales como la oxidación húmeda y la oxidación húmeda catalítica (WAO y CWAO) ya se han aplicado con éxito para tratar efluentes de la industria farmacéutica. Ambos procesos son bien conocidos por su versatilidad para tratar compuestos muy diferentes. El principal desafío de esta tecnología oxidativa ha sido encontrar un catalizador que tenga resistencia a la desactivación durante las reacciones de CWAO. A lo largo de la historia, se han utilizado en el pasado muchos catalizadores homogéneos, como las sales de Fe, Cu y Mn; y en los últimos años se han utilizado catalizadores heterogéneos [14,15]. El soporte es tan importante como una fase activa adecuada porque proporciona el anclaje del metal evitando la posible lixiviación de este durante el proceso de catálisis heterogénea. Algunos de los soportes empleados a lo largo de la historia más comúnmente son:  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , carbón activado (AC), nanotubos de carbono (CNT), nanofibras de carbono (CNF) y una combinación de ellos [15]. En este sentido, las nanoesferas de carbono (CNS) han llamado bastante la atención en los últimos años por su facilidad de preparación, y sus múltiples aplicaciones prácticas como adsorbentes, soportes de catalizadores, etc. [16]. Debido que no han sido estudiadas como soportes para la eliminación de contaminantes emergentes en las aguas, es un tema pionero e innovador. Por eso, el objetivo de este trabajo es emplearlas como soporte catalítico para la síntesis del catalizador CNS-Ru en la eliminación del NPR del agua mediante CWAO.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiales

El naproxeno (NPR) (CAS n° 26159-34-2) fue proporcionado por Sigma Aldrich y utilizado directamente en los experimentos sin modificar. Las disoluciones de NPR se prepararon en agua ultrapura, excepto para los experimentos con efluen-

tes de agua hospitalaria. El ácido plurónico F127, formaldehído (37 % wt. en agua), resorcinol (99 % wt.), NaOH,  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85 % pureza) se compraron también a Sigma Aldrich. El acetonitrilo se compró a Fischer Chemical, mientras que la disolución de  $\text{HNO}_3$  (69,5 % wt.) fue suministrada por Carlo Erba y la disolución de HCl (37 % wt.) por Honeywell Fluka.

## 2.2. Métodos

La síntesis del soporte de las nanoesferas de carbono (CNS) consiste en la mezcla de resorcinol y formaldehído en una reacción de policondensación en presencia de ácido plurónico F127 como plantilla de la matriz. La síntesis del catalizador CNS-Ru y CNS-Pt se realiza a partir del soporte de CNS mediante la funcionalización con  $\text{HNO}_3$  6 M a 80 °C, lavado con agua ultrapura y secado, la impregnación de la sal del metal noble correspondiente al porcentaje deseado (2 % en ambos casos) y activación (reducción) del metal en atmósfera de  $\text{N}_2/\text{H}_2$  en proporción 2:1 [17]. La información sobre la caracterización del soporte y los catalizadores se puede encontrar en el trabajo de Serra-Pérez y col. (2019) [17].

El agua residual hospitalaria (HospWW) fue recogida directamente de la descarga de agua de un hospital situado en Madrid, sin contener NPR. La campaña de recogida tuvo lugar entre las fechas 20 al 26 de abril del 2015, se mantuvieron refrigeradas a 4 °C aproximadamente durante el transporte al laboratorio y después se congelaron a -20 °C hasta su uso. Las propiedades macroscópicas del agua hospitalaria se resumen a continuación: pH = 8,5; TC (carbono total) ( $\text{mg L}^{-1}$ ) = 60; TN (nitrógeno total) ( $\text{mg L}^{-1}$ ) = 40; conductividad a 20 °C ( $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) = 1,17;  $[\text{NH}_4^+]$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) = 75;  $[\text{NO}_3^-]$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) = 0,64; DQO (demanda química de oxígeno) = 365  $\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ ; [sólidos suspendidos] ( $\text{mg L}^{-1}$ ) = 138; [compuestos fenólicos] ( $\text{mg L}^{-1}$ ) = 8,9. A lo largo del capítulo se referirá como *NPR*. *HospWW* al agua hospitalaria dopada con una concentración de 20  $\text{mg L}^{-1}$  de NPR, ya que contenía 59 especies detectadas de compuestos, pero no NPR.

Los experimentos de WAO y CWAO se llevaron a cabo en un reactor de 100 mL tipo discontinuo de tanque agitado, de alta presión, de material Hastelloy y equipado con un agitador magnético ajustado a 700 rpm para evitar las limitaciones por transferencia de materia en la fase líquida durante la reacción. El reactor estaba provisto de una camisa eléctrica calefactora que se colocaba alrededor del recipiente del reactor. La instrumentación del sistema consistía en: un sistema de control de temperatura, una válvula de alivio de alta presión en el reactor, un indicador de presión del reactor, un sistema de refrigeración y una alimentación de los gases, todos ellos situados en la parte superior del reactor. Existen dos conexiones de gases para la entrada al reactor: el del aire y el de nitrógeno.

El procedimiento típico para llevar a cabo un experimento de 3 h en discontinuo constaba de los siguientes pasos: primero, se cargaba la disolución de 100 mL de NPR en el reactor, sin o con catalizador (WAO o CWAO); en segundo lugar, se purgaba el sistema y conducciones con nitrógeno para evitar cualquier traza de aire; y a continuación, se calentaba el reactor a la temperatura deseada. Por último, se introducía la presión de aire deseada una vez alcanzada la temperatura deseada. Las muestras se recolectaron a intervalos de tiempos iguales de unas reacciones a otras. Si contenían catalizador se filtraban con filtros PTFE de 0,45  $\mu\text{m}$  y se centrifugaban a 4500 rpm durante 10 min. Después de la toma de cada muestra era necesario el reajuste de la presión del sistema. Después de 3 horas de reacción, se enfriaba el reactor y se recuperaba el catalizador mediante filtración para su posterior análisis o uso. El pH inicial de algunos experimentos se ajustó mediante disoluciones de NaOH y HCl. Todas las reacciones se llevaron a cabo por triplicado y se calculó el error experimental que se encontraba alrededor del 3 %. Para las reacciones de reuso el catalizador se filtró y lavó con agua ultrapura al final de cada reacción y se secó a 100 °C.

Los análisis de las muestras constaban de la utilización de varias técnicas: medida del pH (pHmetro micropH 2002) antes y después de la reacción; medida de la concentración del NPR

mediante cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) en cromatógrafo Varian ProStar (equipado con un detector fotodiodo array 335 UV-Vis) con una columna Perkin Elmer C18 como fase estacionaria. La fase móvil que se utilizó consistía en una mezcla de acetonitrilo-agua acidificada (0,1 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) en una proporción 25:75 v/v, con un caudal volumétrico de  $0,40 \text{ mL min}^{-1}$  y la detección del compuesto fijada a una longitud de onda de 240 nm, usando un volumen de inyección de 20  $\mu\text{L}$ . Otros análisis realizados para complementar los resultados obtenidos fueron: medida del carbono total (TC – con un Shimadzu TOC- $V_{\text{CSH}}$ ); tests de ecotoxicidad al final de la reacción de 3h con la bacteria *Vibrio Fischeri* con un kit de test Biotox de acuerdo a la norma ISO 11348-3, 2009; aromaticidad en las muestras líquidas finales (espectrofotómetro Shimadzu UV-2401-PC); espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS – Bruker Aurora Elite acoplado a un espectrómetro de masa), con el fin de detectar la existencia del lixiviado o no de los metales en el líquido final de reacción; y espectrometría de masas para la determinación del mecanismo de reacción (LC/MS-8030 Shimadzu).

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Influencia de variables de operación y de diseño

Primeramente, se estudió la influencia de las variables de operación y de diseño con el catalizador CNS-Ru, para poder abordar los puntos siguientes de esta sección a las condiciones óptimas. Todos los experimentos se llevaron a cabo con un porcentaje de Ru de 2 % en peso. La primera variable que se estudió fue la temperatura para la degradación del NPR, que se muestra en la **Figura 1a**, donde se observan los experimentos WAO y CWAO en el intervalo de temperaturas de 110-160 °C a 20 bar,  $1,00 \text{ g L}^{-1}$  de CNS-Ru,  $[\text{NPR}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ .

En los experimentos WAO la máxima degradación de NPR obtenida fue del 77 % para 180 min, mientras que para los experimentos de CWAO a 130 °C se obtuvo 98,5 % en 90 min y el



100 % en 45 min a 160 °C. Se pudo comprobar que el uso de catalizador mejoraba la reacción disminuyendo notablemente la energía de activación del proceso, traduciéndose en mejores resultados de degradación en menores tiempos de reacción. También destacó que a mayor temperatura de reacción, el tiempo de conversión del NPR era menor. Paralelamente, se estudió la toxicidad de las muestras líquidas finales correspondiente a cada temperatura. Se observó que la única temperatura que permitía una reducción de la toxicidad inicial fue 130 °C, **Figura 1b**. La toxicidad de la disolución de NPR inicial en agua ultrapura (20 mg L<sup>-1</sup>) era de 1,92 UT (EC<sub>50</sub> = 10,42 mg L<sup>-1</sup>). Por tanto, teniendo en cuenta que a 130 °C la degradación era superior a 98 % en 90 min y que la toxicidad más baja se alcanzó con 130 °C, se estableció esta como óptima. A esta temperatura se realizó el experimento con el soporte (CNS sin metal) apreciándose que la adsorción que producía este material era de un 35 %, **Figura 1a**.

La segunda variable de operación que se estudió fue la presión, entre 20 y 50 bar a 130 °C, [NPR]<sub>0</sub> = 20 mg L<sup>-1</sup> y [CNS-Ru] = 1,00 g L<sup>-1</sup>. Se puede observar en la **Figura 1c** que la variación de presión no supuso un cambio importante en la degradación del NPR. Por lo que, se estableció la mínima ensayada como óptima.

Del mismo modo, se investigó la variable de diseño dosis del catalizador en el intervalo 0,5 a 1,5 g L<sup>-1</sup> a 130 °C, 20 bar y [NPR]<sub>0</sub> = 20 mg L<sup>-1</sup>, **Figura 1d**. El uso de cantidades mayores de catalizador permitió alcanzar degradaciones mayores de NPR. Sin embargo, la primera dosis mínima que permitía una conversión superior al 98 % en 90 min era la dosis de 0,75 g L<sup>-1</sup> y mayor velocidad de reacción inicial (0,094 mol min<sup>-1</sup> g<sub>Ru</sub><sup>-1</sup>). Por eso, se fijó esta dosis como óptima.

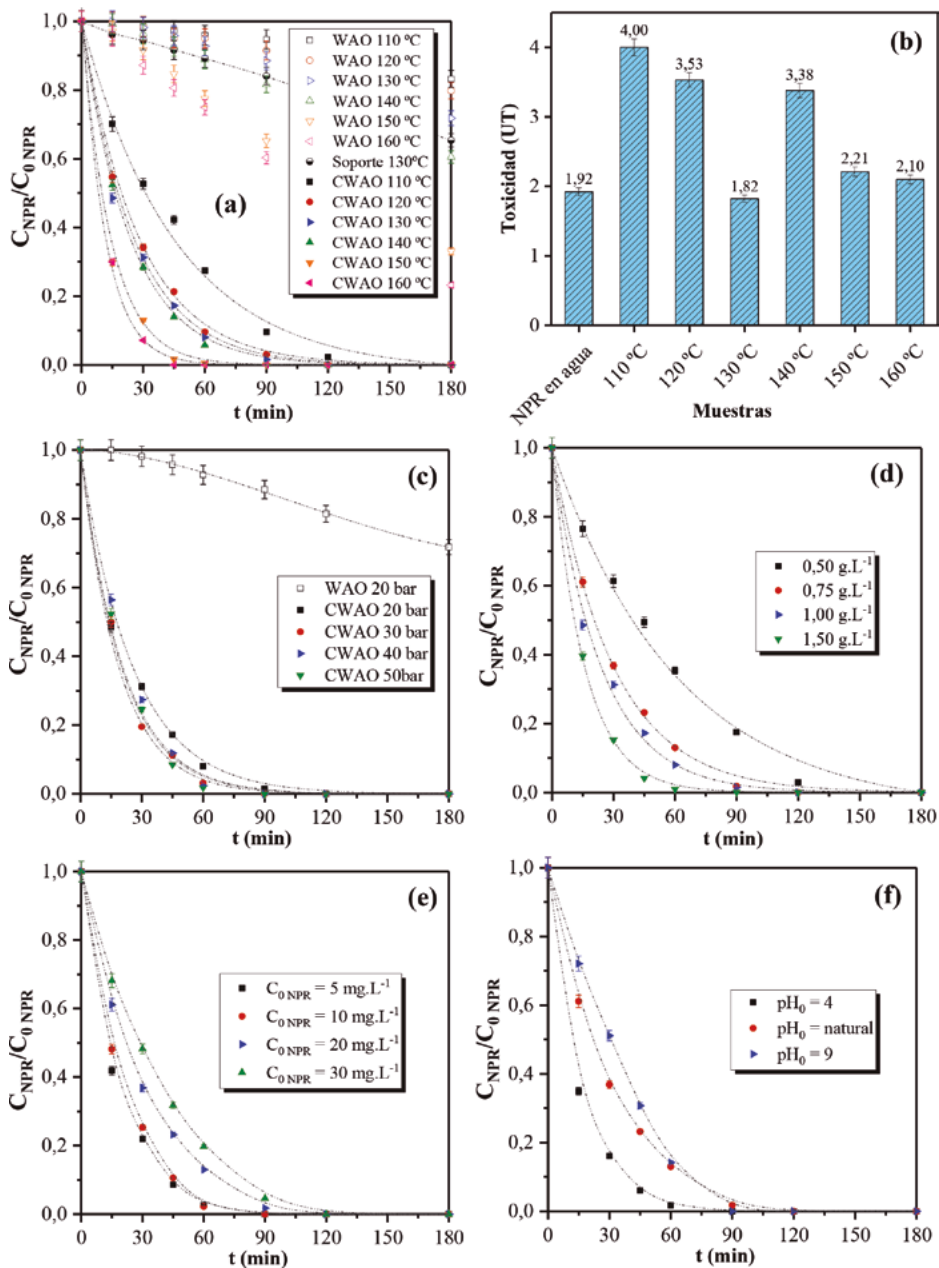
Los experimentos para analizar la influencia de la concentración inicial de NPR se realizaron entre 5 y 30 mg L<sup>-1</sup> a 130 °C, 20 bar y 0,75 g L<sup>-1</sup> de CNS-Ru, **Figura 1e**. Cuanto mayor es la concentración inicial de NPR para una misma cantidad de catalizador, mayor es el tiempo de reacción para conseguir una misma conversión. Se determinó como óptima la concentración de 20 mg L<sup>-1</sup>, dado que una concentración menor

supondría problemas para el seguimiento del estudio cinético porque el límite de detección del HPLC que se estableció en  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ .

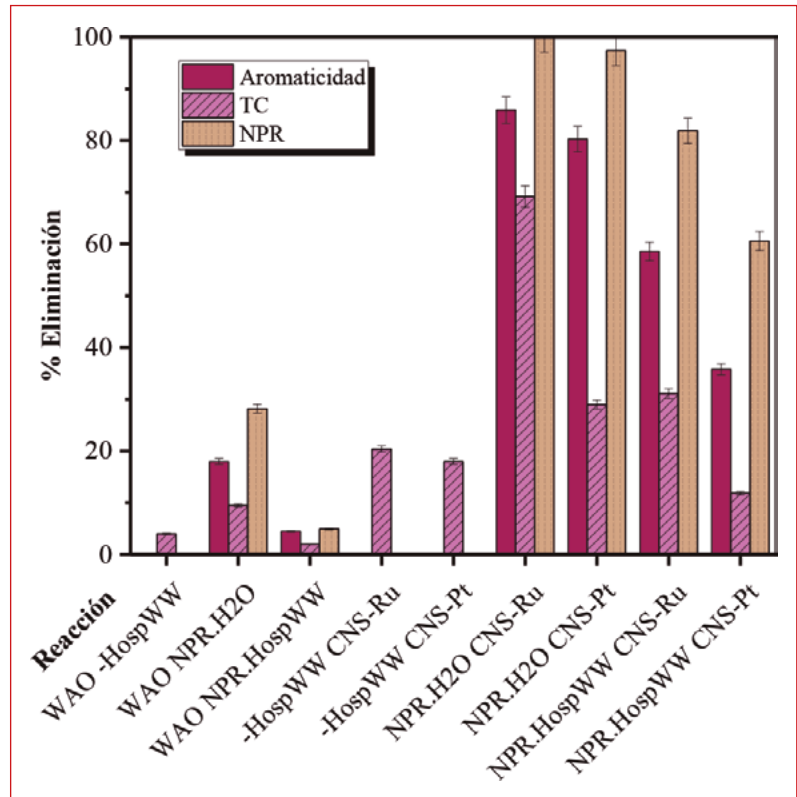
Debido a que la molécula de NPR tiene un valor de  $pK_a$  de 4,15 por su grupo  $-\text{OH}$  en el ácido carboxílico, es interesante investigar la degradación de NPR a distintos valores iniciales de pH. La especie se encuentra protonada por debajo de su valor de  $pK_a$  y desprotonada por encima de un  $\text{pH} = 4,15$ . Los experimentos se realizaron a valores de pH iniciales de 4, natural de la disolución de NPR ( $\text{pH}=6-7$ ) y 9; a  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ , 20 bar,  $[\text{NPR}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$  y  $[\text{CNS-Ru}] = 0,75 \text{ g L}^{-1}$ , **Figura 1f**. Se observó que a un pH inicial de 4 la degradación de NPR era más rápida que a 9, debido también a las interacciones del catalizador con la especie, ya que el punto isoeléctrico del catalizador era 2,9 (carácter ácido). No obstante, con el objetivo de poder implantar el proceso a escala industrial, no parece óptimo tratar toneladas de corriente de alimentación para ajustar su pH inicial, por lo que para los siguientes experimentos el pH inicial óptimo seleccionado fue el natural de la disolución de NPR.

A las condiciones óptimas establecidas se midió la aromaticidad y el TC ( $T = 130 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 20 \text{ bar}$ ,  $[\text{NPR}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{CNS-Ru}] = 0,75 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH}_0 \approx 7,0$ ). La aromaticidad se analizó a una longitud de onda ( $\lambda$ ) de 230 nm porque este punto representó el máximo de absorbancia (Abs.) en la curva Abs. vs.  $\lambda$  en el intervalo estudiado de 200-700 nm<sup>6</sup>. Este máximo se localiza muy próximo al pico máximo de absorbancia del NPR (232-233 nm). Sin embargo, la ley de Lambert-Beer no se puede aplicar para determinar la concentración de NPR porque al tratarse de una reacción de degradación del NPR existen otras especies que se están produciendo que están absorbiendo en ese mismo intervalo seleccionado. La eliminación de aromaticidad a 180 min fue de un 18 y 86 % para el caso de las reacciones de WAO y CWAO del NPR en agua ultrapura (WAO NPR.  $\text{H}_2\text{O}$  y NPR.  $\text{H}_2\text{O}$  CNS-Ru), respectivamente, a las condiciones óptimas, **Figura 2**. La conversión de TC a 180 min fue de 9,5 y 69,2 %. Por lo que, se confirmó, de esta manera, que las reacciones no solo eliminaron el compuesto clave, si no otros compuestos orgánicos presentes, así como generados en el medio.

Avances en la oxidación húmeda catalítica de naproxeno con metales nobles soportados en nanoesferas de carbono: aplicación en matrices reales



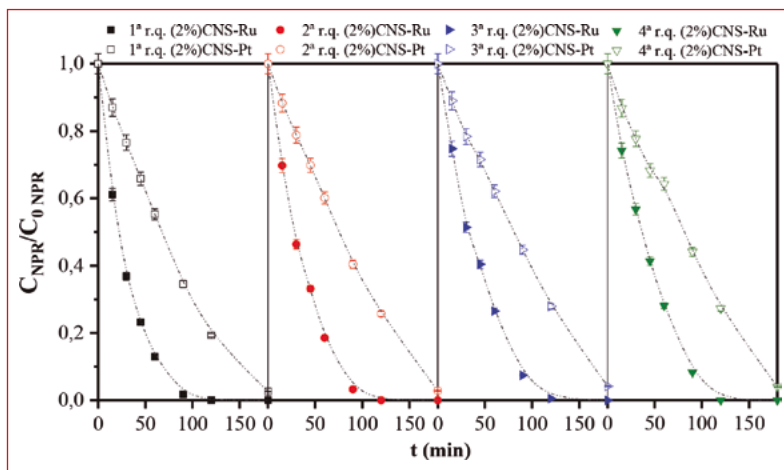
■ **Figura 1.** Degradación de NPR ( $C/C_0$ ) vs. tiempo de reacción, (a) Influencia de temperatura ( $P=20$  bar,  $[NPR]_0=20$  mg L<sup>-1</sup>,  $[CNS-Ru]=1,00$  g L<sup>-1</sup>); (b) Toxicidad inicial y final de la degradación de NPR a diferentes temperaturas en agua ultrapura (UT) a  $P=20$  bar,  $[NPR]_0=20$  mg L<sup>-1</sup>,  $[CNS-Ru]=1,00$  g L<sup>-1</sup>; Degradación de NPR ( $C/C_0$ ) vs. tiempo de reacción (c) Influencia de presión total ( $T=130$  °C,  $[NPR]_0=20$  mg L<sup>-1</sup>,  $[CNS-Ru]=1,00$  g L<sup>-1</sup>); (d) Influencia de dosis de catalizador ( $T=130$  °C,  $P=20$  bar,  $[NPR]_0=20$  mg L<sup>-1</sup>); (e) Influencia de concentración inicial de NPR ( $T=130$  °C,  $P=20$  bar,  $[CNS-Ru]=0,75$  g L<sup>-1</sup>); (f) Influencia de pH inicial ( $T=130$  °C,  $P=20$  bar,  $[NPR]_0=20$  mg L<sup>-1</sup>,  $[CNS-Ru]=0,75$  g L<sup>-1</sup>)



■ **Figura 2.** Eliminación de aromaticidad, TC y NPR obtenidos en el tratamiento de diferentes disoluciones por WAO y CWAO a las condiciones óptimas

### 3.2. Reúso y estabilidad de CNS-Ru y CNS-Pt

Con el objetivo de estudiar la estabilidad del catalizador de Ru se hicieron cuatro reacciones consecutivas de NPR en agua ultrapura a las condiciones óptimas establecidas previamente ( $T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 20\text{ bar}$ ,  $[\text{NPR}]_0 = 20\text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{CNS-Ru}] = 0,75\text{ g L}^{-1}$  y  $\text{pH}_0 \approx 7,0$ ). Paralelamente, con el fin de comparar estos resultados con otro metal, también noble, se eligió el Pt como candidato para este contraste de resultados. En la **Figura 3**, se observó que la degradación de NPR en la primera reacción fue superior al 98 % para el caso del catalizador de CNS-Ru en 90 min, pero la degradación fue ligeramente menor en los ciclos consecutivos, alcanzándose una degradación completa a los 120 min [18]. La conversión del TC disminuyó de 69,2 a 32,4 % al cuarto ciclo.



■ **Figura 3.** Reúso del catalizador CNS-Ru y CNS-Pt en 4 reacciones CWAO sucesivas para la degradación de NPR en agua ultrapura a  $T=130^{\circ}\text{C}$ ,  $P=20\text{ bar}$ ,  $[\text{NPR}]_0=20\text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{CNS-Ru}]=0,75\text{ g L}^{-1}$   $[\text{CNS-Pt}]=0,75\text{ g L}^{-1}$

El lixiviado de Ru pasó de 0,49 a 0,37 % del 1<sup>er</sup> al 4<sup>o</sup> uso. Esto puede deberse al taponamiento de los poros del catalizador como consecuencia de una deposición de material carbonoso [19], dado que el área de la superficie específica se vio disminuida de 437 a 263  $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ . El catalizador de Pt (CNS-Pt) presentó menor actividad que el de Ru, observándose en la **Figura 3** que a 90 min sólo se había alcanzado una conversión del 65,4 %. El lixiviado de Pt pasó de 1,14 a 0,96 % del 1<sup>er</sup> al 3<sup>er</sup> reúso. Lo que sí destacó es que su actividad no se vio tan mermada por los ciclos consecutivos, consiguiéndose una conversión del 97,5 % en la primera reacción y de 96 % en la cuarta reacción en 180 min. Este fenómeno se relacionó con un menor ensuciamiento del catalizador (su área de la superficie específica pasó de 330 a 321  $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ ). La conversión de TC también disminuyó para el caso del catalizador de CNS-Pt como en el caso del Ru, pasando de 29 a 13 % de la primera a la cuarta reacción, **Figura 2**.

### 3.3. Aplicación en aguas reales

Después del estudio de la degradación de NPR en agua ultrapura, se aplicó el proceso en las condiciones óptimas seleccionadas en una matriz compleja, como es el agua hospitalaria. El

proceso se aplicó a la matriz real sin dopar (-HospWW) y dopada de NPR (NPR. HospWW). Los experimentos sin catalizador se denominaron como WAO NPR. HospWW. Se analizó: la degradación de NPR, en el caso en que estuviera dopada; la aromaticidad, si contenía NPR; y el TC, tal y como se recoge en la **Figura 2**. Se observó que el NPR servía de trazador de los compuestos aromáticos en la matriz, ya que no existía máximo en el espectro para aquellas disoluciones que no contenían NPR. En este caso, tampoco fue aplicable la ley de Lambert Beer al tratarse de reacciones y de una matriz real. Las tendencias en las eliminaciones de los distintos parámetros medidos fueron las siguientes (**Figura 2**):

- Aromaticidad. NPR. H<sub>2</sub>O CNS-Ru > NPR. H<sub>2</sub>O CNS-Pt (80 %) > NPR. HospWW CNS-Ru (59 %) > NPR. HospWW CNS-Pt (36 %) > WAO NPR. H<sub>2</sub>O > WAO NPR. HospWW (4,55 %).
- NPR. H<sub>2</sub>O CNS-Ru > H<sub>2</sub>O CNS-Pt > HospWW CNS-Ru (82 %) > HospWW CNS-Pt (61 %) > WAO H<sub>2</sub>O > WAO HospWW (5 %).
- TC. NPR. H<sub>2</sub>O CNS-Ru > NPR. HospWW CNS-Ru (31,1 %) > NPR. H<sub>2</sub>O CNS-Pt (29 %) > -HospWW CNS-Ru (20,4 %) > -HospWW CNS-Pt (18 %) > NPR. HospWW CNS-Pt (11,9 %) > WAO NPR. H<sub>2</sub>O (9,5 %) > WAO -HospWW (4 %) > WAO NPR. HospWW (2 %).

Para los tres parámetros estudiados la eliminación de cada uno de ellos fue mayor para el caso de las reacciones de CWAO debido a la presencia del catalizador y también se puede destacar que cuando la matriz era el agua ultrapura la eliminación de cada parámetro fue mayor que en el caso de la matriz real. Esto se debe a que la matriz HospWW contenía 59 compuestos farmacéuticos detectados que, durante la reacción, estaban compitiendo entre ellos y con el NPR al mismo tiempo, en el caso de que el agua estuviera dopada con NPR. Por tanto, se puede decir que la selectividad hacia el NPR se vio reducida, ya que un importante número de radicales hidroxilo generados estaban reac-

cionando con compuestos diferentes al NPR con constantes de velocidades de reacción similares a las del compuesto clave [20].

En consecuencia y a la vista del análisis de estos resultados en la matriz real, las reacciones de CWAO empleando el catalizador de CNS-Ru obtuvieron mejores resultados en la conversión de NPR tanto para el caso de la disolución del compuesto en el agua ultrapura como en la matriz real, siendo esta una tecnología beneficiosa y ecológica para garantizar una eliminación parcial / total del NPR.

## 4. CONCLUSIONES

La degradación de NPR en agua ultrapura se pudo alcanzar de forma efectiva en las reacciones de CWAO con los catalizadores de Ru y Pt soportados en las nanoesferas de carbono. La degradación completa se logró a los 90 min de tiempo de reacción en condiciones relativamente suaves (130 °C, 20 bar) utilizando una concentración inicial de NPR de 20 mg L<sup>-1</sup>, una dosis de catalizador de 0,75 g L<sup>-1</sup> con un 2 % de metal en peso y un pH inicial natural dado por la disolución (pH<sub>0</sub> ≈ 7,0). Se emplearon diversas técnicas para la selección de las condiciones óptimas como el análisis del lixiviado del metal o la toxicidad, ambos medidos en la muestra líquida final de la reacción y se observó que el lixiviado disminuía con las reacciones de reúso y era menor en el caso del Ru. Además, se probó la estabilidad de los catalizadores de CNS-Ru y CNS-Pt en 4 ciclos consecutivos, donde se observó que el lixiviado disminuyó en ambos casos con los ciclos sucesivos. En el caso del CNS-Pt se obtuvieron resultados menores de conversión del NPR que para el CNS-Ru para un mismo tiempo de reacción. Ambos catalizadores reflejaron estabilidad para las 4 reacciones subsiguientes.

Finalmente, se trató una matriz real, que previamente fue dopada con NPR, observándose que la degradación de NPR obtenida fue de 82 y 61 % en 180 min con el empleo de CNS-Ru y CNS-Pt, respectivamente. En las reacciones de CWAO, el TC mayor fue para el caso de la matriz de agua ultrapura con el catalizador de CNS-Ru (69,2 %), mientras que el menor se obtuvo con el NPR en la matriz HospWW con CNS-Pt (11,9 %).

## 5. REFERENCIAS

1. Agencia Española de Medicamentos y Productos Sanitarios. Utilización de medicamentos antiinflamatorios no esteroideos (AINEs) en España durante el periodo 2013-2016 <https://www.aemps.gob.es/medicamentosUsoHumano/observatorio/docs/antiinflamatorios-AINEs-periodo-2013-2016.pdf> (accedido oct 20, 2020).
2. Lancheros, J. C.; Madera-Parra, C. A.; Caselles-Osorio, A.; Torres-López, W. A.; Vargas-Ramírez, X. M. Ibuprofen and Naproxen removal from domestic wastewater using a horizontal subsurface flow constructed wetland coupled to ozonation. *Ecol. Eng.* 2019, 135, 89-97. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2019.05.007>.
3. Tran, N. H.; Reinhard, M.; Gin, K. Y.-H. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. *Water Res.* 2018, 133, 182-207. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.029>.
4. Brutzkus, J.; Varacallo, M. Naproxen <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK525965/> (accedido abr 4, 2020).
5. Santos, L. H. M. L. M.; Araújo, A. N.; Fachini, A.; Pena, A.; Delerue-Matos, C.; Montenegro, M. C. B. S. M. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *J. Hazard. Mater.* 2010, 175 (1-3), 45-95. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.100>.
6. Jallouli, N.; Elghniji, K.; Hentati, O.; Ribeiro, A. R.; Silva, A. M. T.; Ksibi, M. UV and solar photo-degradation of naproxen: TiO<sub>2</sub> catalyst effect, reaction kinetics, products identification and toxicity assessment. *J. Hazard. Mater.* 2016, 304, 329-336. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.10.045>.
7. Carmona, E.; Andreu, V.; Picó, Y. Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin: From waste to drinking water. *Sci. Total Environ.* 2014, 484, 53-63. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.085>.
8. Yang, Y.; Ok, Y. S.; Kim, K.-H.; Kwon, E. E.; Tsang, Y. F. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Sci. Total Environ.* 2017, 596-597, 303-320. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.102>.
9. Fernández, C.; González-Doncel, M.; Pro, J.; Carbonell, G.; Tarazona, J. V. Occurrence of pharmaceutically active compounds in surface waters of the henares-jarama-tajo river system (madrid, spain) and a potential risk characterization. *Sci. Total Environ.* 2010, 408 (3), 543-551. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.10.009>.
10. Stancová, V.; Ziková, A.; Svobodová, Z.; Kloas, W. Effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID) naproxen on gene expression of antioxidant enzymes in zebrafish (*Danio rerio*). *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 2015, 40 (2), 343-348. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2015.07.009>.
11. Ericson, A.; Källén, B. A. J. Nonsteroidal anti-inflammatory drugs in early pregnancy. *Reprod. Toxicol.* 2001, 15 (4), 371-375. [https://doi.org/10.1016/S0890-6238\(01\)00137-X](https://doi.org/10.1016/S0890-6238(01)00137-X).
12. Thöne, K.; Kollhorst, B.; Schink, T. Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drug Use and the Risk of Acute Myocardial Infarction in the General German



Population: A Nested Case–Control Study. *Drugs - Real World Outcomes* 2017, 4 (3), 127-137. <https://doi.org/10.1007/s40801-017-0113-x>.

13. Gao, Y.; Gao, N.-Y.; Chu, W.; Yang, Q.; Yin, D. Kinetics and mechanistic investigation into the degradation of naproxen by a UV/chlorine process. *RSC Adv.* 2017, 7 (53), 33627-33634. <https://doi.org/10.1039/C7RA04540A>.
14. Amor, C.; Lucas, M. S.; García, J.; Dominguez, J. R.; De Heredia, J. B.; Peres, J. A. Combined treatment of olive mill wastewater by Fenton's reagent and anaerobic biological process. *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* 2015, 50 (2), 161-168. <https://doi.org/10.1080/10934529.2015.975065>.
15. Sushma; Kumari, M.; Saroha, A. K. Performance of various catalysts on treatment of refractory pollutants in industrial wastewater by catalytic wet air oxidation: A review. *J. Environ. Manage.* 2018, 228, 169-188. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.003>.
16. Nieto-Márquez, A.; Romero, R.; Romero, A.; Valverde, J. L. Carbon nanospheres: Synthesis, physicochemical properties and applications. *J. Mater. Chem.* 2011, 21 (6), 1664-1672. <https://doi.org/10.1039/c0jm01350a>.
17. Serra-Pérez, E.; Álvarez-Torrellas, S.; Águeda, V. I.; Delgado, J. A.; Ovejero, G.; García, J. Insights into the removal of Bisphenol A by catalytic wet air oxidation upon carbon nanospheres-based catalysts: Key operating parameters, degradation intermediates and reaction pathway. *Appl. Surf. Sci.* 2019, 473, 726-737. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.205>.
18. Matthey, J. Market review report <http://www.platinum.matthey.com/> (accedido oct 23, 2020).
19. Vallet, A.; Ovejero, G.; Rodríguez, A.; Peres, J. A.; García, J. Ni/MgAlO regeneration for catalytic wet air oxidation of an azo-dye in trickle-bed reaction. *J. Hazard. Mater.* 2013, 244-245, 46-53. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.019>.
20. *Advanced Nano-Bio Technologies for Water and Soil Treatment*; Filip, J., Cajthaml, T., Najmanová, P., Černík, M., Zbořil, R., Eds.; Springer US, 2020. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-29840-1>.



# INFLUENCIA DEL PESO MOLECULAR EN LA OXIDACIÓN HÚMEDA DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS PRESENTES EN LOS LODOS DE LAS DEPURADORAS

## 1. INTRODUCCIÓN

Los lodos generados en las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) son resultado de la descontaminación de las aguas producidas por la población urbana y por la industria. En la actualidad, el tratamiento más extendido se basa en la separación del contaminante presente en el agua, dando lugar a un agua depurada y limpia; junto con un efluente altamente contaminado que se denomina lodo o fango. Es por ello, que la producción de lodos es una consecuencia inherente al funcionamiento de las EDAR.

Los fangos producidos en los decantadores primario y secundario de una EDAR presentan las siguientes características generales.

- Tienen una gran cantidad de agua (95-99) %, por lo que ocupan un volumen importante y son de difícil manipulación.
- Tienen gran cantidad de materia orgánica, por lo que entran fácilmente en descomposición (putrefacción), produciendo malos olores.

## ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN
2. MATERIALES Y MÉTODOS
3. RESULTADOS
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS
  - 4.1 Microplásticos
  - 4.2 Contaminantes emergentes
5. CONCLUSIONES
6. REFERENCIAS

## AUTORES

Carlos Ruiz de León Gómez  
Juan García Rodríguez  
V. Ismael Águeda Maté  
Javier Cañas Jiménez  
Blanca Hermana Mendoroz

### Grupo de Catálisis y procesos de separación.

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID, CIUDAD UNIVERSITARIA, MADRID (ESPAÑA).

- Presentan una gran cantidad de organismos patógenos y compuestos tóxicos.

La cantidad y las propiedades del fango a tratar en una planta depuradora dependen de las características de procedencia de las aguas residuales, así como del tratamiento al que hayan sido sometidas. Junto a esa gran cantidad de materia orgánica se pueden encontrar multitud de contaminantes, entre todos ellos se encuentran los contaminantes emergentes y los microplásticos [1,2].

En la actualidad hay una gran preocupación por la presencia de ciertos microplásticos en los lodos y aguas residuales. Estos microplásticos son partículas sólidas de polímeros sintéticos de tamaño inferior a 5 mm de diámetro. Proviene de diferentes fuentes, como proceso de fabricación de materiales plásticos, pinturas, etc. Como consecuencia del gran incremento en las últimas décadas en el uso de materiales plásticos, se ha detectado su presencia en los lodos de depuradora. Esto supone una preocupación debido a los efectos negativos que pueden tener sobre los seres vivos, el ser humano y el medioambiente en general [13].

La liberación de monómeros o aditivos de los plásticos pueden entrar en la cadena trófica al ser ingeridos [4]. En concreto, el polietileno (PE) es uno de los plásticos más empleados en la actualidad debido a su bajo precio, sus características químicas y su proceso de fabricación. Producido a través de la polimerización del etileno, tiene una gran resistencia química y térmica, buena resistencia al impacto, buena procesabilidad y ligereza, entre otras características que lo hacen idóneo para su uso en tuberías, envases, bolsas, artículos para el hogar, material de construcción etc. Sus propiedades hacen que su uso este muy extendido y por lo tanto los residuos de este también lo estén.

Como contaminante emergente, se entiende todo aquel contaminante previamente desconocido o no reconocido como tal, cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva, pero sí la preocupación por las posibles consecuencias de la misma.

Debido al desarrollo de nuevas técnicas analíticas se han conseguido detectar estos contaminantes en el medio. Se podrían

incluir dentro de los contaminantes emergentes los microcontaminantes y los nanomateriales, sin embargo, como contaminantes emergentes destacan principalmente los fármacos, hormonas, drogas, y productos de cuidado e higiene personal [2].

Se consideran contaminantes emergentes analgésicos: el ibuprofeno, ketoprofeno, naproxeno, diclofenaco, ácido acetilsalicílico; reguladores del colesterol como el ácido clofíbrico, bezafibrato, gemfibrozil,  $\beta$ -bloqueantes como el atenolol, sotalol, propanolol; drogas como la cafeína, metadona, cocaína, codeína, morfina, éxtasis; y disruptores endocrinos compuestos como el bisfenol A; hormonas como el estriol, atrazina, linurón, estradiol, etc. El presente estudio se ha realizado a través de dos contaminantes emergentes: el diclofenaco y el sulfametoxazol.

El tratamiento propuesto en este estudio es la tecnología OSCAR<sup>®</sup>, un desarrollo novedoso basado en la oxidación húmeda desarrollado por la empresa Ecolotum, Energía Recuperable, S. L. Las tecnologías de oxidación convencionales en condiciones subcríticas operan en un intervalo de temperaturas muy variado. No obstante, es habitual que la temperatura de trabajo se encuentre por debajo de los 300 °C. Esto se debe a la dificultad de controlar la temperatura en el interior del reactor a causa de la reacción exotérmica que se produce en él. Todas ellas tienen en común la pretensión de evitar la superación de las condiciones supercríticas del agua por la problemática que ello presenta. Por este motivo, trabajan a temperaturas alejadas del punto crítico del agua (373 °C - 221 bar) [5].

Esta necesidad de operar lejos del punto crítico del agua, requiere equipos de mayor tamaño, por su necesidad de un tiempo de residencia mayor, lo que implica mayores costes de inversión, dificultando su entrada en el mercado. También existen otras tecnologías en condiciones supercríticas, es decir, a temperaturas por encima de los 374 °C. En estos casos, la exotermicidad del proceso no es un inconveniente. Sin embargo, aparecen otros problemas de corrosión y obstrucción por precipitación de sales que han impedido hasta ahora la implantación de esta tecnología a escala industrial [6].

La tecnología OSCAR® no tiene los problemas citados en la oxidación supercrítica, ya que opera por debajo de la temperatura crítica del agua (< 373,15 °C), pero por encima de la presión crítica (> 221 bar) de manera que se enmarca como una solución intermedia entre la oxidación húmeda convencional y la oxidación supercrítica.

Este estudio tiene el objetivo de comprobar cómo la tecnología OSCAR® es capaz de degradar compuestos de alto peso molecular como pueden ser los contaminantes emergentes y los microplásticos presentes en los lodos de las depuradoras. Para comprobar la degradación de estos compuestos se han realizado experimentos con los contaminantes mencionados, con compuestos modelo de elevada masa molecular como la glucosa y la sacarosa, y con compuestos de bajo peso molecular para analizar el comportamiento del peso molecular en la oxidación. El lodo es un compuesto muy heterogéneo, si se asemeja su comportamiento a un compuesto conocido, se dispondrá de una mayor información para simular y extrapolar el comportamiento del lodo en otras condiciones. Existen diversas referencias a la utilización de compuestos como la glucosa como modelo representativo de biomasa en el proceso de oxidación húmeda [7]. Mediante la oxidación de glucosa y sacarosa puede establecerse un modelo oxidativo del grupo de carbohidratos que forman los lodos de depuradora [8] y así, de forma simple, obtener una buena aproximación evolución de compuestos de alto peso molecular que componen los lodos de depuradora.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

La investigación ha sido realizada en un reactor continuo tubular que trabaja en continuo. Este prototipo ha sido diseñado y construido por la Universidad Complutense de Madrid y actualizado por la empresa PID Eng & Tech, con la financiación de Ecolotum, Energía Recuperable, S. L. Este equipo es capaz de trabajar por encima de los 300 °C y de los 200 bar, con un caudal de entrada de hasta 50 mL/min, empleando oxígeno puro como agente oxidante.

Para la oxidación de microplásticos se ha empleado un reactor discontinuo fabricado por la empresa Autoclave Engineers. Se trata de un tanque agitado que dispone de una camisa calefactora. El reactor tiene un volumen de 300 mL y es capaz de trabajar a una presión máxima de operación de 150 bar. Además, está dotada con una válvula de salida para la toma de muestras e incorpora la posibilidad de trabajar con el agente oxidante en continuo.

La degradación de los compuestos se ha seguido a través del carbono total y a través de la cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC):

*Carbono total, carbono orgánico total y carbono inorgánico.*

La determinación del carbono total (CT) se realiza mediante un analizador Shimadzu TOC-VCHS/CSN, equipado con un detector de infrarrojos no dispersivo que permite analizar cuantitativamente el  $\text{CO}_2$  originado durante la combustión de la muestra analizada. El equipo realiza la medida del carbono total (CT) contenido en la muestra, la cual se inyecta en un horno de combustión que contiene un catalizador  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $T = 720\text{ }^\circ\text{C}$ ), empleando un caudal de aire de 150 mL/min.

*Cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC).* La formación de los intermedios de reacción y productos finales durante los experimentos se analizan por *cromatografía líquida de alta eficacia*. La separación cromatográfica por HPLC es el resultado de las interacciones específicas entre las moléculas de la muestra en ambas fases, móvil y estacionaria, en función de su polaridad, o lo que es lo mismo, su afinidad por una u otra. La fase móvil corresponde al líquido que fluye a través de una columna, que contiene a la fase estacionaria. Para ello se ha empleado un cromatógrafo VARIAN Pro Star 220/230/240 con una columna C18 modelo Mediterranean Sea 18 de Teknokroma fabricada en acero inoxidable. La fase móvil es una mezcla de: acetonitrilo puro y ácido acético con una concentración de 75 mmol/L, en proporciones variables, en función del tipo de compuesto a analizar. Los compuestos separados son analizados mediante un detector 325 Dual Wavelength UV-Vis Detector.

### 3. RESULTADOS

**Tabla 1.** Experimentos realizados con glucosa

Exp.	Características de alimentación			Condiciones de reacción			Resultados producto de reacción	
	CT ini. (mg/L)	Q <sub>glucosa</sub> (mL/min)	Q O <sub>2</sub> (mLN/min)	P (bar)	T (°C)	t <sub>r</sub> (s)	CT final (mg/L)	X <sub>CT</sub> (%)
3.1.1	600	20,0				27	380	37
						108	267	56
						258	140	77
3.1.2	600	30,6	500	200	330	20	371	38
						80	275	54
						189	156	74
3.1.3	600	41,3				15	281	53
						59	226	62
						141	156	74

**Tabla 2.** Resultados de la oxidación de sacarosa

Exp.	Características de alimentación			Condiciones de reacción			Resultados producto de reacción	
	CT ini. (mg/L)	Q <sub>sacarosa</sub> (mL/min)	Q O <sub>2</sub> (mLN/min)	P (bar)	T (°C)	t <sub>r</sub> (s)	CT fin (mg/L)	X <sub>CT</sub> (%)
3.1.4	600	20,0				27	391	35
						108	242	60
						258	166	72
3.1.5	600	32,7	500	200	330	18	375	38
						70	228	62
						167	137	77
3.1.6	600	40,0				15	398	34
						59	264	56
						139	186	69



**Tabla 3.** Experimentos realizados con ácido acético

Exp.	Características de alimentación			Condiciones de reacción			Resultados producto de reacción	
	CT ini. (mg/L)	Q <sub>acético</sub> (mL/min)	Q O <sub>2</sub> (mLN/min)	P (bar)	T (°C)	t <sub>r</sub> (s)	CT fin (mg/L)	X <sub>CT</sub> (%)
3.1.7	600	40	400	200	330	24	594	1
		20				43	588	2
		40				96	585	3
		20				139	574	4
		40				227	577	4
		12				458	551	8
		12				759	510	15

**Tabla 4.** Experimentos realizados con acetona

Exp.	Características de alimentación			Condiciones de reacción			Resultados producto de reacción	
	CT ini. (mg/L)	Q <sub>acetona</sub> (mL/min)	Q O <sub>2</sub> (mLN/min)	P (bar)	T (°C)	t <sub>r</sub> (s)	CT fin (mg/L)	X <sub>CT</sub> (%)
3.1.8	600	20	400	200	330	46	568	5
		20				127	567	6
		32				182	561	6
		32				380	528	12
		12				434	524	13
		12				505	524	13
		12				749	451	25

**Tabla 5.** Experimentos realizados con etanol

Exp.	Características de alimentación			Condiciones de reacción			Resultados producto de reacción	
	CT ini. (mg/L)	Q <sub>etanol</sub> (mL/min)	Q O <sub>2</sub> (mLN/min)	P (bar)	T (°C)	t <sub>r</sub> (s)	CT fin (mg/L)	X <sub>CT</sub> (%)
3.1.9	600	40	400	200	330	27	562	6
		20				46	557	7
		40				79	559	7
		20				107	552	8
		32				122	547	9
		40				182	541	10
		12				434	497	17
		12				744	396	34

Tabla 6. Experimentos realizados con polietileno\*

Exp.	Características de alimentación		Condiciones de operación			Resultados producto de reacción			
	CT inicial (mg/L)	T (°C)	P (bar)	Oxidante	t <sub>r</sub> (min)	CT fin. (mg/L)	Reduc. CT (%)	CT soluble (mg/L)	[Ác. Acético] (mg/L)
3.1.10			150		120	440	92	-	-
3.1.11	5442	300	100	Oxígeno	120	801	85	609,8	384
3.1.12			100		240	529	90	585,4	420
3.1.13			100		120	805	85	-	--

\* Estos experimentos se realizaron con el reactor discontinuo.

Tabla 7. Experimentos realizados con sulfametoxazol

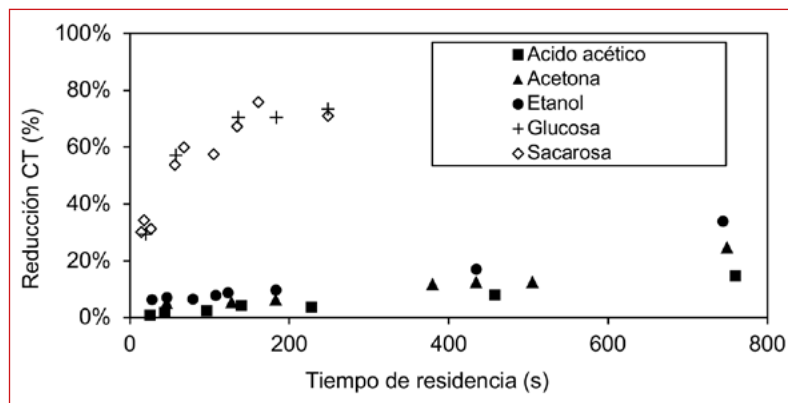
Exp.	Características de alimentación			Condiciones de operación			Resultados producto de reacción	
	CT ini. (mg/L)	Q <sub>sulf.</sub> (mL/min)	Q O <sub>2</sub> (mLN/min)	P (bar)	T (°C)	t <sub>r</sub> (s)	CT fin. (mg/L)	X <sub>CT</sub> (%)
3.1.14	45,5	23,0	500	220	330	24	25,2	44
						96	23,2	49
						229	23,8	48
3.1.15	45,5	23,0	500	220	330	24	21,1	54
						96	20,9	54
						229	22,5	51

Tabla 8. Experimentos realizados con diclofenaco

Exp.	Características de alimentación			Condiciones de operación			Resultados producto de reacción	
	CT ini. (mg/L)	Q <sub>dicl.</sub> (mL/min)	Q O <sub>2</sub> (mLN/min)	P (bar)	T (°C)	t <sub>r</sub> (s)	CT fin. (mg/L)	X <sub>CT</sub> (%)
3.1.16	51,4	23,0	500	220	330	24	27,7	39
						96	23,3	49
						229	16,5	64
3.1.17	51,4	23,0	500	220	330	24	29,0	36
						96	19,9	56
						229	16,2	64

## 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Están representados en la **Figura 1** los resultados obtenidos en las **Tabla 1-Tabla 5**. Como puede observarse, la reducción de CT es muy diferente entre la glucosa/sacarosa y los demás compuestos.



■ **Figura 1.** Reducción de CT frente a tiempo de residencia de diferentes compuestos modelo, T= 330 °C; P = 200 bar

Tanto el ácido acético, la acetona y el etanol siguen la misma tendencia, observándose bajas reducciones de CT al mismo tiempo de residencia en comparación con la glucosa y sacarosa.

Además, se observa una tendencia casi lineal de reducción de materia orgánica con respecto al tiempo de residencia, mientras que la oxidación de glucosa muestra una gran reducción de CT a tiempos de residencia bajos llegando a un máximo de reducción del 75 % alrededor de los 300 s de tiempo de residencia. A esos tiempos de residencia, las reducciones de CT en el ácido acético, acetona y etanol son del 4 %, 10 % y 13 % respectivamente. A los 800 s la máxima reducción de CT observada de ácido acético, acetona y etanol, que alcanzan 15 %, 25 %, y 34 % respectivamente.

Los resultados obtenidos confirman la hipótesis de que este tipo de compuestos orgánicos de cadena corta son más difíciles de degradar. La baja o prácticamente nula conversión de ácido acético, acetona o etanol a bajos tiempos de residencia

puede responder a que tienen una elevada energía de activación, y por tanto precisan de mayor energía para romper los enlaces y comenzar a formar un medio con un elevado número de radicales libres que desarrollan la degradación [9]. La glucosa, en cambio, sufre una rápida degradación al inicio de la reacción favoreciendo la formación de radicales libres.

En la bibliografía se cuenta con diversos ensayos que confirman la dificultad de oxidación de los compuestos de bajo peso molecular. Respecto a la oxidación húmeda de acetona y etanol no se encuentran trabajos que puedan ser representativos para la obtención de energías de activación comparables. Se encuentran referencias de trabajos con acetona a condiciones más suaves (200 °C y 100 bar) con reducciones de CT de apenas un 15 % tiempos de residencia de hasta 4 h [10], y en cuanto al etanol, solo se han encontrado resultados de oxidación húmeda en condiciones supercríticas [11], o de oxidación húmeda catalítica en las que se logran reducciones de CT de casi un 40 % tras tiempos de residencia de 2 h también a 200 °C y 100 bar [12].

Por este motivo, y ya que es el compuesto analizado más difícil de degradar, y a su vez el más estudiado en la bibliografía, se toma el ácido acético como compuesto de referencia de los intermedios de reacción de la oxidación húmeda, de igual modo a como se lleva a cabo en la bibliografía [13].

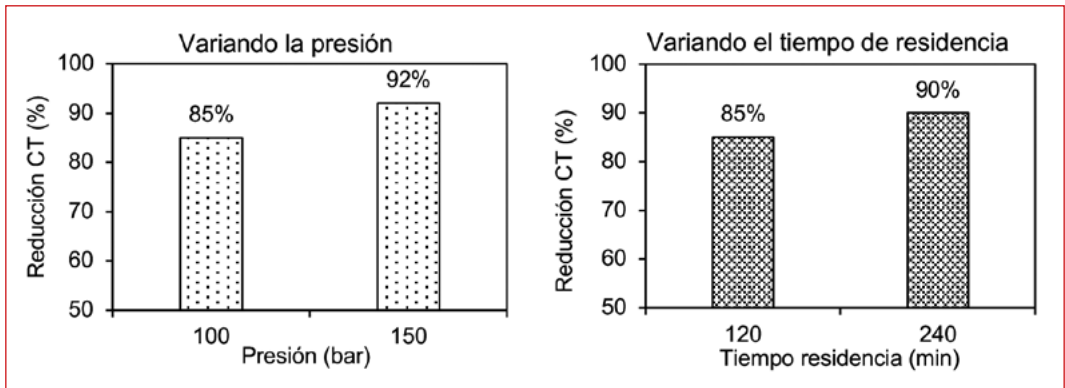
Así, respecto al ácido acético, un ensayo llevado a cabo en condiciones similares (270 °C-320 °C y hasta 200 bar) obtiene una energía de activación de 167,7 kJ/mol, con conversiones menores si se comparan con otros compuestos [14]. A temperaturas menores o condiciones más suaves, los porcentajes de eliminación de CT de ácido acético son muy bajos o prácticamente nulos, con un 7 % de eliminación a 270 °C [5] o de 0 % a 250 °C. [10].

#### 4.1. Microplásticos

Debido a la imposibilidad de hacer una solución del polietileno, se realizaron pruebas en el reactor discontinuo. Las

condiciones de este reactor son mucho más suaves que el prototipo continuo, sin embargo, se puede emplear para una primera aproximación en términos de degradación del compuesto (**Tabla 6**).

Se han obtenido eliminaciones de CT entre el 85 % y el 92 % (**Figura 2**). Aun así, este dato indica que se alcanza una mineralización elevada del polietileno en esas condiciones lo que indica que extremando las condiciones de operación la eliminación aumentará.



■ **Figura 2.** Reducción de CT a diferentes condiciones de operación

Esta eliminación de CT con condiciones de operación más suaves indica un comportamiento más cercano a los compuestos de alto peso molecular como la glucosa y la sacarosa. El polietileno está formado por cadenas de carbono muy largas por lo que el oxígeno es capaz de romper con mayor facilidad los enlaces C-C que en el caso de compuestos con 2 o 3 carbonos.

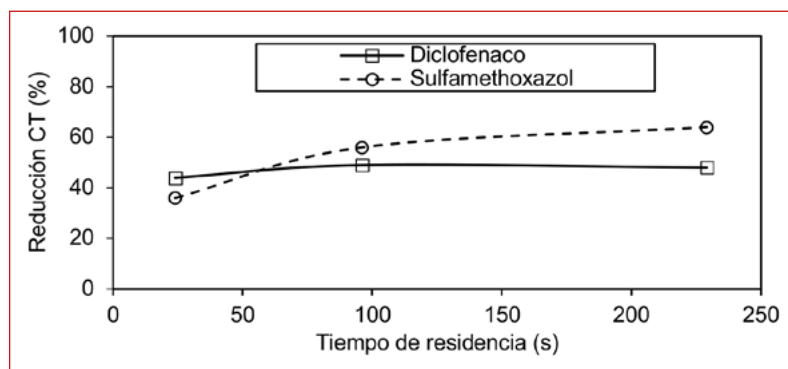
## 4.2. Contaminantes emergentes

La lista de contaminantes emergentes es muy variada y va aumentándose conforme se van descubriendo más sustancias nocivas. Sin embargo, todos coinciden en que son cadenas de átomos de carbono de alto peso molecular.

De estos compuestos, se ha medido la eliminación del sulfametoxazol, el cual es un antibiótico bacteriostático [15]; y del diclofenaco, que es un inhibidor relativamente no selectivo de la ciclooxigenasa y miembro de la familia de los antiinflamatorios no esteroideos [16].

La experimentación con estos compuestos se ha llevado a cabo en el reactor continuo. Como la concentración de los contaminantes emergentes suele estar en ppm o incluso en ppb, se realizó una disolución inicial de 100 mg/L en agua para cada compuesto. Resultando en una concentración de CT aproximada de 50 mg/L.

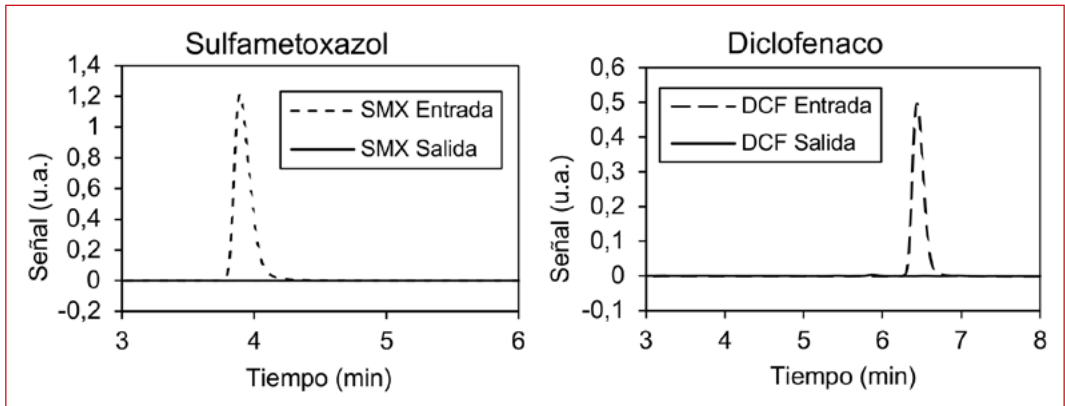
Realizando una oxidación a 330 °C y 220 bar, en la **Figura 3** se muestra que la reducción del CT en el caso del sulfametoxazol ha sido superior al 50 %, y en el caso del diclofenaco del 64 %. Aunque esta mineralización no sea total, se ha visto que los compuestos de cadena larga se descomponen en compuestos con menor número de carbonos. No obstante, en este caso, interesa ver si se destruye la molécula de contaminante emergente y, por tanto, el análisis debe ser mucho más específico. La cromatografía líquida de alta eficacia o en sus siglas en inglés HPLC proporciona esta medida.



■ **Figura 1.** Reducción de CT frente a tiempo de residencia de diferentes compuestos modelo, T= 330°C; P = 200 bar

En **Figura 4**, se muestran los cromatogramas obtenidos por HPLC. Se ve claramente como el pico que indica la presencia

del contaminante emergente, en la muestra tomada a la entrada, desaparece completamente en la muestra tomada a la salida. Esto indica que no queda nada del contaminante emergente a la salida.



■ **Figura 2.** Reducción de CT a diferentes condiciones de operación

Sin embargo, debido a que la medida de CT indica que no se ha producido una mineralización total, se deduce que el contaminante emergente se ha descompuesto en compuestos de reacción intermedios que, en última instancia, desembocan en ácido acético, y otros compuestos de cadena corta más refractarios a la oxidación.

## 5. CONCLUSIONES

Este estudio confirma la hipótesis de la facilidad de oxidación de compuestos de elevado peso molecular frente a otros compuestos de cadena corta. Se han conseguido degradaciones de carbono total muy elevadas en el caso de la glucosa, sacarosa, polietileno, sulfametoxazol y diclofenaco (77 %, 72 %, 92 %, 51 %, 64 % respectivamente) a un tiempo de residencia de unos 230 segundos, exceptuando el polietileno por haberse empleado otro reactor.

En el caso de los compuestos de peso molecular bajo como el ácido acético, acetona y etanol, se han conseguido conversio-

nes del 8 %, 13 %, 17 % respectivamente, a un tiempo de residencia de unos 434 segundos. En las mismas condiciones de operación, exceptuando de nuevo al polietileno.

Además, el análisis con cromatografía líquida de los contaminantes emergentes indica que a la salida estos no están presentes, por lo que se han degradado a compuestos de oxidación intermedios de menor peso molecular. Extrapolando estos resultados se puede concluir que, en general, los compuestos de alto peso molecular son eliminados y degradados a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y a otros compuestos de menor peso molecular como ácidos orgánicos de cadena corta.

## 6. REFERENCIAS

1. Magnusson, K.; Norén, F. *Screening of microplastic particles in and down-stream a wastewater treatment plant*; 2014.
2. Fundación Tekniker. *Contaminantes emergentes en el agua: Caracterización, degradación, y monitorización*; 2010.
3. Berg, P. Van Den; Huerta-Iwanga, E.; Corradini, F.; Geissen, V. Sewage sludge application as a vehicle for microplastics in eastern Spanish agricultural soils. *Environ. Pollut.* 2020, 114198. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114198>.
4. Rochman, C. M. Plastics and Priority Pollutants: A Multiple Stressor in Aquatic Habitats. *Environ. Sci. Technol.* 2013, 47 (6), 2439-2440. <https://doi.org/10.1021/es400748b>.
5. Mishra, V. S.; Mahajani, V. V.; Joshi, J. B. Wet Air Oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995, 34 (1), 2-48. <https://doi.org/10.1021/ie00040a001>.
6. Cocero, M. J. Supercritical water processes: Future prospects. *J. Supercrit. Fluids* 2018. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.11.018>.
7. Ploos V Amstel, J. J. A. The oxidation of sewage sludge in the liquid water phase at elevated temperatures and pressures: wet-air oxidation. *Tech. Hogesch. Eindhoven* 1971. <https://doi.org/10.6100/IR114081>.
8. Imbierowicz, M.; Troszkiewicz, M.; Piotrowska, K. Heat effects of wet oxidation of glucose: A biomass model compound. *Chem. Eng. J.* 2015, 260, 864-874. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.084>.
9. Debellefontaine, H.; Noe, J.; Foussard, È. Wet air oxidation for the treatment of industrial wastes. Chemical aspects, reactor design and industrial applications in Europe. *Waste Manag.* 2000, 20, 15-25.
10. Taylor, J. E.; Weygandt, J. C. A kinetic study of high pressure aqueous oxidations of organic compounds using elemental oxygen. *Can. J. Chem.* 1974, 52, 1925-1933. <https://doi.org/10.1139/v74-276>.



11. Ito, M. M.; Akita, K.; Inoue, H. Wet Oxidation of Oxygen- and Nitrogen Containing Organic Compounds Catalyzed by Cobalt (III) Oxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1989, 28, 894-899.
12. Bhargava, S. K.; Tardio, J.; Prasad, J.; Föger, K.; Akolekar, D. B.; Grocott, S. C. Wet Oxidation and Catalytic Wet Oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45 (4), 1221-1258. <https://doi.org/10.1021/ie051059n>.
13. Li, L.; Chen, P.; Gloyna, E. F. Generalized kinetic model for wet oxidation of organic compounds. *AIChE J.* 1991, 37 (11), 1687-1697. <https://doi.org/10.1002/aic.690371112>.
14. Foussard, J.-N.; Debellefontaine, H.; Besomes-Vailhe, J. Efficient elimination of organic liquid wastes: Wet Air Oxidation. *J. Environ. Eng.* 1989, 115 (2), 367-385.
15. Vademecum <https://www.vademecum.es/principios-activos-sulfametoxazol+y+trimetoprima-j01ee01> (accessed sep 4, 2020).
16. Vademecum <https://www.vademecum.es/principios-activos-diclofenaco-m01ab05> (accessed sep 4, 2020).



# PROCESOS DE HIDROGENACIÓN PARA EL TRATAMIENTO Y ACONDICIONAMIENTO DE AGUAS

## 1. INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso limitado que está expuesto a la contaminación derivada de su uso. Entre los contaminantes más habituales, los denominados contaminantes de preocupación emergente (CPEs) han suscitado especial interés en los últimos años puesto que, pese a aparecer en bajas concentraciones (en el intervalo de  $\mu\text{g L}^{-1}$  a  $\text{ng L}^{-1}$ ), pueden causar efectos adversos sobre los organismos acuáticos, sobre la salud humana y, en definitiva, sobre el medio ambiente [1]. Estos CPEs vertidos al agua acaban introduciéndose en las redes de saneamiento y llegando finalmente a las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDARs) en las que el agua se somete a distintos tratamientos, que no resultan suficientemente eficaces para la total eliminación de estos compuestos. De esta manera, los efluentes de las EDARs representan uno de los principales focos de introducción de los CPEs a los cursos de agua, siendo un problema especialmente preocupante en el agua captada para consumo ya que la mayoría son perjudiciales para la salud [2,3].

El agua empleada para el consumo humano debe cumplir unos estándares de calidad que incluyen el ser incolora, inolora e insípida, así como contener una concentración adecuada de oxígeno y sales di-

## ÍNDICE

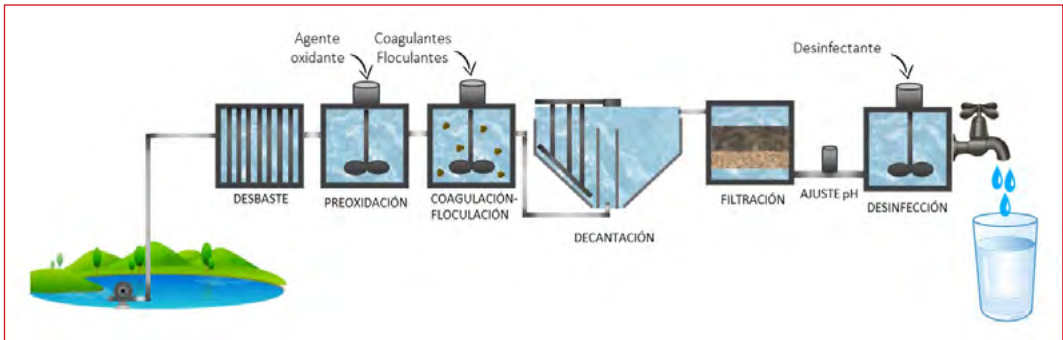
1. INTRODUCCIÓN
2. INSTALACIÓN Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN
  - 3.1 Subproductos de desinfección
  - 3.2 Fármacos y productos de higiene personal
  - 3.3 Pesticidas
  - 3.4 Efecto de la naturaleza del microcontaminante en el proceso de HDH.
  - 3.5 Escalado del proceso
4. CONCLUSIONES
5. REFERENCIAS

## AUTORES

Julia Nieto-Sandoval Rodríguez  
Macarena Muñoz García  
Zahara Martínez de Pedro  
Jose A. Casas de Pedro

**Grupo de Procesos y Sistemas de Ingeniería Ambiental.**  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE  
MADRID, CIUDAD UNIVERSITARIA DE  
CANTOBLANCO, MADRID (ESPAÑA).

sueltas. Además, debe estar libre de microorganismos patógenos y sustancias químicas perjudiciales. Para conseguir agua apta para el consumo, el agua natural procedente de acuíferos, pozos, ríos, embalses y lagos se somete a un proceso de potabilización en el que se aplican principalmente tratamientos físicos-químicos con el fin de mejorar su calidad y cumplir con los parámetros que establece la legislación [4]. Este proceso se lleva a cabo en las Estaciones de Tratamiento de Agua Potable (ETAPs o DWTPs por sus siglas en inglés). En la **Figura 1** se muestran las etapas más comúnmente utilizadas para llevar a cabo este proceso de potabilización.



■ **Figura 1.** Esquema de ETAP convencional (elaboración propia).

En primer lugar, se lleva a cabo la captación del agua de origen (agua cruda) transportándola hasta la estación de tratamiento. Posteriormente, ésta se somete a un pretratamiento de desbaste que consiste en una filtración de gruesos con el fin de evitar grandes objetos que puedan crear obstrucciones. Seguidamente, tiene lugar la etapa de preoxidación que permite la eliminación de la materia orgánica, así como la oxidación de los iones que lleve disueltos, favoreciendo las etapas posteriores de tratamiento. En esta etapa se utiliza comúnmente el cloro o dióxido de cloro como agente oxidante por ser económico y presentar un fuerte carácter biocida residual. A continuación, se realiza la clarificación para eliminar las partículas en suspensión. Esta etapa consta de los procesos de coagulación-floculación; corrección de pH y precipitación química; decantación y filtración. Finalmente, se lleva a cabo la desinfección, ya que

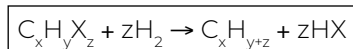
es necesario eliminar los posibles microorganismos patógenos que hayan podido escapar del pretratamiento y garantizar la seguridad del agua a lo largo de toda la red de suministro hasta su llegada al grifo del consumidor, siendo nuevamente el empleo de cloro y sus derivados, tales como la cloramina, los desinfectantes más empleados.

La calidad de las aguas de consumo está regulada en todos los países de la Unión Europea por la Directiva 98/83/CE, que fue modificada posteriormente por la Directiva 2020/2184. En España, se articula a través del Real Decreto 140/2003 que se ha actualizado en los años sucesivos hasta entrar en vigor el Real Decreto 902/2018. En este documento se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano y se refleja, entre otras especificaciones, el tipo de análisis y frecuencia de muestreo de los parámetros regulados, así como sus valores límite. Aunque la legislación es cada vez más restrictiva, la realidad es que los tratamientos convencionales no son capaces de eliminar completamente diversos microcontaminantes no biodegradables. Entre ellos, los compuestos orgánicos halogenados reclaman especial atención ya que están caracterizados por una alta toxicidad y baja biodegradabilidad [5,6]. Estos compuestos presentan un origen variado formando parte de diversos fármacos, pesticidas o productos de higiene personal. La preocupación por este tipo de compuestos queda evidenciada por ejemplo con la normativa que regula los pesticidas (Directiva 2020/2184) donde se establece un valor máximo de concentración de tan solo  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  para pesticidas individuales, y de  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  para el conjunto de los mismos. Por otro lado, existe una gran problemática relacionada con el proceso de cloración en las ETAPs por la posterior formación de los subproductos de desinfección (DBPs), entre los que destacan los trihalometanos (THMs) y los ácidos haloacéticos (HAAs) [7,8]. De hecho, en Europa se ha establecido el máximo de concentración para la suma total de THMs en  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  y en  $60 \mu\text{g L}^{-1}$  la suma de concentración de cinco HAAs (HAA5) en el agua de consumo [9]. La **Tabla 1** recoge, a modo ilustrativo, la concentración de varios compuestos organohalogenados detectados en el análisis de aguas de diverso origen (superficiales y de grifo) en diferentes emplazamientos.

**Tabla 1.** Presencia de compuestos organohalogenados en matrices acuosas reales

Compuesto	Tipo	Concentración (ng L <sup>-1</sup> )	Lugar	Ref
Acetamiprid	Pesticida	1100	Agua superficial, Bélgica	[10]
Ácido dibromoacético	DBP	500	Agua de grifo, Croacia	[11]
Ácido tricloroacético	DBP	100	Agua de grifo, Croacia	[11]
Cloroformo	DBP	1930	Agua de grifo, España	[12]
Clorpromazina	Fármaco	5	Entrada ETAP, España	[13]
Diclofenaco	Fármaco	113	Agua de río, España	[14]
Imidacloprid	Pesticida	40	Agua de grifo, EEUU	[15]
Sertralina	Fármaco	0,54	Entrada ETAP, EEUU	[16]
Triclosán	Producto higiene personal	15	Agua de grifo, China	[17]

La presencia de compuestos organohalogenados en los cursos de agua e incluso en agua de consumo, unido a la evolución de la legislación, evidencia la necesidad de desarrollar tratamientos innovadores y efectivos que permitan eliminar estos microcontaminantes sin generar residuos o subproductos indeseados. En este sentido, la hidrodehalogenación catalítica (HDH) se presenta como una alternativa prometedora para eliminar los microcontaminantes organohalogenados y los DBPs formados en las ETAPs convencionales. La HDH consiste en la reacción del compuesto organohalogenado con hidrógeno en presencia de un catalizador dando lugar a la ruptura del enlace carbono-halógeno por sustitución de este último por un átomo de hidrógeno. De esta manera, se genera el homólogo compuesto orgánico (libre de halógeno) y se libera al medio el ácido halogenhídrico correspondiente, que, en condiciones acuosas, se encuentra disociado. La siguiente reacción muestra el esquema general de la HDH:



Esta tecnología destaca por ser respetuosa con el medio ambiente, operando en condiciones suaves de presión y temperatura, lo que hace que sea económica y competitiva. Además, logra alcanzar altas tasas de eliminación de una variedad muy

amplia de contaminantes organohalogenados dando lugar a productos menos tóxicos [18]. Los catalizadores más utilizados en este proceso están constituidos por un metal precioso como fase activa disperso sobre un material que actúa como soporte. El soporte catalítico debe garantizar una buena interacción y dispersión del metal para aumentar el número de centros activos disponibles y su estabilidad. Los centros activos son los responsables de la disociación de la molécula de hidrógeno y de la ruptura del enlace carbono-halógeno, por lo que una buena dispersión y estabilidad de los mismos permite minimizar la cantidad de metal, disminuyendo el coste final del proceso. Los soportes más ampliamente utilizados incluyen la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) o el carbón activo (CA) [19]. En cuanto a la fase activa, se utilizan habitualmente metales preciosos como Pd, Rh o Pt [20]. Entre estos metales, el Pd es el más utilizado por su alta actividad en condiciones ambientales de presión y temperatura para la eliminación de una amplia variedad de compuestos organohalogenados. Además, el Pd presenta una gran resistencia a la lixiviación por ácidos halogenhídricos o al envenenamiento por compuestos halogenados [21].

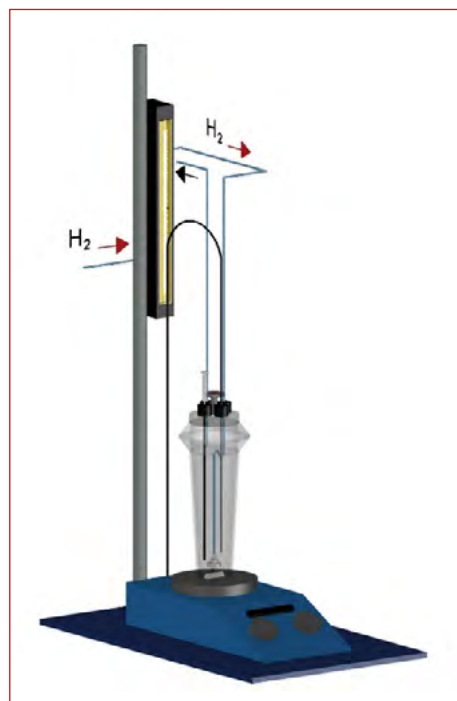
Una de las limitaciones más habituales de este proceso es la desactivación de los catalizadores durante la reacción. En la HDH en fase líquida, las principales causas de desactivación incluyen la lixiviación del metal, el bloqueo de los centros activos por los reactivos y/o los productos intermedios, o el envenenamiento por el ácido halogenhídrico formado [22]. Debido al elevado coste del catalizador, la implantación a escala real de este proceso exige garantizar una alta estabilidad del mismo o en el caso de desactivación desarrollar procesos de regeneración efectivos y económicos [23].

## 2. INSTALACIÓN Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los experimentos de HDH en discontinuo se llevaron a cabo en un reactor de vidrio tipo tanque agitado de 500 mL de volumen con el catalizador en suspensión (tipo slurry) (**Figura 2**) al que se alimentó continuamente un caudal de hidrógeno de 50 mL

$\text{N min}^{-1}$  a través de un difusor situado en la parte inferior. Se empleó un catalizador comercial de  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  con las siguientes características: 1% en peso de Pd;  $270 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  de área BET; relación  $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{n+}$  de 1; y tamaño de partícula de  $24 \mu\text{m}$ . La velocidad de agitación se estableció en 900 rpm, lo que garantiza la ausencia de limitaciones por difusión externa en las condiciones de trabajo [24].

Con el fin de escalar el proceso y trabajar en continuo, se desarrolló un reactor catalítico de membrana (CMR) (Figura 3). Este reactor consiste en una membrana cerámica porosa por cuyo interior se alimenta el  $\text{H}_2$  al reactor y el agua a tratar se sitúa en el exterior de la membrana. El Pd se incorporó en la superficie exterior de la membrana de alúmina por adsorción iónica y, a continuación, se realizó un secado por microondas. Se llevaron a cabo cinco etapas sucesivas de adsorción-secado para alcanzar un 1% en peso de Pd sobre la superficie de la membrana. Posteriormente, la membrana se calcinó a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  para fijar la fase activa y se redujo en atmósfera de  $\text{H}_2$  a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  para conseguir

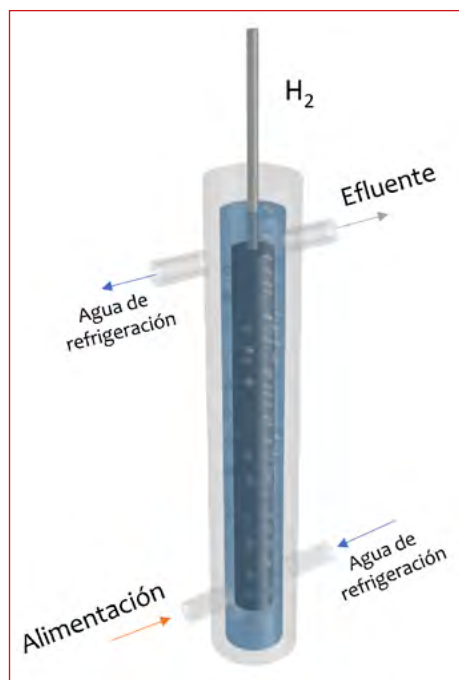


■ **Figura 2.** Esquema de la instalación empleada para llevar a cabo el proceso de HDH en discontinuo.



una relación  $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{n+}$  adecuada para este tipo de procesos. Para la reacción de HDH, el CMR se situó en el centro de un reactor de vidrio encamisado lo que permite el control de la temperatura. El hidrógeno se introdujo por el interior de la membrana en sentido ascendente de modo que atraviesa las paredes porosas hasta la superficie exterior donde entra en contacto con las nanopartículas de Pd y con los microcontaminantes halogenados.

Para el seguimiento de las reacciones se tomaron y analizaron muestras periódicamente. En el caso de los ensayos en discontinuo, el catalizador se separó del agua por centrifugación antes de proceder a su análisis.



■ **Figura 3.** Esquema de tratamiento de HDH en continuo.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

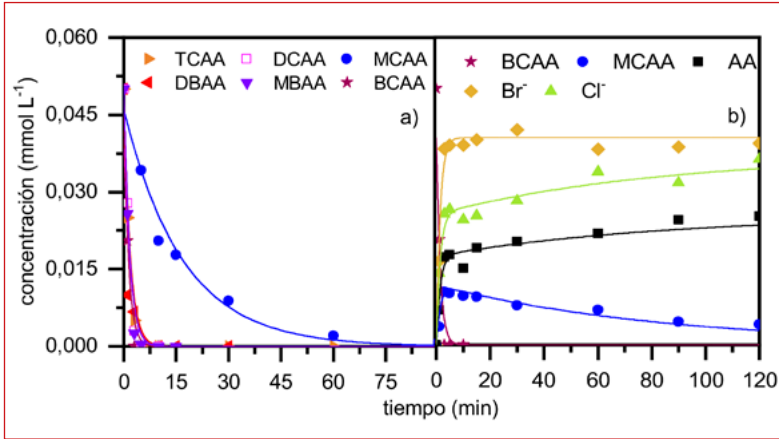
En la literatura previa, la HDH ha sido explorada principalmente para la eliminación de elevadas concentraciones de contaminantes organohalogenados presentes en aguas residuales

provenientes de industrias como las de producción del papel o formulación de pesticidas y herbicidas [22]. Sin embargo, en la actualidad se está profundizando en el estudio para su aplicación en los procesos de acondicionamiento de aguas de consumo con el fin de eliminar microcontaminantes organohalogenados presentes en las fuentes de captación, tales como fármacos, productos de higiene y pesticidas, así como los DBPs generados durante el propio proceso de obtención de agua potable.

### 3.1. Supproductos de desinfección

Los DBPs son compuestos indeseados que se forman por reacciones de sustitución, adición y oxidación entre el agente desinfectante cloro o haluros como el bromuro y la materia orgánica presente en el medio acuoso [25]. Estas sustancias suponen un riesgo para la salud humana en términos de citotoxicidad, mutagenicidad, teratogenicidad y carcinogenicidad [26,27]. Las familias más comunes de estos compuestos son THMs y los HAAs. Entre los THMs, el cloroformo (TCM) es uno de los más usuales, mientras que entre los HAAs destacan el ácido monocloroacético (MCAA), el ácido dicloroacético (DCAA), el ácido tricloroacético (TCAA), el ácido monobromoacético (MBAA), el ácido dibromoacético (DBAA) y el ácido bromocloroacético (BCAA).

La **Figura 4** muestra la evolución de degradación de los seis tipos de HAAs a lo largo de la reacción de HDH, en las condiciones indicadas en la leyenda de esta Figura. En estas condiciones de operación, todos los HAAs fueron eliminados, aunque se observó un claro efecto en la velocidad de degradación con el número de sustituyentes en el caso de los compuestos clorados al pasar de uno a dos sustituyentes. Así mismo, la naturaleza del compuesto también tuvo un impacto en la velocidad de la reacción, ya que el MBAA presentó una mayor reactividad que el MCAA. Esta diferencia en la reactividad se atribuye a una menor energía de disociación del enlace C-Br. En base a los resultados obtenidos, se propusieron esquemas de reacción basados en los intermedios formados y los productos finales, ácido acético, cloruro y bromuro. La HDH fue secuencial y/o directa dependiendo del compuesto inicial, se propusieron los modelos



■ **Figura 4.** Evolución a lo largo de la reacción de HDH de a) HAAs y b) BCAA, intermedios y productos. ( $[HAA]_0 = 0,05 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $H_2 = 50 \text{ mL N min}^{-1}$ ;  $[Pd/Al_2O_3] = 0,50 \text{ g L}^{-1}$ ;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Datos experimentales (símbolos) y ajuste del modelo cinético (líneas).

cinéticos correspondientes que describieron adecuadamente los resultados experimentales [28]. En dicho modelo se tuvo en cuenta el efecto de la adsorción, que se dio tanto en reactivos como en intermedios y productos, aunque en todos los casos su contribución fue inferior al 20%.

Además de estudiar la degradación de los ácidos haloacéticos, también se analizó la eficacia del proceso de HDH para la eliminación del TCM empleando una concentración representativa de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ . Una concentración de  $1 \text{ g L}^{-1}$  de catalizador  $Pd/Al_2O_3$  fue suficiente para alcanzar la completa degradación de dicho compuesto en menos de 30 min, con lo que el tiempo requerido para eliminar los diferentes DBPs es del mismo orden de magnitud.

Una vez se demostró la efectividad de este sistema para la eliminación de los principales DBPs, se evaluó en qué posición de una ETAP podría ubicarse. Teniendo en cuenta que la HDH elimina las cloraminas utilizadas comúnmente en la etapa de desinfección final, se concluyó que la HDH debería ubicarse tras la etapa de filtración, una vez que la carga de materia orgánica ya se ha reducido significativamente, pero con anterioridad a la etapa de desinfección.

### 3.2. Fármacos y productos de higiene personal

Tal como se mostró en la **Tabla 1**, los fármacos y productos de higiene personal organohalogenados suelen aparecer en muy bajas concentraciones en el agua potable, por lo que el riesgo que presentan para la salud humana es menor que en el caso de los DBPs. Sin embargo, no deben despreciarse puesto que la exposición prolongada a este tipo de compuestos ha demostrado ser muy perjudicial para organismos acuáticos. Por ejemplo, se ha probado que la exposición prolongada a  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  del antiinflamatorio diclofenaco (DCF) supone la alteración de branquias, hígado y riñones en las truchas [29]. Los daños para la salud humana ante una exposición prolongada aún se desconocen, pero dada la alta persistencia de estos compuestos, su eliminación en las aguas de consumo merece ser considerada.

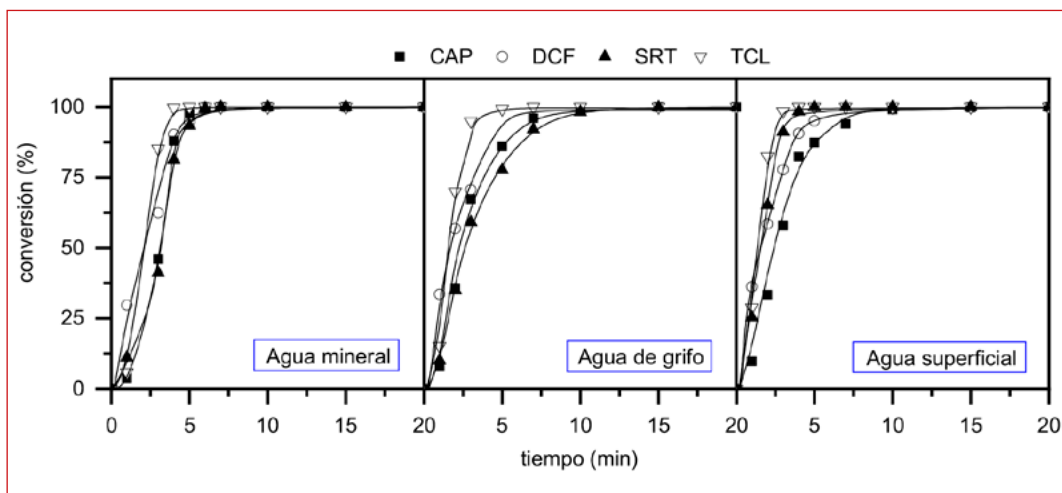
Se ha evaluado la efectividad de la HDH para el tratamiento del antiinflamatorio diclofenaco (DCF), el antidepresivo sertralina (SRT), el antibiótico cloranfenicol (CAP) y el producto de higiene personal triclosán (TCL) [24,30–32]. Todos los microcontaminantes fueron eliminados completamente tanto tratándolos individualmente como en mezclas. Se llevó a cabo un estudio de ecotoxicidad, obteniéndose valores de  $EC_{50}$  para el CAP, TCL, DCF y SRT de 404, 0,25, 6,2 y 8,8  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente. La ecotoxicidad inicial de la mezcla (17,4 Unidades de Toxicidad (UTs)) disminuyó con la misma tendencia que la evolución de los compuestos a lo largo de la reacción, obteniéndose finalmente un efluente no tóxico ( $<0,1$  UT). Así mismo, la estabilidad del catalizador de  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  se evaluó en cinco ciclos consecutivos de HDH, obteniendo valores de actividad muy similares a los iniciales. Además, los resultados de caracterización del catalizador usado permitieron descartar modificaciones relevantes en el catalizador [30].

Dado que los microcontaminantes se encuentran normalmente en matrices acuosas complejas, se consideró de especial relevancia el estudio de su eliminación por HDH empleando diversas matrices (agua superficial, agua mineral o agua de grifo). Las principales características de las matrices estudiadas se encuentran en la **Tabla 2**.

**Tabla 2.** Características principales de las matrices reales

Matriz	Carbono orgánico total (mg L <sup>-1</sup> )	Carbono inorgánico (mg L <sup>-1</sup> )	Conductividad (μS cm <sup>-1</sup> )	Cl <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	pH
Agua mineral	0,3	3,5	41	0,35	7,1
Agua de grifo	2,5	67	8,7	7,2	
Agua superficial	2,7	14,9	200	14,1	7,0

En la **Figura 5** se puede observar la evolución de los cuatro microcontaminantes clorados en las condiciones de operación recogidas en la leyenda de esta Figura. En todos los casos, la conversión completa de los compuestos estudiados se alcanzó en menos de 15 min. De hecho, la actividad en las matrices reales fue ligeramente superior a la observada con agua desionizada. Ello se atribuyó al carácter tampón de las matrices reales, que permitió neutralizar el ácido clorhídrico generado en la reacción. Así, mientras estas matrices vieron su pH inalterado a lo largo de la reacción, en el agua desionizada el valor de pH disminuyó de 7 a 5,6.



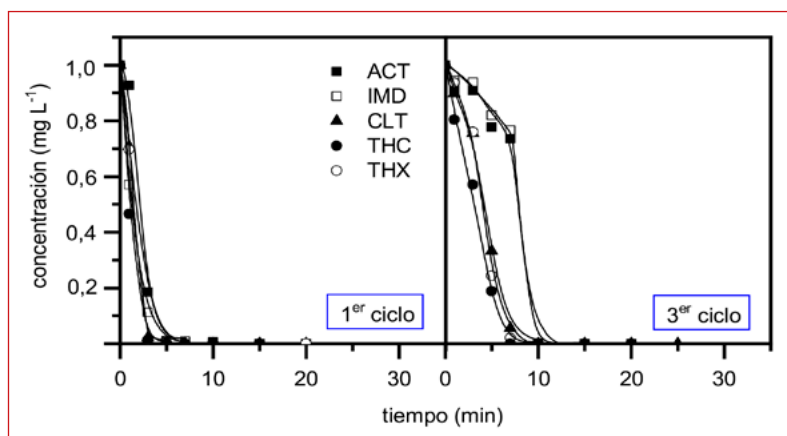
■ **Figura 5.** Evolución de los CAP, DCF, SRT y TCL en mezcla a lo largo de la reacción de HDH en matrices reales. ([Microcontaminante]<sub>0</sub> = 3 mg L<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub> = 50 mL N min<sup>-1</sup>; [Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 1 g L<sup>-1</sup>; 25 °C).

### 3.3. Pesticidas

Los compuestos organohalogenados suelen utilizarse de manera habitual en la formulación de pesticidas y herbicidas dada su alta toxicidad y fuerte carácter biocida. La elevada eficacia de eliminación de pesticidas tradicionales como diuron, dieldrin, DDT o clorofenoles a través de procesos de HDH se ha demostrado previamente en la literatura [33–35]. Desde los años 90, los pesticidas neonicotinoides han surgido como posibles sustitutos de los tradicionales al presentar una menor toxicidad hacia mamíferos, aves y peces [36]. Sin embargo, recientemente han suscitado gran preocupación por asociarse a una elevada mortalidad de las abejas [37]. En este Trabajo, se seleccionaron cinco pesticidas neonicotinoides recogidos en la Lista de Observación de la Unión Europea (Decisión 2018/840): acetamiprid (ACT), imidacloprid (IMD), clotianidin (CLT), tiacloprid (THC) y tiametoxam (THX); pues son los que presentan actualmente un mayor riesgo potencial en su territorio. Además, estos compuestos contienen distintos heteroátomos en su estructura como Cl, N, S, O con lo que su estudio es especialmente interesante para analizar el efecto de la naturaleza de los microcontaminantes en la actividad y estabilidad del proceso de HDH [38]. Todos los pesticidas ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ), con la excepción del THC, fueron eliminados completamente en 30 min empleando  $0,25 \text{ g L}^{-1}$  de catalizador. No obstante, los compuestos que contenían azufre en su estructura (CLT, THC y THX) mostraron una velocidad de degradación menor, observándose una progresiva desactivación del catalizador debido a la interacción del azufre con el Pd de los centros activos. Los compuestos libres de azufre (ACT e IMD) mostraron una actividad constante tras varios usos consecutivos.

Con el fin de recuperar la actividad del catalizador de  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  tras su uso en la HDH de compuestos que contengan azufre, se realizó un estudio de distintos métodos de regeneración [39]. Se investigaron métodos térmicos como calcinación y calcinación-reducción; y métodos químicos basados en lavados con disoluciones de  $\text{NaClO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{KMnO}_4$ . La regeneración con una disolución acuosa de  $\text{NaClO}$  ( $750 \text{ mg L}^{-1}$ ) consiguió recuperar completamente la actividad inicial mostrada por el catalizador

fresco en el tratamiento individual de los pesticidas. Además, este método de regeneración es rápido, simple y de bajo coste, por lo que se aplicó para la regeneración del catalizador en el tratamiento de la mezcla de los cinco pesticidas. La **Figura 6** muestra que en el primer ciclo los 5 compuestos tratados en mezcla fueron eliminados en menos de 5 min. Tras tres ciclos de reacción-regeneración el método de regeneración permitió una importante recuperación de la actividad catalítica, si bien es cierto que la velocidad de degradación de los compuestos se vio ligeramente reducida.



■ **Figura 6.** Evolución de la mezcla de pesticidas neonicotinoides tras tres ciclos de reacción HDH-regeneración. ( $[\text{Pesticida}]_0 = 1 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{H}_2 = 50 \text{ mL N min}^{-1}$ ;  $[\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3] = 2 \text{ g L}^{-1}$ ;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

### 3.4. Efecto de la naturaleza del microcontaminante en el proceso de HDH

La HDH de compuestos organohalogenados empleando catalizadores de  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ha mostrado ser efectiva para la eliminación de un amplio grupo de familias como son los DBPs, productos de higiene personal, fármacos y pesticidas. En la **Tabla 3** se muestran las constantes cinéticas calculadas para todos los compuestos tratados, que están en el rango de  $0,1$  a  $2 \text{ L g}^{-1}_{\text{cat}} \text{ min}^{-1}$ . Entre los DBPs, microcontaminantes con una estructura molecular sin anillos aromáticos, se ha demostrado que los compuestos orgánicos que contienen bromo en su estructura

han presentado una mayor reactividad frente a los que únicamente contienen cloro, atribuida a una menor energía de disociación del enlace C-Br. Entre los compuestos con estructuras más complejas, que contienen anillos aromáticos, la reactividad hacia la HDH se puede explicar por el número de posiciones disponibles en la molécula donde puede tener lugar la sustitución nucleofílica por hidrógeno como es el número de átomos de cloro, grupos nitro o grupos amida que presente la molécula, entre otros. Además, compuestos caracterizados por valores de pKa por debajo del pH del medio de reacción se han visto influenciados negativamente en la reacción de HDH. Finalmente, cabe destacar que los compuestos que contienen azufre en su estructura han dado lugar a una menor reactividad como consecuencia del efecto de envenenamiento del catalizador empleado por parte del azufre.

**Tabla 3.** Constantes cinéticas de los compuestos organohalogenados en la reacción de HDH en agua desionizada a 25 °C

	Compuesto	$k$ (L g <sup>-1</sup> <sub>cat</sub> min <sup>-1</sup> )		Compuesto	$k$ (L g <sup>-1</sup> <sub>cat</sub> min <sup>-1</sup> )
<b>HAA</b>	MCAA	0,12	<b>Fármacos</b>	DCF	0,78
	DCAA	1,08		SRT	0,32
	TCAA	1,12		CAP	1,56
	MBAA	1,25		CPZ	0,24
	DBAA	1,08		ACT	2
	BCAA	1,45		IMD	1,92
<b>THM</b>	TCM	0,280	<b>Pesticidas</b>	CLT	0,52
	TCL	1,1		THC	0,64
<b>P. higiene personal</b>				THX	0,76

### 3.5. Escalado del proceso

Una vez demostrada la efectividad de la HDH para el tratamiento de agua contaminada por compuestos organohalogenados, resulta de especial interés escalar el proceso. Con el fin de desarrollar un sistema para llevar a cabo la HDH en continuo, los catalizadores en polvo presentan ciertas limitaciones rela-

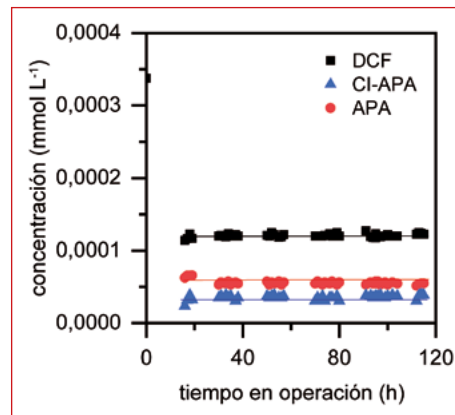


cionadas con la separación del catalizador del agua tratada de cara a su posterior reutilización. Además, es necesario garantizar un caudal de tratamiento uniforme y un buen contacto con el catalizador. En este sentido, el desarrollo de catalizadores estructurados supone una buena alternativa para el escalado del proceso. Entre las principales características de estos materiales es importante que presenten una gran homogeneidad y estabilidad.

Se ha desarrollado un reactor catalítico de membrana (CMR) que contiene un 1% en peso de Pd en la superficie de una membrana de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , distribuido de forma homogénea. Las CMR destacan porque solo es necesario cubrir la superficie exterior de la membrana dado que esta es la que está en contacto con la fase líquida donde se encuentran disueltos los microcontaminantes organohalogenados. Esta característica permite incrementar la cantidad de Pd disponible frente a otros catalizadores estructurados y, por tanto, optimiza el coste del proceso. Así mismo, el hidrógeno fluye por el interior de la membrana, y atraviesa las paredes de la membrana a través de sus poros de manera uniforme facilitando el contacto simultáneo con los centros activos de Pd y con los compuestos organohalogenados presentes en la fase acuosa.

Se ha seleccionado el antiinflamatorio diclofenaco (DCF) para evaluar la efectividad de estos reactores catalíticos. Este compuesto ha sido ampliamente estudiado con anterioridad empleando un catalizador de Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  en polvo en un reactor discontinuo [24]. En la **Figura 7** se muestra la evolución del DCF a lo largo de la reacción de HDH llevada a cabo en el CMR operando en continuo durante 120 h, en las condiciones recogidas en la leyenda de la Figura. Como se puede observar, el catalizador mostró una gran estabilidad, manteniéndose constante tanto la concentración de DCF como la de los productos de reacción en el efluente. Es importante destacar que el sistema de reacción no estuvo limitado por problemas difusionales, pues la conversión del fármaco se mantuvo constante al variar la concentración inicial del compuesto en el rango de 100 a 500  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Con el fin de operar en condiciones más cercanas a un caso real, se empleó agua de grifo como matriz acuosa, obteniéndose

se prácticamente el mismo valor de conversión que el observado con agua desionizada. Las diferentes condiciones de operación, así como el efecto de la composición de la matriz acuosa pudieron evaluarse utilizando el mismo CMR gracias a su elevada estabilidad. De hecho, el sistema catalítico estuvo operando más de 300 h sin apreciarse ningún signo de desactivación [40].



■ **Figura 7.** Evolución del DCF, CI-APA (2-(2-cloroanilino)-fenilacetato) y APA (2-anilino-fenilacetato) en la reacción en continuo de HDH. ( $[DCF]_0 = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $Q = 0,2 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $H_2 = 50 \text{ mL N min}^{-1}$ ;  $[Pd/Al_2O_3] = 10 \text{ g}$ ;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

## 4. CONCLUSIONES

La efectividad de la HDH se ha comprobado para la eliminación de una variedad muy amplia de microcontaminantes organohalogenados presentes en aguas tales como fármacos, pesticidas, productos de higiene personal y los principales subproductos de la desinfección del agua potable, los trihalometanos (THMs) y los ácidos haloacéticos (HAAs), logrando alcanzar altas tasas de eliminación y, por consiguiente, efluentes no tóxicos. La versatilidad de la HDH también ha sido demostrada en distintas matrices acuosas reales que incluyen agua superficial, agua mineral y agua de grifo. Así mismo, la estabilidad del catalizador  $Pd/Al_2O_3$  ha sido confirmada tras su aplicación en ciclos sucesivos de HDH para una gran diversidad de compuestos. Sin embargo, cabe destacar que la estabilidad depende de la composición química de los compuestos tratados. En concreto, la presencia de compuestos con azufre da lugar a una progresiva desactivación del catalizador. El estudio de distintos métodos de regeneración establece que el lavado con una disolución de  $NaClO$  es un méto-

do sencillo que permite recuperar en gran medida la actividad inicial tras sucesivos ciclos de regeneración-HDH. El escalado del proceso de cara a su implantación como un tratamiento adicional en las ETAP convencionales requiere operarse en continuo. En este sentido, resulta prometedor el empleo de reactores de membrana catalíticos (CMR) con el Pd depositado en su superficie habiéndose demostrado su elevada actividad y una estabilidad de más de 300 h en la HDH de DCF operando en continuo.

## 5. REFERENCIAS

1. Y. Luo, W. Guo, H. H. Ngo, Long Duc Nghiem, F. I. Hai, J. Zhang, S. Liang, X. C. Wang. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment* 2014, 473, 619-641. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>.
2. L. P. Padhye, H. Yao, F. T. Kung'u, C. Huang. Year-long evaluation on the occurrence and fate of pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disrupting chemicals in an urban drinking water treatment plant. *Water Research* 2014, 51, 266-276. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.10.070>.
3. O. A. Jones, J. N. Lester, N. Voulvoulis, Pharmaceuticals: a threat to drinking water? *Trends in Biotechnology* 2005, 23, 163-167. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2005.02.001>.
4. J. Benner, D. E Helbling, H. Kohler, J. Wittebol, E. Brezina, C. Prasse, T. Ternes, C. N Albers, J. Aamand, B. Horemans, D. Springael, E. Walravens, N. Boon. Is biological treatment a viable alternative for micropollutant removal in drinking water treatment processes? *Water Research* 2013, 47, 5955-5976. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.07.015>
5. B. McHugh, R. Poole, J. Corcoran, P. Anninou, B. Boyle, E. Joyce, M. Barry Foley, E. McGovern, The occurrence of persistent chlorinated and brominated organic contaminants in the European eel (*Anguilla anguilla*) in Irish waters. *Chemosphere* 2010, 79, 305-313. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.01.029>.
6. E. Ozturk. Applying analytical decision methods for determination of the best treatment alternative to remove emerging micropollutants from drinking water and wastewater: Triclosan example. *Environmental Science and Pollution Research* 2018, 25, 1-30. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3036-5>.
7. C. J. Williams, D. Conrad, D. N. Kothawala, H. M. Baulch. Selective removal of dissolved organic matter affects the production and speciation of disinfection byproducts. *Science of The Total Environment* 2019, 652, 75-84. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.184>.
8. Z. Niu, X. Hu, Y. Zhang, Y. Sun. Effect of chlorine dosage in prechlorination on trihalomethanes and haloacetic acids during water

treatment process. *Environmental Science and Pollution Research* 2016, 24, 5068-5077. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8265-x>

9. US Environmental Protection Agency, Fed. Regist. 2006, 71, 387-493.
10. R. M. A. Sjerps, P. J. F. Kooij, A. van Loon, A. P. Van Wezel. Occurrence of pesticides in Dutch drinking water sources. *Chemosphere* 2019, 235, 510-518. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.207>.
11. L. Kurajica, M. Ujević Bošnjak, M. Novak Stankov, A. S. Kinsela, J. Štiglić, D. T. Waite, K. Capak. Disinfection by-products in Croatian drinking water supplies with special emphasis on the water supply network in the city of Zagreb. *Journal of Environmental Management* 2020, 276, 111360. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111360>.
12. C. Freire, R. Soler, M. F. Fernandez, C. M. Villanueva, J. O. Grimalt, N. Olea. Valores de trihalometanos en agua de consumo de la provincia de Granada, España, *Gaceta Sanitaria* 2008, 22, 520-526. ISSN 0213-9111.
13. M. Huerta-Fontela, M. T. Galceran, F. Ventura. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water Research* 2011, 45, 1432-1442. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.10.036>.
14. A. Jurado, M. Walther, M. S. Díaz-Cruz. Occurrence, fate and environmental risk assessment of the organic microcontaminants included in the Watch Lists set by EU Decisions 2015/495 and 2018/840 in the groundwater of Spain, *Science of the Total Environment* 2019, 663, 285-296. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.270>.
15. K. L. Klarich, N. C. Pflug, E. M. DeWald, M. L. Hladik, D. W. Kolpin, D. M. Cwiertny, G. H. LeFevre. Occurrence of neonicotinoid insecticides in finished drinking water and fate during drinking water treatment. *Environmental Science and Technology Letters* 2017, 4, 168-173. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.7b00081>.
16. S. T. Glassmeyer, E. T. Furlong, D. W. Kolpin, A. L. Batt, R. Benson, J. S. Boone, O. Conerly, M. J. Donohue, D. N. King, M. S. Kostich, H. E. Mash, S. L. Pfaller, K. M. Schenck, J. E. Simmons, E. A. Varughese, S. J. Vesper, E. N. Villegas, V. S. Wilson. Nationwide reconnaissance of contaminants of emerging concern in source and treated drinking waters of the United States, *Science of the Total Environment* 2017, 581-582, 909-922. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.004>.
17. X. Li, G. Ying, H. Su, X. Yang, L. Wang. Simultaneous determination and assessment of 4-nonylphenol, bisphenol A and triclosan in tap water, bottled water and baby bottles. *Environment International* 2010, 36, 557-562. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2010.04.009>.
18. M. A. Keane. Supported transition metal catalysts for hydrodechlorination reactions. *ChemCatChem* 2011, 3, 800-821. <https://doi.org/10.1002/cctc.201000432>.
19. K. Mackenzie, H. Frenzel, F. Kopinke. Hydrodehalogenation of halogenated hydrocarbons in water with Pd catalysts: Reaction rates and surface competition. *Applied Catalysis B: Environmental* 2006, 63, 161-167. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.10.004>.
20. M. Munoz, Z. M. de Pedro, J. A. Casas, J. J. Rodriguez. Improved gamma-alumina-supported Pd and Rh catalysts for hydrodechlorination of

chlorophenols. *Applied Catalysis A-General* 2014, 488, 78-85. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.09.035>.

21. A. N. Ardila Arias, C. Montes de Correa. A review of liquid-phase catalytic hydrodechlorination., *Ingenieria e Investigacion* 2007, 27, 52-64. ISSN 0120-5609.
22. G. Yuan, M. A. Keane. Catalyst deactivation during the liquid phase hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over supported Pd: influence of the support. *Catalysis Today* 2003, 88, 27-36. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2003.08.004>.
23. S. Ordóñez, E. Díaz, F. Díez V., H. Sastre, Regeneration of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts used for tetrachloroethylene hydrodechlorination. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 90, 2007, 101-106. <https://doi.org/10.1007/s11144-007-5024-5>
24. J. Nieto-Sandoval, M. Muñoz, Z. M. de Pedro, J. A. Casas. Fast degradation of diclofenac by catalytic hydrodechlorination. *Chemosphere* 2018, 213, 141-148, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.024>.
25. C. Guay, M. Rodríguez, J. Sérodes. Using ozonation and chloramination to reduce the formation of trihalomethanes and haloacetic acids in drinking water. *Desalination* 2005, 176, 229-240. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.10.015>.
26. J. G. Pressman, S. D. Richardson, T. F. Speth, R. J. Miltner, M. G. Narotsky, I. Hunter E. S., G. E. Rice, L. K. Teuschler, A. McDonald, S. Parvez, S. W. Krasner, H. S. Weinberg, A. B. McKague, C. J. Parrett, N. Bodin, R. Chinn, C. T. Lee, J. E. Simmons. Concentration, chlorination, and chemical analysis of drinking water for disinfection byproduct mixtures health effects research: U. S. EPA's Four Lab Study. *Environmental Science and Technology* 2010, 44, 7184-7192. <https://doi.org/10.1021/es9039314>.
27. S. W. Krasner, H. S. Weinberg, S. D. Richardson, S. J. Pastor, R. Chinn, M. J. Scrimanti, G. D. Onstad, A. D. Thruston. Occurrence of a new generation of disinfection byproducts. *Environmental Science and Technology* 2006, 40, 7175-7185. <https://doi.org/10.1021/es060353j>.
28. J. Nieto-Sandoval, E. Gomez-Herrero, F. El Morabet, M. Muñoz, Z. M. de Pedro, J. A. Casas. Catalytic Hydrodehalogenation of Haloacetic Acids: A Kinetic Study, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2020, 59, 17779-17785. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03495>.
29. L. A. Perez-Estrada, S. Malato, W. Gernjak, A. Agüera, E. M. Thurman, I. Ferrer, A. R. Fernandez-Alba. Photo-fenton degradation of diclofenac: Identification of main intermediates and degradation pathway. *Environmental Science and Technology* 2005, 39, 8300-8306. <https://doi.org/10.1021/es050794n>.
30. J. Nieto-Sandoval, M. Muñoz, Z. M. de Pedro, J. A. Casas. Catalytic hydrodechlorination as polishing step in drinking water treatment for the removal of chlorinated micropollutants. *Separation and Purification Technology* 2019, 227, 115717. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115717>.
31. K. Wu, X. Qian, L. Chen, Z. Xu, S. Zheng, D. Zhu. Effective liquid phase hydrodechlorination of diclofenac catalysed by Pd/CeO<sub>2</sub>. *Rsc Advances*. 2015, 5, 18702-18709. <https://doi.org/10.1039/c4ra16674d>.
32. B. Han, W. Liu, J. Li, J. Wang, D. Zhao, R. Xu, Z. Lin. Catalytic hydrodechlorination of triclosan using a new class of anion-exchange-

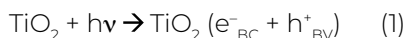
resin supported palladium catalysts, *Water Research* 2017, 120, 199-210. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.059>.

33. S. S. Zinovyev, N. A. Shinkova, A. Perosa, P. Tundo. Liquid phase hydrodechlorination of dieldrin and DDT over Pd/C and Raney-Ni. *Applied Catalysis B: Environmental* 2005, 55, 39-48. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.06.015>.
34. X. Ma, S. Liu, Y. Liu, X. Li, Q. Li, G. Gu, C. Xia. Promoted liquid-phase hydrodechlorination of chlorophenol over Raney Ni via controlling base: Performance, mechanism, and application. *Chemosphere* 2020, 242, 125202. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125202>.
35. L. Calvo, M. A. Gilarranz, J. A. Casas, A. F. Mohedano, J. J. Rodriguez. Hydrodechlorination of diuron in aqueous solution with Pd, Cu and Ni on activated carbon catalysts. *Chemical Engineering Journal* 2010, 163, 212-218. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.034>.
36. M. Tomizawa, J. Casida. Neonicotinoid insecticide toxicology: Mechanisms of selective action. *Annual Review of Pharmacology and Toxicology*. 2005, 45, 247-68. <https://doi.org/10.1146/annurev.pharmtox.45.120403.095930>.
37. P. Whitehorn, S. O'Connor, F. Wäckers, D. Goulson. Neonicotinoid pesticide reduces bumble bee colony growth and queen production. *Science* 2012, 336, 351-2, <https://doi.org/10.1126/science.1215025>.
38. J. Nieto-Sandoval, M. Rodriguez, M. Munoz, Z. M. de Pedro, J. A. Casas. Catalyst deactivation in the hydrodechlorination of micropollutants. A case of study with neonicotinoid pesticides. *Journal of Water Process Engineering* 2020, 38, 101550. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101550>.
39. J. Nieto-Sandoval, D. Ortiz, M. Munoz, Z. M. de Pedro, J. A. Casas. On the deactivation and regeneration of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for aqueous-phase hydrodechlorination of diluted chlorpromazine solution. *Catalysis Today* 2019, 356, 255-259. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.06.028>.
40. J. Nieto-Sandoval, E. Gomez-Herrero, M. Munoz, Z. M. de Pedro, J. A. Casas. Palladium-based Catalytic Membrane Reactor for the continuous flow hydrodechlorination of chlorinated micropollutants, *Applied Catalysis B: Environmental* 2021, 293, 120235. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120235>.

## BLOQUE IV

# PROCESOS FOTOCATALÍTICOS Y ELECTROFOTOCATALÍTICOS

Los procesos fotocatalíticos se basan en la irradiación de suspensiones de materiales semiconductores de banda ancha, tales como el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), el óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) o algunos óxidos de hierro, en presencia de las especies contaminantes que deben ser eliminadas. Si la energía suministrada al sistema a través de los fotones es igual a la anchura de la banda prohibida del semiconductor, tiene lugar la promoción de electrones desde la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), generándose en la BV una deficiencia de carga negativa o huecos ( $h^+$ ). El proceso, tomando como referencia el  $\text{TiO}_2$ , puede representarse según:



Los pares hueco-electrón formados se recombinan en su mayoría con liberación de energía que devuelve al sólido a su situación inicial. Sin embargo, algunos de ellos pueden reaccionar con especies adsorbidas en la superficie del semiconductor participando en diferentes reacciones de oxidación y reducción. Así, la reacción de los huecos con moléculas de agua adsorbidas en la superficie del catalizador, resulta en la formación de los radicales hidroxilo,  $\text{HO}\cdot$ . Estas especies tienen un conocido alto poder oxidante y son responsables de la oxidación de una gran variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos. A su vez, los electrones fotogenerados pueden reducir moléculas que tengan un potencial redox adecuado, como ocurre con las moléculas de oxígeno adsorbidas, dando lugar en este caso, a la generación de radicales superóxido,  $\text{O}_2^-$ .

Uno de los factores que pueden limitar la eficiencia de los procesos fotocatalíticos es la alta recombinación de los pares ( $e^-_{\text{BC}} + h^+_{\text{BV}}$ ), que es posible minimizar aplicando un voltaje externo al proceso fotocatalítico, lo que convierte al fotocatalizador en un fotoánodo y da lugar a los llamados procesos *fotoelectrocatalíticos*.

Los capítulos de este bloque describen algunas de las aplicaciones de los procesos fotocatalíticos y fotoelectrocatalíticos para la depuración y desinfección de aguas que se han desarrollado en el Programa Remtavares de la Comunidad de Madrid.

En el **capítulo 20** se describe la oxidación fotocatalítica de As(III) a As(V). El arsénico es una de las especies contaminantes del agua que genera mayores problemas para la salud humana a nivel mundial. De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud, este semimetal está presente en el agua destinado a consumo humano que ingieren más de 200 millones de personas en el planeta, provocando numerosos problemas de salud. Su presencia en el agua se explica tanto por procesos naturales como antropogénicos, con una contribución significativa de ambos. De forma general, las especies que se encuentran en el medio acuoso son las especies de arsenito, As(III), y arseniato, As(V), cuya química y toxicidad son diferentes. Las primeras son más tóxicas y más difíciles de eliminar y predominan en atmósferas reductoras, mientras que las segundas son más frecuentes en ambientes aerobios, y más fáciles de retirar del agua por diversos procedimientos.

Para el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico pueden emplearse diferentes técnicas cuya aplicación depende de la especie química y de las condiciones del medio en el que se encuentre. Las técnicas más utilizadas son la coagulación-floculación, el tratamiento con membranas y la adsorción o intercambio iónico. El tratamiento suele implicar una primera etapa de oxidación en la que las especies de As(III) se convierten en As(V) por oxidación química con oxidantes fuertes como permanganato o peróxido de hidrógeno. En este capítulo se destaca la utilización de fotocatalisis heterogénea como alternativa a la oxidación química para llevar a cabo la oxidación de As(III) a As(V) en disoluciones acuosas. En los trabajos realizados se ha comprobado que la oxidación fotocatalítica es eficaz para el tratamiento de disoluciones de As(III) de alta concentración (hasta 30 mg L<sup>-1</sup>) y para niveles de traza (500 µg L<sup>-1</sup>) empleando distintos tipos de TiO<sub>2</sub>, tanto en suspensión como inmovilizado. Además, cabe destacar que la combinación de TiO<sub>2</sub> con nanopartículas de hierro



metálico o de maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) ha permitido alcanzar no sólo la oxidación de As(III) a As(V), sino la adsorción simultánea de estas últimas especies, disminuyendo muy significativamente la concentración de As total en disolución hasta valores cercanos e incluso, en algunos casos, inferiores al límite establecido para aguas de consumo humano ( $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ), lo que indica que esta tecnología puede ser una alternativa viable a los métodos convencionales para el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico.

En el **capítulo 21** se presenta la aplicación de la fotocatalisis heterogénea para la reducción de nitratos presentes en aguas. La contaminación por nitratos se ha convertido en un problema generalizado y creciente que afecta tanto a la calidad de las aguas superficiales como a las subterráneas. La principal causa reside en el uso masivo de fertilizantes nitrogenados, unido a la ineficaz gestión de purines en explotaciones ganaderas. Este problema se ve agravado por la falta de una correcta y/o completa depuración de las aguas residuales en aquellas EDAR que carecen de sistemas de eliminación de nutrientes. En estos casos, el nitrógeno presente en el influente (principalmente en forma de urea) termina oxidándose hasta nitrato, que es vertido al cauce receptor. La máxima preocupación en torno a la contaminación del agua por nitratos radica en el efecto que puede tener sobre la salud humana la ingesta de los mismos, bien disueltos en agua o bien en los alimentos, así como problemas de eutrofización en los cauces receptores. La Organización Mundial de la Salud recomienda no superar la concentración de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato en el agua potable.

Las tecnologías disponibles para hacer frente a este problema se basan en procesos de separación, en concreto intercambio iónico y ósmosis inversa. No obstante, estos métodos presentan una serie de limitaciones, como es principalmente la generación de una salmuera residual en la que se concentran los nitratos y que debe ser convenientemente tratada. Frente a estos procesos, en los últimos años se está trabajando en el desarrollo de otras tecnologías que permitan la eliminación de los nitratos (idealmente reduciéndolo a  $\text{N}_2$ ) sin generar ninguna corriente residual y a un menor coste. En este contexto, los procesos

fotocatalíticos de reducción de  $\text{NO}_3^-$  son actualmente los que presentan un desarrollo más prometedor de cara a una futura implementación a escala industrial.

Los principales retos se centran en desarrollar un catalizador que sea selectivo a  $\text{N}_2$  y evite la generación de otras especies nitrogenadas en el medio, como  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NH}_4^+$ . En este sentido, el empleo como fotocatalizador del mineral ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) supone una alternativa de bajo coste frente a otros catalizadores en los que se emplean metales preciosos como fase activa. Como captador de huecos se plantea el uso de ácido oxálico. Otro aspecto que hay que destacar es la necesidad de operar en una atmósfera libre de oxígeno, para evitar la competencia entre  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{O}_2$  por los  $e^-_{\text{BC}}$ . En función de las condiciones de operación, se ha comprobado que el empleo de  $\text{FeTiO}_3$  permite la conversión total de  $\text{NO}_3^-$ , con una selectividad a  $\text{N}_2$  de hasta el 97% (el resto se corresponde a la formación de  $\text{NO}_x$  (g)) evitando la generación de  $\text{NH}_4^+$ . La presencia de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$  disminuye la eficiencia del proceso, lo que requiere adicionar mayor cantidad de reductor ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) o controlar el pH, pero sin afectar a la selectividad a  $\text{N}_2$  del proceso, evitándose la generación de  $\text{NH}_4^+$  y eliminando completamente el nitrógeno de la fase acuosa. Estos resultados ponen de manifiesto la viabilidad técnica de esta alternativa, aunque es necesario un estudio a escala piloto que abra la puerta a su implementación a escala real.

En el **capítulo 22** se plantea la posibilidad de emplear materiales de hierro junto a  $\text{TiO}_2$  con el objetivo de aprovechar posibles sinergias entre ambos bajo radiación solar. Por un lado, el  $\text{TiO}_2$  aprovecharía eficientemente la radiación emitida en el intervalo de UVA y, por otro, el catalizador de hierro podría aprovechar la radiación del intervalo visible. Se presentan algunos de los resultados obtenidos en la investigación llevada a cabo en la eliminación del herbicida atrazina en sistemas acuosos.

Se sintetizaron nanopartículas de hierro metálico (nZVI) y se evaluó su actividad en diferentes condiciones de pH y radiación (UVA y solar). Además, se analizaron los posibles efectos sinérgicos con el catalizador comercial  $\text{TiO}_2$  P25 en procesos fotocatalíticos. Los resultados con nZVI muestran que el pH del medio

de reacción es determinante en la actividad mostrada, consiguiendo alcanzar bajo radiación UVA la completa degradación de atrazina ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) en 60 min. de reacción cuando se operó a un pH de 3. Además, la actividad de nZVI en estas condiciones fue muy superior a la de hierro metálico micrométrico comercial. Por otro lado, se comprobó que la presencia simultánea de nZVI y de  $\text{TiO}_2$  da lugar a un incremento de la velocidad de reacción con respecto a los dos sistemas individuales, consiguiendo bajo radiación UVA la completa eliminación del herbicida en 30 min de reacción. De manera análoga se comprobó la eficiencia de la combinación  $\text{TiO}_2$ +nZVI bajo radiación solar simulada observándose el mismo efecto beneficioso frente a los sistemas individuales. Si bien el empleo de radiación solar supone un incremento en el tiempo necesario para la eliminación de atrazina de la disolución, la utilización conjunta de ambos materiales puede ser prometedora ya que el empleo de la radiación solar permite eliminar los costes energéticos asociados a la iluminación artificial minimizando, por tanto, los costes del tratamiento del agua contaminada.

Finalmente, en el **capítulo 23** se presenta la aplicación de procesos electrofotocatalíticos para la desinfección de aguas. Los estudios fotocatalíticos y fotoelectrocatalíticos se suelen realizar con  $\text{TiO}_2$  en suspensión. Sin embargo, esto implica la necesidad de una etapa de recuperación del fotocatalizador del agua tratada antes de su descarga o reutilización. Una forma adecuada de evitar el proceso de recuperación posterior es inmovilizar el  $\text{TiO}_2$  sobre un material de soporte, lo que, sin embargo, tiene el inconveniente de que se reduce la superficie del fotocatalizador disponible e introduce limitaciones de transferencia de masa, provocando una pérdida de actividad fotocatalítica. Estos inconvenientes se pueden contrarrestar parcialmente mediante el uso de materiales adsorbentes como el carbón activo (CA) como soporte del  $\text{TiO}_2$  ya que la alta capacidad de adsorción de CA puede conducir a una mayor concentración de contaminantes alrededor de los centros activos de  $\text{TiO}_2$ , generando un efecto sinérgico sobre la degradación fotocatalítica de los mismos.

En el trabajo presentado se diseñó y utilizó un nuevo reactor fotoelectroquímico tridimensional para evaluar la inactivación

fotoelectrocatalítica de bacterias (*E. coli*) en agua utilizando un ánodo comercial de RuOx/Ti y, como electrodo bipolar, un fotocatalizador compuesto GAC-TiO<sub>2</sub> (GAC : carbón activo granular) iluminado. Debido a la complejidad del proceso, se evaluaron los fenómenos individuales potencialmente implicados en el mecanismo de inactivación (adsorción, fotólisis, electrólisis y fotocatalisis) para establecer los posibles resultados aditivos, sinérgicos o antagónicos de sus diferentes combinaciones. Se analizaron las principales especies oxidantes formadas durante los procesos, principalmente especies de cloro y HO· con objeto de dilucidar el mecanismo. Los resultados mostraron que el uso de compuestos granulares de carbón activado (GAC) y GAC-TiO<sub>2</sub> como tercer electrodo bipolar mejora la eficiencia de la electrocatalisis convencional, si bien, es principalmente debido al efecto de eliminación de la adsorción bacteriana sobre partículas sólidas, y no a través de un impacto directo en la generación electroquímica de especies desinfectantes. Al irradiar con luz UVA el electrodo compuesto GAC-TiO<sub>2</sub> también se observó una mejora significativa en la eficiencia de inactivación bacteriana debido a la suma de la adsorción de bacterias y la generación de especies reactivas de oxígeno (especialmente HO·) por el fotocatalizador TiO<sub>2</sub>. Se pudo comprobar que, mientras que en los procesos electroquímicos se favorece la formación de especies de cloro, en el sistema fotocatalítico predomina la generación de radicales HO·. Sin embargo, la combinación del proceso fotocatalítico con el proceso electroquímico (desinfección fotoelectrocatalítica) presenta un notable antagonismo derivado de la aniquilación mutua de radicales HO· con especies de cloro, que da lugar a una reducción de la velocidad de inactivación global.

# TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON ARSÉNICO MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Contaminación del agua por arsénico

La contaminación del agua con arsénico es un grave problema medioambiental y de salud pública a nivel mundial. Se estima que más de 226 millones de personas en todo el mundo ingieren agua contaminada con concentraciones de arsénico superiores al máximo valor admisible ( $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ) según la Organización Mundial de Salud (OMS) [1]. La ingesta continuada de agua con concentraciones de arsénico superiores a este valor está relacionada con el desarrollo de distintos tipos de lesiones en la piel, cáncer y problemas relacionados con el desarrollo, neurotoxicidad, diabetes y enfermedades cardiovasculares [1].

La contaminación de acuíferos y aguas superficiales con altas concentraciones de arsénico tiene origen tanto natural como antropogénico. Las principales fuentes de contaminación de arsénico por procesos naturales son las erupciones volcánicas y los procesos geoquímicos relacionados con rocas y minerales que tienen elevadas concentraciones de arsénico. El arsénico es constituyente de más de 200 minerales, principalmente en forma de arseniatos (60%), sulfuros y sulfosales (20%) y otras formas como arseniuros,

## ÍNDICE

### 1. INTRODUCCIÓN

- 1.1 Contaminación del agua por arsénico
- 1.2 Especiación del arsénico en disolución acuosa

### 2. TÉCNICAS CONVENCIONALES DE ELIMINACIÓN DE ARSÉNICO EN AGUAS

- 2.1 Oxidación
- 2.2 Coagulación-floculación
- 2.3 Tecnología de membranas
- 2.4 Adsorción

### 3. APLICACIÓN DE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA AL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON ARSÉNICO

- 3.1 Oxidación fotocatalítica de As(III) con  $\text{TiO}_2$  en suspensión
- 3.2 Combinación de  $\text{TiO}_2$  inmovilizado con nanopartículas de materiales de hierro para el tratamiento global de arsénico en aguas

### 4. CONCLUSIONES

### 5. REFERENCIAS

## AUTORES

María José López Muñoz  
David Fernández Pérez  
Amaya Arencibia Villagrà

**Grupo de Ingeniería Química y Ambiental (GIQA).**

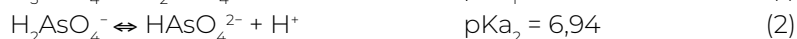
UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS,  
MÓSTOLES, MADRID (ESPAÑA).

arsenitos, óxidos y silicatos (20%) [2]. Por otra parte, en algunas regiones de la India, China, Sudamérica y Estados Unidos se encuentran rocas sedimentarias con contenidos muy altos de arsénico, que pueden incluso llegar a superar valores de 200 mg/kg y cuyo lixiviado constituye una importante vía natural de entrada de arsénico a las aguas subterráneas. La contaminación de origen antropogénico, a su vez, está relacionada con un amplio número de actividades en las que se utilizan compuestos de arsénico, entre las cuales destacan la minería, la siderurgia, el empleo en agricultura de algunos plaguicidas, fungicidas, biocidas y ciertos fertilizantes, las plantas de tratamiento de combustibles fósiles, el tratamiento de la madera con conservantes, el curtido de pieles, la fabricación de municiones e incluso la obtención de determinados medicamentos [3].

## 1.2. Especiación del arsénico en disolución acuosa

En los sistemas acuosos, el arsénico inorgánico se encuentra principalmente en dos estados de oxidación: el trivalente o arsenito, As(III), y el pentavalente o arseniato, As(V). La presencia relativa de cada una de las formas de arsénico es función del pH y las condiciones redox ambientales. En general, la forma trivalente de arsénico es la predominante en aguas subterráneas con condiciones anóxicas, mientras que en las aguas superficiales aireadas el arsénico pentavalente es el que se encuentra en una mayor proporción.

A su vez, en función de las condiciones de pH del medio, el arsénico pentavalente se encuentra en el agua como ácido ortoarsénico,  $H_3AsO_4$ , o como sus productos de disociación ( $H_2AsO_4^-$ ;  $HAsO_4^{2-}$  y  $AsO_4^{3-}$ ) (reacciones (1)-(3)):



De manera similar, el arsénico trivalente puede estar presente en el medio acuoso como ácido arsenioso,  $H_3AsO_3$ , y sus productos de disociación ( $H_2AsO_3^-$ ;  $HAsO_3^{2-}$  y  $AsO_3^{3-}$ ) (reacciones (4)-(6)):



El conocimiento de la especiación del arsénico en los sistemas acuosos es de suma importancia, ya que el grado de toxicidad del arsénico y la eficiencia de las tecnologías de tratamiento actualmente disponibles dependen de su estado de oxidación. En términos generales las formas químicas de As(III) son mucho más lábiles y tóxicas que las de As(V). Además, el arsenito resulta más difícil de eliminar con los métodos convencionales de tratamiento de aguas, [4] lo que implica que en la mayoría de las ocasiones es necesario llevar a cabo en una primera etapa la oxidación de As(III) a As(V) para, después, abordar en una segunda etapa el tratamiento de As(V), tal y como se describe en el siguiente apartado.

## 2. TÉCNICAS CONVENCIONALES DE ELIMINACIÓN DE ARSÉNICO EN AGUAS

Existen diferentes procedimientos convencionalmente empleados para el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico. Los principales factores que determinan la efectividad de cada uno de estos métodos son, de un lado, tal y como se ha comentado anteriormente, la especiación de arsénico y, de otro, la composición química de la matriz acuosa. En cualquier caso, la tecnología elegida para la depuración del agua debe asegurar que se alcance una disminución de la concentración de arsénico hasta valores inferiores a los legislados según el uso del agua. A título orientativo, por ejemplo, la concentración media máxima diaria admisible para vertidos a la red municipal de alcantarillado se sitúa, según las distintas Comunidades Autónomas, entre 0,5 y 1 mg L<sup>-1</sup>, mientras que la concentración de arsénico en aguas destinadas a consumo humano, no debe superar 10 µg L<sup>-1</sup>.

El hecho de que la mayor parte de las tecnologías sean más eficientes para el tratamiento de As(V) frente al de As(III), se debe a que a valores de pH inferiores a 9,2 el arsenito se encuentra en

su forma neutra (ec. 4) lo que dificulta su eliminación mediante precipitación, adsorción o intercambio iónico [4]. De aquí que para alcanzar un tratamiento eficaz de aguas contaminadas con arsénico, se suele plantear en primer lugar la oxidación de As(III) a As(V) para, a continuación, abordar la eliminación de As(V).

## 2.1. Oxidación

La oxidación de arsenito a arseniato puede llevarse a cabo empleando aire, pero el proceso es muy lento (se puede llegar a requerir días) por lo que habitualmente se recurre al empleo de agentes oxidantes químicos como: cloro ( $\text{Cl}_2$ ), permanganato potásico ( $\text{KMnO}_4$ ), peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), ozono ( $\text{O}_3$ ), hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ) o dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ). Para la selección del oxidante adecuado debe tenerse en cuenta, de un lado, la disponibilidad y coste de los reactivos y, de otro, la posibilidad de formación de productos secundarios por reacción entre el agente oxidante y la materia orgánica que puede encontrarse presente junto al arsénico en el agua que se desea tratar.

Por ejemplo, tanto  $\text{Cl}_2$  como hipoclorito son muy efectivos para la oxidación de As(III), sin embargo, la cloración genera subproductos desinfectantes que permanecen en el agua tratada. De manera análoga, el tratamiento con  $\text{NH}_2\text{Cl}$  produce N-nitrosodimetilamina (NDMA) que es un posible agente carcinógeno [5]. El empleo de ozono está recomendado frente al uso de cloro cuando se quiere oxidar As(III) presente en aguas con altos contenidos de amoníaco. La razón es que el ozono reacciona mucho más rápidamente con el arsénico, por lo que la presencia de amoníaco no interfiere en la efectividad del oxidante ni da lugar a la formación de productos secundarios indeseables. Sin embargo, si el agua contaminada con arsénico también contiene bromuro, la reacción con ozono dará lugar a la formación de bromato, que es un potente carcinógeno [6].

## 2.2. Coagulación-floculación

Los agentes coagulantes que se utilizan con mayor frecuencia para el tratamiento de aguas que contienen arsénico son el sulfato de



aluminio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) y el cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ). La hidrólisis de estas sales da lugar a la formación de hidróxidos de hierro y aluminio, que producen flóculos gelatinosos que se aglutinan favoreciendo el proceso de separación de las especies de arsénico disueltas y coloidal. La efectividad del proceso depende de factores como el estado de oxidación en el que se encuentre el arsénico, la naturaleza del agente coagulante empleado y el pH de la disolución acuosa. De manera general, el As(V) se elimina más eficientemente que el As(III) por lo que es necesario recurrir a la etapa previa de oxidación antes comentada. A valores de pH inferiores a 7,6 los dos agentes coagulantes suelen mostrar la misma eficacia, sin embargo, a valores de pH superiores se ha demostrado que el cloruro férrico es más efectivo que el sulfato de aluminio [7]. Uno de los principales inconvenientes de este tipo de tratamiento es la producción de grandes cantidades de lodos con una alta concentración de arsénico.

### 2.3. Tecnología de membranas

Se ha descrito en la bibliografía que es posible emplear la tecnología de membranas para la eliminación de arsénico del agua. La elección de la membrana es determinante para el diseño del tratamiento. Los sistemas de microfiltración (MF) y ultrafiltración (UF), no pueden ser utilizados por sí solos debido a que en ambos casos el tamaño de poro es demasiado grande (MF: 0,1-10  $\mu\text{m}$ ; UF: 1-100 nm). Para solventar este inconveniente, la estrategia más utilizada para MF es incrementar el tamaño de las especies que contienen arsénico mediante coagulación-floculación [8]. Como alternativa, pueden emplearse membranas de nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (RO), si bien, el coste en electricidad y el ensuciamiento de las membranas es considerablemente superior con estas últimas [9] y la eficiencia disminuye considerablemente cuando se trabaja con As(III) en comparación con As(V) debido a la exclusión de carga o efecto Donnan de las membranas [10].

### 2.4. Adsorción

La eliminación de arsénico del agua mediante adsorción tiene grandes ventajas, entre las que destacan su alta efectividad, fa-

ilidad de operación, bajos costes y que no da lugar a la formación de grandes cantidades de lodos. Sin embargo, tiene como inconvenientes que la efectividad del proceso depende significativamente de la concentración de arsénico, del pH del medio y de la presencia de otras especies contaminantes en el agua tales como fosfatos y silicatos, ya que pueden competir por los centros de adsorción [11].

En los últimos años la investigación relativa a los procesos de adsorción de arsénico se basa en la búsqueda de adsorbentes selectivos para este semimetal capaces de operar eficazmente, especialmente a bajas concentraciones. Con este fin se han propuesto materiales basados en hierro cero valente, óxidos e hidróxidos de hierro, alumina, óxidos de cobre, óxidos de zinc, óxidos mixtos y también materiales carbonosos. De entre todas estas posibilidades destacan los óxidos de Fe y Mn [12], ferrihidrita [13] y los óxidos de hierro en forma de nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [14] o maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [15], así como algunos materiales obtenidos a partir de residuos o arcillas que muestran capacidades cercanas a 1 mmol de As por gramo de adsorbente [16]. Cabe mencionar también el desarrollo de óxidos binarios o ternarios, que suelen contener hierro, en combinación con polímeros o carbones y han dado resultados muy destacables [17]. Por otro lado, destaca también el diseño de adsorbentes basados en materiales silíceos mesoestructurados que incorporan funcionalidades orgánicas diferentes para la adsorción selectiva de As(III) o As(V) [18].

### 3. APLICACIÓN DE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA AL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON ARSÉNICO

#### 3.1. Oxidación fotocatalítica de As(III) con $\text{TiO}_2$ en suspensión

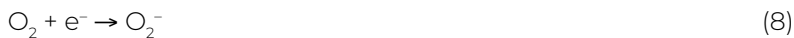
Como se ha indicado en el apartado anterior, la efectividad de los procesos convencionalmente empleados para el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico depende, en la mayo-

ría de los casos, de la oxidación previa de As(III) a As(V). Por este motivo, frente a la adición de oxidantes químicos habitualmente utilizada, una propuesta en la que ha trabajado en los últimos años el grupo de investigación de la URJC, es el empleo de fotocatalisis heterogénea.

La fotocatalisis heterogénea se basa en la irradiación con luz ultravioleta o luz solar de la disolución acuosa de arsénico As(III) en presencia de un semiconductor de banda ancha como es, por ejemplo, el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). La irradiación permite el suministro de energía al semiconductor para que tenga lugar una separación de cargas en él, ya que se promueven electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción ( $e^-_{BC}$ ), generándose en la banda de valencia una deficiencia de carga negativa que se asimila a la presencia de huecos con carga positiva ( $h^+_{BV}$ ):



Los pares hueco-electrón fotogenerados tienen una vida media muy corta, del orden de nanosegundos. En este intervalo de tiempo la mayoría se recombinan liberando energía en forma de calor, lo que no es deseable para el éxito del proceso fotocatalítico. Algunos, sin embargo, son capaces de alcanzar la superficie del semiconductor donde reaccionan con especies allí adsorbidas tales como oxígeno molecular (ec. 8), grupos hidroxilo (ec. 9), o moléculas de agua (ec. 10) generando radicales que pueden participar activamente en el proceso de oxidación de As(III):



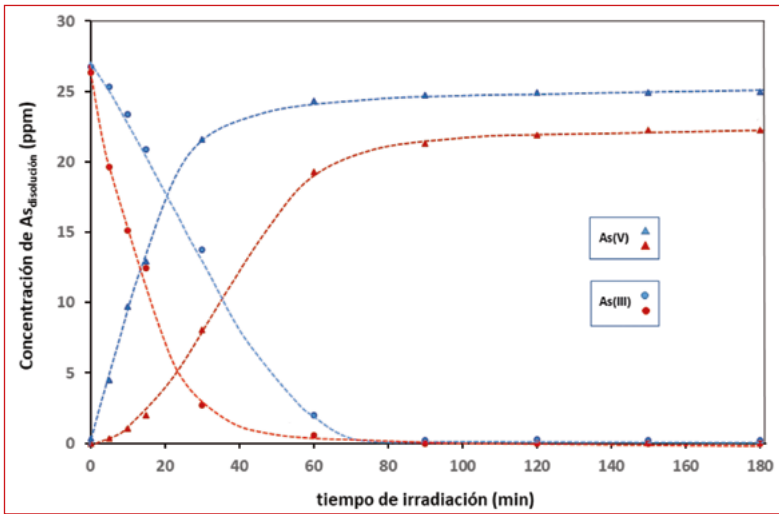
Los radicales hidroxilo ( $\text{HO}\cdot$ ), en concreto, destacan por su alto poder oxidante ( $E=2,8 \text{ V}$  vs. ENH a pH 7), superior al de los agentes oxidantes tradicionalmente empleados (ozono, 2,07 V; peróxido de hidrógeno, 1,78 V; permanganato, 1,68 V; dióxido de cloro, 1,57 V, o cloro, 1,36 V). Por este motivo, muchos autores atribuyen la eficiencia fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  para la oxidación

de As(III) a As(V) a la reacción con estos radicales [19]. No obstante, el mecanismo exacto del proceso es actualmente objeto de debate puesto que hay evidencias experimentales que apoyan otras propuestas entre las que se incluye la consideración de que son los radicales superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ ) los que desempeñan el papel predominante en la oxidación de arsenito [20–21], o que el proceso implica una reacción directa entre los huecos de la banda de valencia y las especies de As(III) [22].

Si bien la elucidación del mecanismo de la reacción a nivel molecular requiere estudios adicionales que pueden ser complejos, la evidencia experimental de la efectividad del proceso fotocatalítico para la oxidación de As(III) en aguas es clara, tal y como queda puesta de manifiesto a través de los resultados mostrados en la **Figura 1**. En este caso, las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de Pyrex provisto de una lámpara de descarga de mercurio de presión media (Heraeus TQ-150) sumergida axialmente en la suspensión acuosa que contenía As(III) (concentración inicial =  $30 \text{ mg L}^{-1}$ ) y el fotocatalizador comercial  $TiO_2$  P25 (Evonik) ( $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ). Durante el tiempo de irradiación se borboteó aire y se mantuvo la mezcla de reacción con agitación magnética.

Antes de comenzar la reacción se mantuvo el sistema en ausencia de luz con objeto de distinguir la adsorción de As(III) sobre el catalizador, obteniéndose un porcentaje de adsorción cercano al 10%. Como puede observarse en la **Figura 1**, se alcanzó la completa oxidación de As(III) disminuyendo su concentración en la disolución hasta valores inferiores a  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$  en un intervalo de tiempo comprendido entre 60 y 90 minutos, determinado por el pH de la disolución. El descenso del pH inicial de la disolución de As(III) desde 9,2 (valor de pH natural de la disolución) hasta 3, supone una disminución de la velocidad de reacción, pero favorece la adsorción sobre el catalizador de una parte de las especies de As(V) resultantes. Este resultado puede explicarse teniendo en cuenta el punto isoeléctrico del  $TiO_2$  ( $pzc = 6-6,5$ ) y la diferente especiación del As(V) con el pH del medio (ec. 1-3). A valores de pH inferiores al del punto isoeléctrico la superficie del  $TiO_2$  está cargada positivamente por lo que presenta afinidad electrostática por las especies de As(V) que,

en esas condiciones, se encuentran cargadas negativamente. Conforme aumenta el pH hasta valores alcalinos, la superficie del óxido se va cargando negativamente. Esto se traduce en una disminución de la adsorción de  $\text{HAsO}_4^{2-}$  (ec. 2) lo que explica la mayor concentración de As(V) detectada al terminar la reacción en la disolución cuyo pH inicial era 9,2.

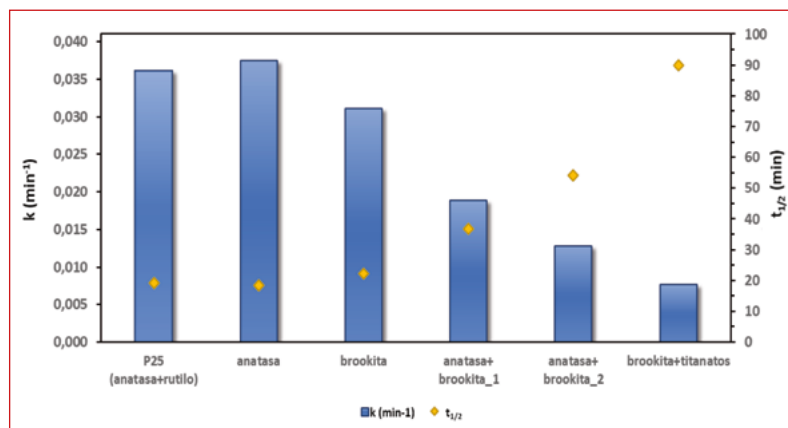


■ **Figura 1.** Oxidación fotocatalítica de As(III) a As(V) con  $\text{TiO}_2$  (P25). Perfiles en rojo: pH 3; perfiles en azul: pH 9.

Se ha demostrado en la literatura que la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  depende de sus características físico-químicas tales como estructura cristalina, tamaño de cristal, superficie específica o porosidad. Por este motivo, uno de los estudios realizados en nuestro grupo tuvo como objetivo comparar la actividad fotocatalítica para la oxidación de As(III) de una serie de muestras de  $\text{TiO}_2$  consistentes en diferentes fases cristalinas. Los polimorfos cristalinos del  $\text{TiO}_2$  (anatasa, rutilo y brookita) se diferencian en el ordenamiento de los octaedros distorsionados  $[\text{TiO}_6]$  que conforman la estructura del material, lo que da lugar a estructuras de tipo tetragonal en el caso de anatasa y rutilo y ortorrómbica en brookita. En este trabajo, los materiales se prepararon mediante un tratamiento hidrotérmico alcalino en el que se propició el desarrollo de las fases cristalinas de interés mediante el control de la temperatura y

de la naturaleza y concentración del electrolito adicionado al medio de síntesis. En concreto, se prestó especial atención a la obtención y caracterización de brookita, ya que es hasta la fecha, la fase cristalina menos estudiada de  $\text{TiO}_2$  por su menor abundancia en la naturaleza y el estricto control de variables que requiere su síntesis [23].

Los materiales sintetizados en nuestro laboratorio mostraron en todos los casos actividad para la oxidación fotocatalítica de  $\text{As(III)}$ , especialmente elevada en el caso de dos muestras consistentes en anatasa y brookita pura, respectivamente, para las que los resultados obtenidos fueron muy semejantes a los alcanzados con el material de referencia,  $\text{TiO}_2$  P25 (Figura 2). En el caso de las muestras de brookita pura se observó una relación directa entre la morfología y la actividad de las muestras. La oxidación de  $\text{As(III)}$  (concentración inicial =  $30 \text{ mg L}^{-1}$ ) se ajustó en todos los casos a una cinética de primer orden, con tiempos de vida media entre 18 y 22 minutos para el caso de las muestras más activas (Figura 2), llegando a conseguir la completa oxidación de las especies de  $\text{As(III)}$  en  $\text{As(V)}$  transcurridos 40-45 min de reacción.



■ **Figura 2.** Valores de constantes cinéticas ( $k$ ) y tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ) obtenidos para la oxidación fotocatalítica de  $\text{As(III)}$  con luz ultravioleta empleando materiales sintetizados mediante un método hidrotérmico alcalino.

Otro de los sistemas que ha sido estudiado con éxito en nuestro grupo en los últimos años para el tratamiento de aguas

contaminadas con arsénico ha sido el empleo de dióxido de titanio en combinación con hierro de valencia cero, que actúa como eficaz adsorbente de arsénico si el pH del medio así lo permite. En este sistema, la presencia de óxidos e hidróxidos de hierro formados a pH ácido debido al proceso de corrosión de la superficie del material ZVI, explica la adsorción de las especies de As(V) generadas mediante la oxidación fotocatalítica de As(III) con radiación UV. La utilización conjunta de ambos materiales en medio ácido para el tratamiento de disoluciones de As de  $10 \text{ mgL}^{-1}$  permite alcanzar valores de concentración de As inferiores a los permitidos por la OMS para arsénico en aguas destinadas al consumo humano ( $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ) [24].

### 3.2. Combinación de $\text{TiO}_2$ inmovilizado con nanopartículas de materiales de hierro para el tratamiento global de arsénico en aguas

Uno de los inconvenientes del empleo de los fotocatalizadores mencionados, especialmente  $\text{TiO}_2$  P25, tiene que ver con la dificultad de recuperar el catalizador después de la reacción cuando el tratamiento se lleva a cabo en reactores de tipo tanque agitado. Este material también presenta limitaciones cuando se pretende utilizar en sistemas continuos ya que da lugar a grandes pérdidas de presión debido a su pequeño tamaño de partícula. Una alternativa es el empleo de reactores en los que el  $\text{TiO}_2$  se inmoviliza sobre un material inerte, eliminando la etapa de separación y facilitando la posibilidad de reutilización del sistema fotocatalítico. En nuestro grupo de investigación se determinó también una elevada eficacia del tratamiento fotocatalítico para la oxidación de arsenito ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) a arseniato utilizando  $\text{TiO}_2$  inmovilizado. Además, es destacable que su actividad permaneció inalterada tras 5 ciclos de reutilización sucesivos [25].

En este caso, también es posible conseguir un alto porcentaje de eliminación de arsénico cuando se añaden al sistema de reacción con  $\text{TiO}_2$  inmovilizado nanopartículas de hierro cero valente (nZVI). Estas últimas aportan una alta capacidad de ad-

sorción tanto de As(III) como de As(V), reduciendo la concentración de arsénico total desde 10 ppm a valores inferiores a  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ , independientemente del pH de operación, lo que convierte este tratamiento en una técnica con una alta posibilidad de aplicación práctica [25].

Nuestro trabajo actual se centra en el desarrollo de un sistema irradiado con luz solar en el que se consiga en una única etapa, el tratamiento de aguas contaminadas reales que contengan arsénico a niveles de traza. El objetivo es reducir su concentración por debajo de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  y conseguir agua destinada a consumo doméstico. Para ello, se está estudiando la utilización de  $\text{TiO}_2$  inmovilizado en presencia de óxido de hierro(III) en forma de nanopartículas (NP- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ya que se ha demostrado que la disminución del tamaño de partícula hasta niveles nanoscópicos incrementa significativamente la capacidad de adsorción.

Las nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  utilizadas en este trabajo se sintetizan de forma sencilla por el método de co-precipitación química a partir de sulfato de hierro(II) y cloruro de hierro(III) en disolución. La caracterización de estas partículas por difracción de rayos X y mediante experimentos de magnetización reveló que la fase cristalina que se obtiene mediante este procedimiento es  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , maghemita [15]. Además, la caracterización por adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K muestra materiales con superficies BET de  $72 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  lo que se atribuye al pequeño tamaño de partícula, centrado en 9 nm.

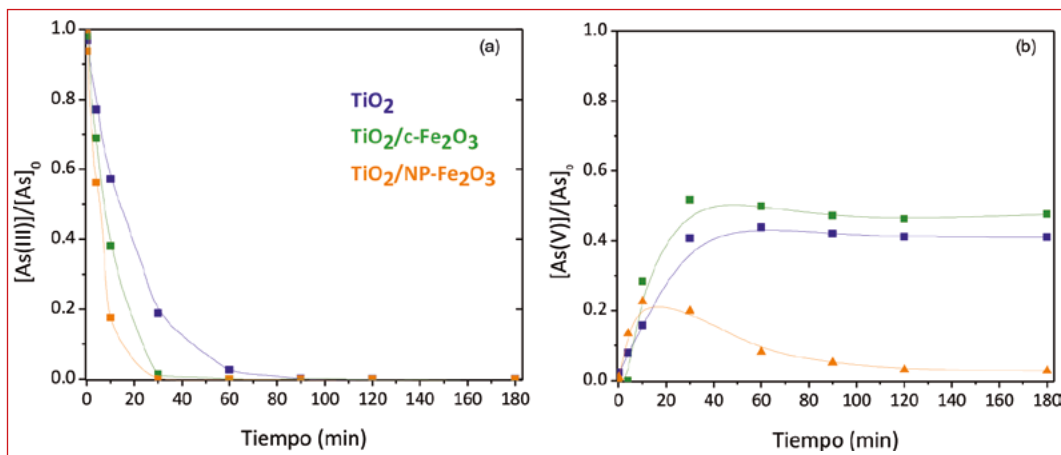
La instalación experimental consta de una cámara en la que se irradia el reactor con luz solar simulada con una irradiancia de  $61,09 \text{ W m}^{-2}$  (Solar Box 1500). Los experimentos se llevan a cabo empleando disoluciones acuosas de As(III) de concentración  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  a su pH natural (6,8), en ausencia de aireación y con agitación orbital. Para evaluar la eficacia del proceso global se han probado diversas configuraciones para la distribución de los sólidos en el reactor, entre las que se pueden destacar la inmovilización del fotocatalizador  $\text{TiO}_2$  en las paredes del propio reactor, y la suspensión del material NP- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o la inmovilización conjunta de ambos materiales. El análisis de la concentración de arsénico en la disolución a lo largo de la reacción se



realiza mediante espectrometría de fluorescencia atómica con generación de hidruros (HG-AFS, PSA 10.055 Millenium Excalibur) acoplada a un sistema de especiación por HPLC (SpectraSYSTEM P1000) que opera con una columna de intercambio aniónico (Hamilton PRP-X100).

En la **Figura 3** se muestra el perfil de concentraciones de As(III) y As(V) en función del tiempo de irradiación, obtenido para el sistema que ofrece los mejores resultados, que corresponde a la inmovilización conjunta de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{NP-Fe}_2\text{O}_3$ , comparado, tanto con el empleo de  $\text{TiO}_2$  como también, con la utilización de óxido de hierro comercial. Como puede observarse, cuando se empleó sólo  $\text{TiO}_2$  se produjo la eliminación completa de As(III) después de 90 min de irradiación, con una constante cinética de pseudo primer orden,  $k$ , de  $0,055 \text{ min}^{-1}$ . Al añadir óxido de hierro en forma de nanopartículas se consiguió una mejora significativa en el proceso de oxidación que se completó en los primeros 30 min de reacción ( $k = 0,170 \text{ min}^{-1}$ ), sin observarse diferencias importantes con respecto al empleo de óxido comercial ( $k = 0,144 \text{ min}^{-1}$ ).

El análisis de la concentración de As(V) en el medio acuoso indicó en todos los casos que no se cumple el balance de masa respecto a la cantidad inicial de As(III) en la disolución. El  $\text{TiO}_2$  inmovilizado es capaz de retener el 58% del As(V) producido fotocatalíticamente, mostrando, por tanto, una apreciable capacidad de adsorción de As(V) a baja concentración. En el sistema que contiene óxido de hierro comercial se detectó un valor de concentración de arseniato de  $264 \mu\text{g L}^{-1}$  en el medio a los 30 min de reacción, manteniéndose esta concentración invariable posteriormente. Sin embargo, cuando se emplea el material en forma de nanopartículas  $\text{NP-Fe}_2\text{O}_3$  aunque se alcanzó un máximo de concentración de arseniato de  $140 \mu\text{g L}^{-1}$  transcurridos 10 min de irradiación, la concentración disminuyó rápidamente a lo largo del tiempo de reacción consiguiendo una eliminación de As(V) cercana al 95%. Este resultado demuestra la alta eficacia del material  $\text{NP-Fe}_2\text{O}_3$  como adsorbente respecto al empleo del material comercial, lo que se atribuye a la mayor proporción de sitios activos en comparación con el material comercial, como resultado de una mayor área superficial.



■ **Figura 3.** Tratamiento combinado de 500 µg L<sup>-1</sup> de As(III) mediante fotocatalisis y adsorción con TiO<sub>2</sub> y nanopartículas de γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inmovilizados: perfiles de concentración de (a) As(III) y (b) As(V). Comparación con óxido de hierro comercial.

## 4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el tratamiento de disoluciones que contienen As(III) han demostrado que mediante el proceso fotocatalítico con TiO<sub>2</sub> se consigue una eficaz oxidación de las especies arsenito a arseniato, siendo los fotocatalizadores P25, anatasa y brookita los que muestran mayor actividad. Se ha comprobado que la oxidación de As(III) es exitosa, ya sea utilizando el semiconductor en suspensión o inmovilizado sobre un material inerte y, también, que el proceso es viable tanto para el tratamiento de disoluciones de alta concentración (30 mg L<sup>-1</sup>) como a niveles de traza (500 µg L<sup>-1</sup>) de As(III). La combinación de TiO<sub>2</sub> con nanopartículas de hierro metálico o de óxido de hierro tipo maghemita (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ha permitido alcanzar no sólo la oxidación de As(III) a As(V), sino también la adsorción simultánea de estas últimas especies, disminuyendo muy significativamente la concentración de As total en disolución hasta valores cercanos e incluso, en algunos casos, inferiores al límite establecido para aguas de consumo humano (10 µg L<sup>-1</sup>). Los resultados obtenidos indican que esta tecnología puede ser una alternativa viable a los métodos convencionales para el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico.

## 5. REFERENCIAS:

1. Murcott, S. *Arsenic Contamination in the World. An International Sourcebook*. IWA Publishing. IWA.publishing.com. Water Intelligence Online. 2012. eISBN: 9781780400396.
2. Mandal, B. K.; Suzuki, K. T.; Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 2002, 58 201–235. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00268-0](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00268-0)
3. WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Preventing disease through healthy environments: exposure to cadmium: a major public health concern. *World Health Organization*, 2019, <https://apps.who.int/iris/handle/10665/329480>. License: CC BY-NC-SA 3.0 IGO
4. Sharma, V. K. y Sohn, M. Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environment International*. 2009, 35 (4), 743–759. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.01.005>
5. Mitch, W. A. y Sedlak, D. L. Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from dimethylamine during chlorination. *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36, 588–595. <https://doi.org/10.1021/es010684q>.
6. Gunten, U. V. Ozonation of drinking water: PartII. Disinfection and by-products formation in presence of bromide, iodide or chlorine. *Water Res.*, 2003, 37, 1469–1487. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00458-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00458-X)
7. Garelick, H.; Dybdowska, A.; Valsami-Jones, E. y Priest, N. Remediation technologies for arsenic contaminated drinking waters. *J. Soils Sediments*, 2005, 5, 182–190. <https://doi.org/10.1065/jss2005.06.140>
8. Singh, R.; Singh, S.; Parihar, P.; Singh, V. y Prasad, S. Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2015, 112, 247–270. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.10.009>
9. Shih, M-C. An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes. *Desalination* 172 2005, 85–97. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.07.031>
10. Nguyen, C. M.; Bang, S.; Cho, J. y Kim, K.-W. Performance and mechanism of arsenic removal from water by a nanofiltration membrane. *Desalination* 2009, 245, 82–94. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.04.047>
11. Mohan, D. y Pittman, C. U. Jr. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *J. Hazard. Mater.* 2007, 142, 1–53. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.006>
12. Szlachta M, Gerda V y Chubar, N. Adsorption of arsenite and selenite using an inorganic ion exchanger based on Fe-Mn hydrous oxide. *J Colloid Interf Sci.*, 2012, 365, 213–221. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.09.023>
13. Hoffmann, M.; Mikutta C. y Kretzschmar, R. Arsenite binding to sulfhydryl groups in the absence and presence of ferrihydrite: a model study. *Environ. Sci. Technol.* 2014, 48, 3822–3831. <https://doi.org/10.1021/es405221z>
14. Sahu, U. K.; Sahu, M. K.; Mahapatra, S. S. y Patel, R. K. Removal of As(III) from aqueous solution using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: process modeling and optimization using statistical design. *Water Air Soil Pollut* 2017, 228, 1–5. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-3224-1>
15. Ramos-Guivar, J. A.; Bustamante, D. A.; Gonzalez, J. C.; Sanches, E. A.; Morales, M. A.; Ruez, J. M.; López-Muñoz, M. J. y Arencibia, A. Adsorption of arsenite and arsenate by binary and ternary magnetic

nanocomposites with high iron oxide content. *Appl Surf Sci* 2018 454, 87–100. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.248>

16. Mouzourakis, E.; Georgiou, Y.; Louloudi, M.; Konstantinou, I y Deligiannakis, Y. Recycled-tire pyrolytic carbon made functional: a high-arsenite [As(III)] uptake material PyrC350. *J Hazard Mater* 2017, 326, 177–186. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.12.027>
17. Kim, J.; Song, J.; Lee, S. M. y Jung, J. Application of iron-modified biochar for arsenite removal and toxicity reduction. *J Ind Eng Chem* 2019, 80, 17–22. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.07.026>
18. Arencibia, A; López-Gutiérrez, M. S. y Arsuaga, J. M. Efficient aqueous As(III) removal by adsorption on thiol-functionalized mesoporous silica. *J Chem Technol Biotechnol* 2020, 95, 1883-1891. <https://doi.org/10.1002/jctb.6339>
19. Dutta, P. K.; Pehkonen, S. O.; Sharma, V. K.; Ray, K. Photocatalytic Oxidation of Arsenic(III): Evidence of Hydroxyl Radicals. *Environ. Sci Technol.* 2005, 39, 1827-1834. <https://doi.org/10.1021/es0489238>
20. Ferguson, M. A.; Hoffmann, M. R.; Hering. M. TiO<sub>2</sub>-Photocatalyzed As(III) oxidation in aqueous suspensions: Reaction kinetics and effects of adsorption. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 1880-1886. <https://doi.org/10.1021/es048795n>
21. Choi, W.; Yeo, J.; Ryu, J.; Tachikawa, T. y Majima, T. Photocatalytic oxidation mechanism of As(III) on TiO<sub>2</sub>: unique role of As(III) as a charge recombinant species. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44, 9099-9104. <https://doi.org/10.1021/es102507u>
22. Yoon, S.-H. y Lee, J. H. Oxidation mechanism of As(III) in the UV/TiO<sub>2</sub> system: evidence for a direct hole oxidation mechanism. *Environ. Sci Technol.* 2005, 39, 9695-9701. <https://doi.org/10.1021/es051148r>
23. López-Muñoz, M. J.; Revilla, A. y Alcalde, G. Brookite TiO<sub>2</sub>-based materials: Synthesis and photocatalytic performance in oxidation of methyl orange and As(III) in aqueous suspensions, *Catal. Today*, 2015, 240, 138-145. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.05.008>
24. López-Muñoz, M. J.; Arencibia, A.; Segura, Y. y Raez, J. M. Removal of As(III) from aqueous solutions through simultaneous photocatalytic oxidation and adsorption by TiO<sub>2</sub> and zero-valent iron. *Catal. Today*, 2017, 280, 149-154. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.043>
25. Raez, J. M.; Arencibia, A.; Segura, Y.; Arsuaga, J. M. y López-Muñoz, M. J. Combination of immobilized TiO<sub>2</sub> and zero valent iron for efficient arsenic removal in aqueous solutions. *Separ Purif Technol*, 2021, 258, 1180161-9. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118016>

# REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE NITRATOS

## 1. INTRODUCCIÓN

La gestión sostenible de los recursos hídricos es uno de los mayores retos que afronta la sociedad. La disponibilidad de agua en cantidad y calidad suficiente está comprometida por la presencia de contaminantes, las cada vez mayores necesidades de la población y de los sectores industriales, así como por el drástico aumento en la intensidad y la persistencia de las sequías en las últimas décadas.

La Directiva Marco del Agua [1] supuso un hito en la política del agua, estableciendo un marco legal para proteger la calidad de las aguas tanto superficiales como subterráneas. La escasez de agua representa uno de los aspectos claves en su gestión, priorizándose la adopción de medidas encaminadas a reducir el consumo de este recurso e incrementar su eficiencia con el objetivo final de alcanzar una economía circular.

La contaminación de las aguas es uno de los principales factores que condicionan la consecución de este objetivo. Entre ellos, la presencia de elevadas concentraciones de nitratos lleva siendo una de las principales preocupaciones desde hace varias décadas. Se trata de un problema generalizado y creciente que afecta a la calidad del agua y a sus posibles usos futuros. El empleo masivo de fertilizantes nitrogenados, unido a un manejo inadecuado de los residuos ganaderos y a un tratamiento ineficiente de las aguas residuales,

## ÍNDICE

### 1. INTRODUCCIÓN

### 2. TECNOLOGÍAS PARA LA ELIMINACIÓN DE NITRATOS EN AGUAS DESTINADAS A CONSUMO

- 2.1 Tecnologías de separación
- 2.2 Tecnologías de reducción

### 3. FOTORREDUCCIÓN CATALÍTICA DE NITRATOS EN AGUAS DESTINADAS A CONSUMO EMPLEANDO ILMENITA

- 3.1 Influencia de las condiciones de operación
- 3.2 Efecto de la matriz acuosa
- 3.3 Aplicación a aguas reales

### 4. CONCLUSIONES

### 5. REFERENCIAS

## AUTORES

Juan A. Zazo Martínez  
Jefferson E. Silveira  
Alicia L. Garcia Costa  
Jaime Carbajo Olleros  
Patricia García Muñoz  
Gema Pliego Rodríguez  
Jose A. Casas de Pedro

**Grupo de Procesos y Sistemas de Ingeniería Ambiental.**  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID, CIUDAD UNIVERSITARIA DE CANTOBLANCO, MADRID (ESPAÑA).

se encuentran entre las principales fuentes antropogénicas. La adopción de la Directiva de Nitratos [2] en 1991 tenía como objetivo reducir la contaminación causada o inducida por nitratos provenientes de fuentes agropecuarias, incluyendo, entre otras medidas, los códigos de buenas prácticas agrícolas y la identificación de zonas vulnerables a la contaminación por nitratos.

Con la adopción de estas medidas se persigue prevenir futuros efectos nocivos tanto sobre la salud [3] como sobre el medio ambiente [4]. En este sentido, la Organización Mundial de la Salud establece un valor límite de referencia de 50 mg/L (expresado como  $\text{NO}_3^-$ ) para aguas de consumo [5]. Este umbral también se recoge en la Legislación Europea [6] que también regula las concentraciones de nitritos (0,1–0,5 mg  $\text{NO}_2^-$ /L) y amonio (0,5 mg  $\text{NH}_4^+$ /L). De igual manera, la Agencia de Protección del Medio Ambiente (EPA) fija valores máximos en agua potable tanto para nitratos (10 mg N/L) como para nitritos (1 mg N/L) [7]. Por su parte, la Directiva 2006/118/EC [8] considera aguas subterráneas con una buena calidad aquellas con una concentración de nitratos inferior a 50 mg/L.

A pesar de los avances en materia legislativa, la contaminación por nitratos sigue siendo un problema no resuelto. De acuerdo con Eurostat [9] en el periodo 2012-2015, el 13,2% de las aguas subterráneas europeas presentaba concentraciones de nitratos superiores a 50 mg/L. En el caso de España, este porcentaje se eleva hasta el 21,5%, focalizado principalmente en la costa mediterránea con concentraciones, en algunos casos, superiores a 500 mg/L. Otras zonas afectadas son la cuenca del Guadalquivir y, en menor medida, las cuencas del Duero y del Tajo. Por ello, en noviembre de 2018, la Comisión Europea propuso sancionar a España por una insuficiente protección de las aguas frente a la contaminación de nitratos proveniente de fuentes agropecuarias.

La solución a este problema implica, por un lado, reducir las emisiones antropogénicas y, por otro, aplicar medidas de remediación en aquellas aguas cuyos niveles de nitratos condicionan su uso posterior. Con respecto a las medidas encaminadas a reducir las emisiones antropogénicas, su impacto es reducido en el corto plazo, sobre todo en el caso de las aguas subterrá-

neas, debido a su escasa velocidad de desplazamiento. No obstante, se trata de medidas indispensables para mejorar a largo plazo la calidad de las aguas, y que implican una reducción de la cantidad de fertilizantes que se añaden al suelo y un control de la cantidad de nitratos en el agua de riego. En el siguiente apartado se describen las diferentes tecnologías disponibles para la eliminación de nitratos en agua superficiales o subterráneas, destinadas a consumo, así como las alternativas en las que actualmente se está investigando.

## 2. TECNOLOGÍAS PARA LA ELIMINACIÓN DE NITRATOS EN AGUAS DESTINADAS A CONSUMO

Las tecnologías disponibles para la gestión de nitrógeno inorgánico en aguas destinadas a consumo pueden agruparse en tecnologías de separación (intercambio iónico, ósmosis inversa, electrocoagulación) y tecnologías de reducción (desnitrificación catalítica, electrocatálisis, fotocátalisis) [10,11]. A continuación, se detallan las principales características de estos procesos, así como sus ventajas e inconvenientes.

### 2.1. Tecnologías de separación

En este epígrafe se agrupan tecnologías que permiten generar una corriente libre de nitratos, que se concentran en otra corriente residual. Se trata de procesos fácilmente escalables y con una dilatada implantación a escala industrial.

#### 2.1.1> Intercambio iónico

Se trata de la alternativa más comúnmente utilizada. El ión  $\text{NO}_3^-$  queda retenido en una resina, donde se intercambia con iones  $\text{Cl}^-$ . Por lo general, en el caso de aguas potables, se recurre a resinas de intercambio iónico fuertemente básicas (SBA) y débilmente básicas (WBA). Posteriormente, la resina debe ser

regenerada, para lo cual se utiliza una disolución con una alta concentración de  $\text{Cl}^-$ . El resultado es, además de la corriente principal libre de  $\text{NO}_3^-$  (aproximadamente el 97% del agua tratada), una salmuera residual con la correspondiente concentración de  $\text{NO}_3^-$ , que debe ser correctamente tratada.

La gestión de este residuo es el principal coste de esta tecnología. Otros factores claves son la necesidad de un tratamiento previo para evitar el ensuciamiento de las resinas, su duración o la necesidad de aplicar postratamientos para minimizar la potencial corrosividad del agua tratada, ya que la retención de los  $\text{NO}_3^-$  va acompañada de un ablandamiento del agua. Esta tecnología es la mejor opción para concentraciones bajas-moderadas de  $\text{NO}_3^-$ . Sin embargo no resulta adecuada para altas concentraciones debido al volumen de residuo que se genera.

### 2.1.2> Ósmosis inversa

Esta tecnología se puede utilizar simultáneamente para desalinizar, eliminar  $\text{NO}_3^-$  y otros posibles contaminantes presentes en el agua. El influente a tratar se hace pasar a través de una membrana semipermeable donde quedan retenidos los contaminantes. La diferencia de presión a la que operan estos sistemas varía entre 10 – 30 bar. A mayor diferencia de presión, mayor porcentaje de recuperación, llegando a alcanzar hasta el 85% del agua tratada, que debe ser sometida a una etapa de remineralización. Al igual que en el caso anterior, se genera una corriente donde se acumulan los contaminantes separados del agua y que debe ser tratada. El porcentaje de rechazo es superior al que se obtiene en el caso anterior.

Los factores clave a la hora de considerar esta tecnología como opción para eliminar  $\text{NO}_3^-$  incluyen la necesidad de un pretratamiento que minimice el ensuciamiento de las membranas, el volumen y la gestión del rechazo, y el coste energético por volumen de agua recuperada. De manera general, el coste por  $\text{m}^3$  de agua tratada es superior en comparación con el intercambio iónico, si bien esta tecnología resulta especialmente atractiva en el caso de aguas con una elevada salinidad.



### 2.1.3> Electrocoagulación

Esta alternativa es más económica que las dos anteriores e implica la generación in-situ de coagulantes vía electro-disolución de un ánodo de sacrificio, generalmente hierro o aluminio [11]. Una vez que el metal se disuelve en el agua, se hidroliza para formar diferentes especies monoméricas y poliméricas hidroximetálicas, así como precipitados de hidróxido metálico. Los tipos y cantidades de especies producidas (especiación) dependen principalmente de la concentración del metal (coagulante) y del pH. La eliminación de los nitratos tiene lugar a partir de la adsorción sobre la superficie de los hidróxidos metálicos que precipitan.

Entre las ventajas de este proceso se encuentra la posibilidad de controlar, mediante la intensidad de corriente que se aplica, la cantidad de coagulante en el medio. Además, es un proceso que resulta fácilmente automatizable y los requerimientos energéticos son muy reducidos. Por último, es posible llevar a cabo todo el proceso en una única etapa. Los inconvenientes de esta tecnología vienen asociados, principalmente, a la gestión de los lodos que se generan durante este proceso.

## 2.2. Tecnologías de reducción

Estos procesos permiten la eliminación del nitrato a partir de su transformación en otra especie, idealmente  $N_2$  (g) y sin generar una corriente residual. Dentro de este grupo se incluyen los procesos de desnitrificación catalítica, electrocatálisis y fotocátalisis. A diferencia de las tecnologías de separación, estos procesos apenas han sido aplicados en instalaciones a escala industrial.

### 2.2.1> Desnitrificación catalítica

Esta tecnología se desarrolló hace más de treinta años como alternativa a los procesos de separación para eliminar  $NO_3^-$  en aguas de consumo. Como reductor se suele emplear  $H_2$ , en presencia de un catalizador. La reducción de  $NO_3^-$  tiene lugar en varias etapas, la primera de las cuales implica la formación de  $NO_2^-$  que poste-

riormente se reduce hasta  $N_2$  (g) o  $NH_4^+$ , probablemente a través de la formación de  $N_2O$  (g) como intermedio [12]. Los catalizadores más empleados en este proceso son sistemas bimetalicos en los que un metal noble, principalmente Pd o Pt, se combina con un metal de transición, generalmente Cu. En estos catalizadores bimetalicos, el metal de transición sería el responsable de la conversión de nitrato a nitrito, que es posteriormente reducido hasta  $N_2$  o  $NH_4^+$  por el metal noble sobre el que se adsorbe el  $H_2$  [13]. Los catalizadores basados en Pd alcanzan altas conversiones de  $NO_3^-$  mientras que los preparados con Pt son más selectivos hacia  $N_2$ . A su vez, el propio metal noble estaría implicado en la necesaria reducción del metal de transición, a través de la activación de la molécula de  $H_2$ , ya que de otra manera el catalizador se desactivaría rápidamente. Como soporte se emplea principalmente  $\gamma-Al_2O_3$  o carbón activo, pero también  $CeO_2$  o  $TiO_2$ .

El pH es un parámetro clave en este proceso. La reducción de  $NO_3^-$  genera  $OH^-$ , lo que provoca un incremento del pH del medio por encima de los valores aceptables para aguas de consumo, además de reducir la actividad y la selectividad hacia  $N_2$ . También puede afectar a la estabilidad del catalizador. Entre las estrategias desarrolladas para controlar el pH se encuentra la adición de HCl, HCOOH o  $CO_2$  (g). A pesar de alcanzar la eliminación del  $NO_3^-$ , la reducción incompleta del  $NO_2^-$  y la generación, en mayor o menor medida, de  $NH_4^+$  como producto final del proceso, son algunas de las principales limitaciones de esta tecnología. De hecho, hasta la fecha no existen instalaciones a escala industrial en la que se aplique esta alternativa. Una solución intermedia es la propuesta por Pintar y col., [14] donde se combina un sistema de intercambio iónico con un reactor catalítico que sería el encargado de tratar el rechazo que se genera en la primera de las etapas. De esta manera se evita el contacto del agua tratada con el reactor catalítico, evitando los problemas asociados a la generación de  $NH_4^+$  y  $NO_2^-$ .

## 2.2.2> Electrocatálisis

La reducción electrocatalítica, al igual que el resto de tecnologías de reducción, está siendo ampliamente estudiada duran-

te estos últimos años. El  $\text{NO}_3^-$ , como aceptor de electrones, se reduce directamente en el cátodo, si bien también se puede reducir de manera indirecta por reacción con especies reductoras como el radical  $\text{H}^\cdot$  que se genera a partir de la reducción del  $\text{H}_2\text{O}$  sobre el cátodo [15].

El mecanismo de reducción, del mismo modo que en la desnitrificación catalítica, implica la formación de una serie de intermediarios y productos de reacción ( $\text{NO}_2^-/\text{HNO}_2$ ,  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{N}_2$ ). La etapa limitante es la reducción de  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NO}_2^-$ , que está influenciada por la transferencia de materia desde la disolución hacia la superficie del electrodo, la adsorción de  $\text{NO}_3^-$  en su superficie y la transferencia de electrones.

El material del cátodo es considerado como uno de los parámetros más críticos de este proceso ya que influye tanto en la eficiencia del tratamiento (reducción de  $\text{NO}_3^-$ ) como a la selectividad a productos ( $\text{N}_2$  o  $\text{NH}_4^+$ ). Entre los materiales empleados se encuentran metales como Cu, Fe, Au, Ag, Pd, Ti o Sn, y materiales basados en carbono, como el grafeno, carbón mesoporoso o carbón activo. La calidad del agua, el pH, el oxígeno disuelto, la fuerza iónica y la geometría del electrodo son otros parámetros que afectan a la cinética y a la selectividad de este tratamiento.

Desde el punto de vista de su aplicación práctica, este proceso resulta especialmente atractivo para el tratamiento de los rechazos de los procesos de separación, donde se combinan altas concentraciones de nitratos y elevadas fuerzas iónicas, con contenidos en cloruros del orden del 5-20%, lo que favorece la selectividad hacia  $\text{N}_2$ . En este sentido, existen sistemas comerciales (De Nora®) que combinan intercambio iónico y la reducción electrocatalítica para el tratamiento integral de aguas contaminadas con nitratos.

### 2.2.3> Reducción fotocatalítica

Esta tecnología se basa en la excitación de un semiconductor por efecto de la luz, provocando el salto de electrones ( $e_{bc}^-$ ) desde la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), lo

que a su vez genera un hueco ( $h_{bv}^+$ ) en la BV (i.e. par  $e_{bc}^-/h_{bv}^+$ ). Los  $e_{bc}^-$  pueden reducir al  $NO_3^-$  adsorbido sobre la superficie del fotocatalizador, lo que hace necesario que otra especie ceda electrones para rellenar  $h_{bv}^+$  (i.e. capturador de huecos), completando el ciclo redox. En ausencia de este capturador de electrones, se produce la recombinación de los pares formados, lo que reduce la actividad fotocatalítica, al disminuir el número de electrones disponibles para reacciones de reducción.

Al igual que en los casos anteriores, la reducción de  $NO_3^-$  tiene lugar a través de una serie de etapas que implican la formación de  $NO_2^-$ ,  $NO_x$ ,  $N_2$  y  $NH_4^+$ . Hay que indicar que la reducción o la oxidación de las especies adsorbidas resulta termodinámicamente posible solo si el valor de la BC es más negativo o el de la BV más positivo que el potencial redox de estas especies, respectivamente. En el caso de los nitratos, por ejemplo, a pH: 0, el potencial  $NO_3^-/NO_2^-$  es +0,82 eV y el de la BC del  $TiO_2$  es -0,5 eV, por lo que esta reducción es posible.

El principal reto es diseñar un catalizador selectivo a  $N_2$ , evitando la formación de  $NH_4^+$ . Otros aspectos a considerar son el tipo de fuente de radiación (lámparas de mercurio de baja o media presión, lámpara de xenón, luz solar, etc.) y el capturador de huecos (ácido fórmico, ácido oxálico, metanol, etc.) [16].

El  $TiO_2$ , solo o en presencia de capturadores de huecos, ha sido ampliamente utilizado en este proceso. A pesar de alcanzar conversiones completas de  $NO_3^-$ , la incompleta eliminación de  $NO_2^-$  unida a la generación de  $NH_4^+$ , limitan su empleo en ese proceso.

El dopaje del  $TiO_2$  con metales de transición o el uso de materiales compuestos basados en  $TiO_2$  han sido algunas de las alternativas propuestas para superar estos inconvenientes. En este sentido, la adición de nanopartículas metálicas (Au, Ag o Pd) puede actuar como trampas de  $e_{bc}^-$ , aumentando el tiempo de vida de los pares  $e_{bc}^-/h_{bv}^+$  [17–20]. Otros estudios se centran en reducir el valor del band-gap (diferencia de energía entre BC y BV) dopando el  $TiO_2$  con metales de transición, nitrógeno, sulfuro o carbono [21–23], lo que aumenta su foto-respuesta. No obstante, a pesar del aumento de la actividad, la posición de la

banda de conducción en el  $\text{TiO}_2$  ( $E: -0,4 \text{ eV vs SHE}$ ) por encima del potencial estándar de reducción del  $\text{H}^+/\text{H}_2$ , promueve la reducción de  $\text{H}^+$  y por lo tanto la generación de  $\text{NH}_4^+$ . Además, la necesidad de una etapa de preparación, así como el empleo de metales con un alto precio, se encuentran entre los inconvenientes de estos fotocatalizadores.

Con respecto a los capturadores de huecos, inicialmente se consideraba que su papel se limitaba principalmente a ceder electrones a los  $h_{\text{bv}}^+$  para minimizar la recombinación de los pares  $e_{\text{bc}}^-/h_{\text{bv}}^+$ . Sin embargo, recientes estudios plantean su influencia directa en el proceso de reducción, a través de la formación de especies como el  $\text{CO}_2^-$  con un alto poder reductor.

En la **Tabla 1** se recogen los resultados de los trabajos publicados relativos a la fotorreducción de nitratos.

En esta tabla se incluyen los resultados obtenidos con el mineral ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) [27]. En el siguiente apartado se profundiza en el uso de este material como fotocatalizador de bajo coste para la reducción de  $\text{NO}_3^-$ , empleando ácido oxálico como capturador de huecos.

### 3. FOTORREDUCCIÓN CATALÍTICA DE NITRATOS EN AGUAS DESTINADAS A CONSUMO EMPLEANDO ILMENITA

El empleo de ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) supone una alternativa al uso de catalizadores basados en  $\text{TiO}_2$ . Este mineral, formado por óxido de titanio y de hierro, presenta dos fases cristalinas: fase rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) y fase ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ). La primera de ellas es fotoactiva y es la responsable de la producción de pares electrón/hueco para dar lugar a las reacciones de reducción y oxidación, respectivamente. La presencia de hierro reduce la recombinación de cargas (electrones y huecos), disminuyendo la energía disipada en el proceso, además de disminuir el valor del band-gap del material con respecto al  $\text{TiO}_2$  aislado, lo que convierte a este material en fotoactivo con luz visible.

**Tabla 1.** Comparación de los resultados de reducción fotocatalítica de nitratos

Catalizador	Fuente radiación	[NO <sub>3</sub> ] <sub>0</sub>	Capturador de huecos	t (h)	X (%)	Selectividad			Ref.
						NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	N <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
TiO <sub>2</sub> (P <sub>25</sub> )	Lámpara UV vapor de Hg media presión (150 W)	50 mg/L	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (2 mM)	4	90,1	27,5	7,2	55,4	27
Ag <sub>2</sub> O/P <sub>25</sub>	Lámpara UV vapor de Hg alta presión (300 W)	100 mg N/L	HCOOH (40 mM)	4	97,2	2,4	14	83,1	18
Fe/TiO <sub>2</sub>	Lámpara UV vapor de Hg alta presión (110 W)	100 mg/L		3	100	0	23	77	21
AgCl/TiO <sub>2</sub>	Lámpara UV vapor de Hg alta presión (250 W)	100 mg N/L	HCOOH (100 mM)	0,5	94,5	0,2	6,7	92,9	17
Ag/TiO <sub>2</sub>	Lámpara de Xe (300 W)		HCOOH (35 mM)	3	95	0,1	7,8	91	20
Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub>	Lámpara UV-Vis (300 nm < λ < 800 nm)	100 mg/L	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (5 mM)	3	57,6	12,4	45,7	41,9	22
Cu <sub>2</sub> O-Cu <sup>0</sup> @Fe <sup>0</sup> composite	Lámpara UV vapor de Hg alta presión (1200 W)	50 mg N/L	HCOOH (60 mM)	1	100	0	4,8	95,2	24
CuFe <sub>0,7</sub> Cr <sub>0,3</sub> S <sub>2</sub> 0,75% Pd; 3% Au	Lámpara Hg (500 W) o Lámpara Xe (300 W)	100 mg N/L	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (10 mM)	4	100	-	-	100	25
ZnCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub> 0,5% Pd; 0,5% Pt	Lámpara Hg (150 W)		Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + HCOONa/HCOOH	4	100	-	-	100	26
FeTiO <sub>3</sub>	Lámpara UV vapor de Hg media presión (150 W)	50 mg/L	(2 mM)	4		5		93*	
			H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (4 mM)	2	100	0		97*	27

\* La diferencia entre la X<sub>NO<sub>3</sub></sub> y la suma de las selectividades a NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y N<sub>2</sub> se debe a la formación de NO<sub>x</sub> (g).

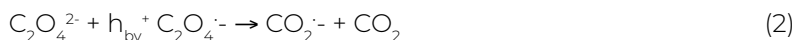
La validación de esta tecnología se ha llevado a cabo a nivel de laboratorio, como paso previo a su estudio a escala piloto. A continuación, se muestran los resultados obtenidos en diferentes ensayos empleando FeTiO<sub>3</sub> como fotocatalizador y C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> como capturador de huecos.

### 3.1. Influencia de las condiciones de operación

Los experimentos se han realizado en un reactor cilíndrico de vidrio ( $\varphi_i$ : 0,15 m;  $V_{\text{útil}}$ : 0,7 L) agitado magnéticamente y en cuyo interior se sitúa una lámpara de mercurio de media presión de 150 W ( $30 \text{ W/m}^2$ ). Esta lámpara se encuentra dentro de una vaina de cuarzo por la que circula una corriente de agua que actúa como fluido refrigerante. Los ensayos se realizan en una atmósfera libre de oxígeno, para evitar la competencia por los  $e_{bc}^-$  entre  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{O}_2$ . En la **Figura 1** se muestra la evolución de la fotoreducción de  $\text{NO}_3^-$  a  $25^\circ\text{C}$  con ilmenita (a) y  $\text{TiO}_2$  (b) utilizando la dosis estequiométrica de  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  necesaria para la completa reducción de  $\text{NO}_3^-$  hasta  $\text{N}_2$ , de acuerdo con la Ecuación 1.

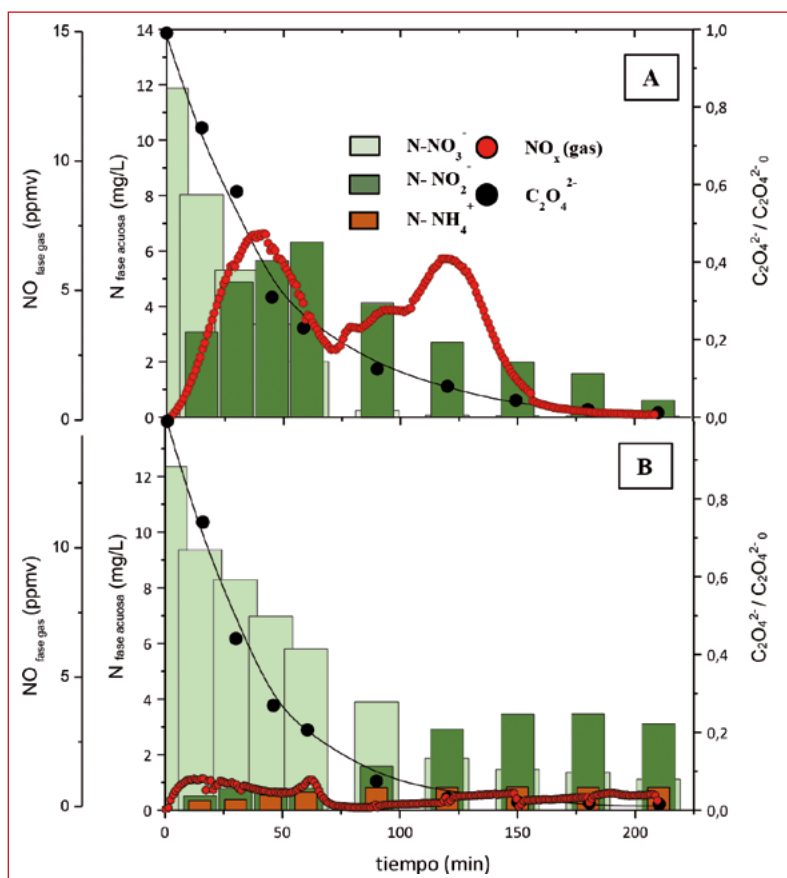


Tal y como se observa en la **Figura 1a**, según avanza la reacción, los electrones foto-excitados desde la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) son los responsables de la reducción de  $\text{NO}_3^-$ , mientras que  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  proporciona los electrones que ocupan los huecos generados en la BV. Otros autores consideran que la reducción de  $\text{NO}_3^-$  también tiene lugar por reacción con  $\text{CO}_2^-$  especie con un alto potencial de reducción ( $E_{\text{CO}_2^-/\text{CO}_2}^-$ : -1,8 eV vs SHE) que es generada de acuerdo con la Ecuación 2.



En apenas 120 minutos se alcanza la práctica total desaparición del compuesto de partida, cuya eliminación va asociada a la generación de  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_x$  como intermedios de reducción detectados en la fase líquida y gaseosa, respectivamente. Ambos intermedios alcanzan un máximo alrededor de 60 minutos. A partir de ese momento la concentración de  $\text{NO}_2^-$  disminuye mientras que la concentración de  $\text{NO}_x$  (g) muestra otro pico, indicando que la reducción de  $\text{NO}_2^-$  también genera una determinada cantidad de  $\text{NO}_x$  (g). Tras 210 minutos de reacción, se consigue la total eliminación del  $\text{NO}_3^-$  y del  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , mientras que la concentración residual de  $\text{N-NO}_2^-$  en la fase acuosa es inferior a 0,5 mg/L (**Figura 2a**). No se ha detectado la presencia

de  $\text{NH}_4^+$  ni de otros compuestos nitrogenados en la fase acuosa. La selectividad hacia  $\text{N}_2$  y  $\text{NO}_x$  (g) fue superior al 93% e inferior al 2%, respectivamente. Otro aspecto a destacar es el incremento gradual del pH, desde 2,7 hasta 7,8, debido al consumo de  $\text{H}^+$  según la Ecuación 1. La evolución de ambos productos de reacción indica que se trata de dos rutas paralelas de reducción de  $\text{NO}_3^-$ . Además, de acuerdo con la balance de N del sistema (**Figura 2a**) la reducción vía  $\text{NO}_2^-$  es la ruta principal, siendo la reducción vía  $\text{NO}_x$  (g) muy inferior.

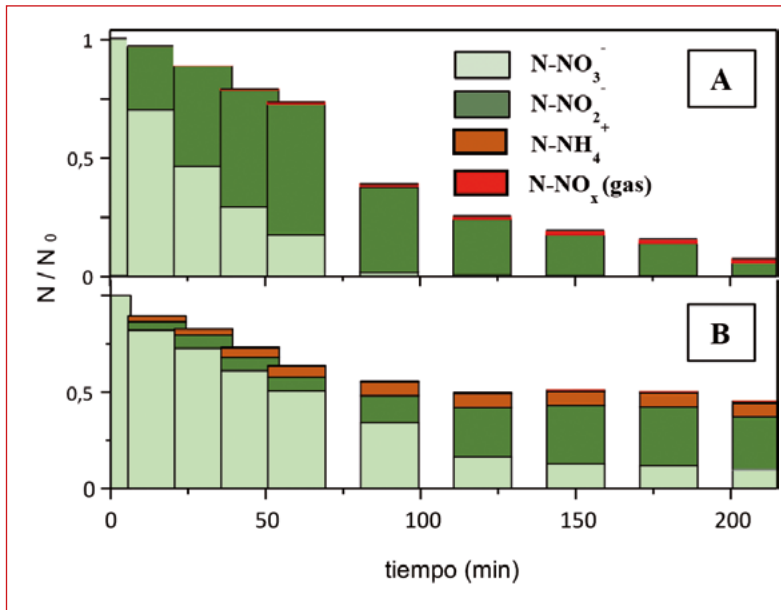


■ **Figura 1.** Evolución de la fotorreducción de  $\text{NO}_3^-$  utilizando  $\text{FeTiO}_3$  (a) y  $\text{TiO}_2$  (b) (T: 25 °C,  $\text{pH}_0$ : 2,7,  $\text{NO}_3^-$ : 50 mg/L,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ : 180 mg/L).

Los resultados obtenidos en las mismas condiciones empleando  $\text{TiO}_2$  como catalizador (**Figuras 1b y 2b**) muestran una conversión incompleta de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  así como la formación de  $\text{NH}_4^+$ ,



mientras que la generación de  $\text{NO}_x$  (g) fue despreciable. La selectividad hacia  $\text{N}_2$  fue significativamente más baja, inferior al 60% y alrededor del 7% hacia  $\text{NH}_4^+$ .

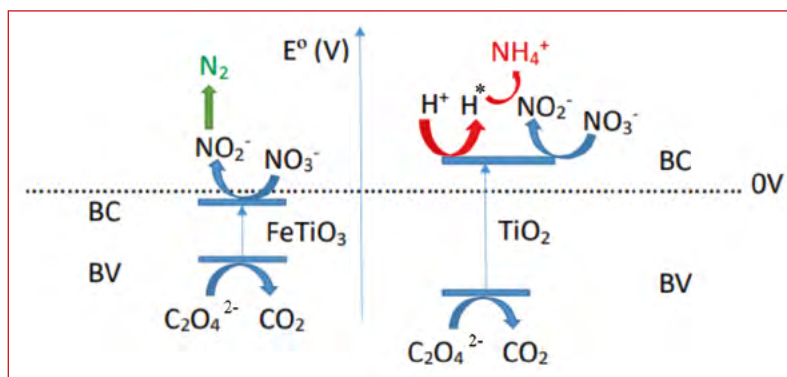


■ **Figura 2.** Balance total de nitrógeno utilizando  $\text{FeTiO}_3$  (a) y  $\text{TiO}_2$  (b) (T: 25 °C,  $\text{pH}_0$ : 2,7,  $\text{NO}_3^-$ : 50 mg/L,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ : 180 mg/L).

La explicación a este comportamiento tan diferente se encuentra en la posición de las bandas de conducción y valencia de ambos fotocatalizadores (**Figura 3**). La banda de conducción de  $\text{FeTiO}_3$  se encuentra por debajo del potencial de reducción del hidrógeno (0 eV), por lo que la reducción de los  $\text{H}^+$  no es termodinámicamente posible, a diferencia de lo que ocurre en el caso del  $\text{TiO}_2$ , donde el potencial de reducción del hidrógeno está situado entre las bandas de conducción y valencia. La formación de  $\text{NH}_4^+$  en este segundo caso estaría vinculada a la reacción entre los productos de reacción nitrogenados con las especies derivadas de la reducción de los  $\text{H}^+$ .

El incremento de la concentración inicial de ácido oxálico (hasta dos veces la dosis estequiométrica) se traduce en una conversión total de N (hasta el 100%), incremento de la selectividad a  $\text{N}_2$  (hasta el 97%) y una reducción del tiempo de reacción (180

min). La concentración residual de  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  fue inferior a 30 mg/L, que son fácilmente eliminables de la disolución introduciendo  $\text{O}_2$  en el sistema una vez que todo el N se ha reducido.



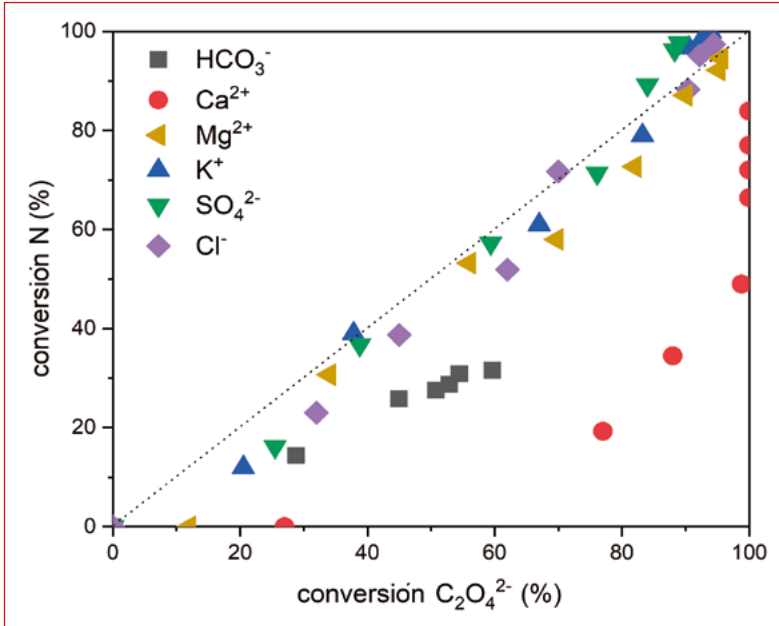
■ **Figura 3.** Esquema de los niveles de energía de BC y BV en  $\text{FeTiO}_3$  y  $\text{TiO}_2$ .

En términos de reducción de  $\text{NO}_3^-$  y selectividad a  $\text{N}_2$ , el uso de  $\text{FeTiO}_3$  mejora sustancialmente los resultados que se obtienen empleando  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador y son comparables a los publicados en la bibliografía, empleando catalizadores más caros y complejos de preparar. Por otro lado, el uso de  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  como capturador de huecos frente al  $\text{COOH}^\cdot$ , presenta una serie de ventajas, principalmente asociada a su escasa toxicidad y a su presencia como producto final en procesos de oxidación avanzada.

### 3.2. Efecto de la matriz acuosa

A la hora de abordar la implementación de esta tecnología a escala industrial es necesario analizar previamente el papel que tiene los diferentes compuestos/iones que acompañan a los nitratos en aguas destinadas a consumo. Los resultados de estos estudios se recogen en la **Figura 4**.

De los iones que suelen encontrar en las aguas subterráneas en la Península Ibérica contaminadas con  $\text{NO}_3^-$ , el efecto del  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Cl}^-$  resulta muy limitado, dentro del intervalo habitual de concentraciones. Por el contrario, los mayores interferencias las presentan el  $\text{Ca}^{2+}$  y el  $\text{HCO}_3^-$ .



■ **Figura 4.** Evolución de la conversión de N vs conversión de  $C_2O_4^{2-}$ . ([FeTiO<sub>3</sub>]<sub>0</sub>: 450 mg/L, [C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>]<sub>0</sub>: 1· esteq., [NO<sub>3</sub>]: 50 mg/L, [HCO<sub>3</sub>]: 160 mg/L, [Ca<sup>2+</sup>]: 60 mg/L, [Mg<sup>2+</sup>]: 20 mg/L, [K<sup>+</sup>]: 10 mg/L, [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]: 90 mg/L y [Cl<sup>-</sup>]: 80 mg/L).

En el caso del Ca<sup>2+</sup>, se promueve la formación de microcristales de CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, por lo que una parte del C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> alimentado precipita antes del inicio de la reacción, lo que obliga a emplear dosis superiores para evitar una conversión incompleta de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. No obstante, los propios cristales de CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> constituyen una fuente de captador de huecos, según se va disolviendo de acuerdo a su producto de solubilidad.

Por su parte, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> compite con NO<sub>2</sub><sup>-</sup> por los centros activos del catalizador [28], ya que ambos iones tienen una estructura similar. Además, la presencia de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> conduce a un rápido incremento en el valor del pH, favoreciendo la adsorción de OH<sup>-</sup> sobre la superficie en lugar de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, y disminuyendo la eficiencia del proceso.

Ambos inconvenientes pueden superarse empleando ratios C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> por encima de la relación estequiométrica, así como mantener el pH en valores ácidos.

### 3.3. Aplicación a aguas reales

La validación de esta tecnología a escala de laboratorio se ha realizado utilizando un agua real, obtenida del municipio de Lastras de Cuéllar (Segovia) y cuya caracterización se recoge en la **Tabla 2**. En la actualidad previo a su consumo, esta agua subterránea se hace pasar a través de un filtro de hidróxido de hierro (Bayoxide® E33) para retener el arsénico que, de manera natural, contienen estas aguas. Por otro lado, y en función de la época del año y del régimen de lluvias, la concentración de nitratos supera el límite máximo establecido para aguas potables, lo que obliga al consumo de agua embotellada.

**Tabla 2.** Composición de las aguas reales

	Parámetro (mg/L)						pH
	Carbono Total	COT	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
Agua bruta	55,6	5,6	17,6	176	15,2	11,3	7,5
Agua filtrada	46,4	2,5	11,3	64	14,7	10,2	6,2

En la **Tabla 3** se recogen los resultados obtenidos en la aplicación de esta tecnología a ambas aguas. Se puede observar como la presencia de Ca<sup>2+</sup> (176 mg/L) en el agua bruta reduce significativamente el grado de conversión y la selectividad hacia N<sub>2</sub>, incluso cuando se emplea el doble de la cantidad estequiométrica de C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Por su parte, en el caso del agua tratada, donde la concentración de Ca<sup>2+</sup> es inferior (64 mg/L), la reducción de la conversión es mucho menos acusada, pudiéndose lograr la total eliminación de nitrógeno de la fase acuosa y una selectividad a N<sub>2</sub> superior al 95% cuando se emplea una concentración de C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> equivalente a dos veces la dosis estequiométrica.

Estos resultados corroboran la viabilidad técnica de esta propuesta como alternativa a los tratamientos de separación para eliminar nitratos en aguas reales destinadas a consumo. Futuros estudios a escala piloto son necesarios de cara a una posible implementación de estos sistemas a escala real.

**Tabla 3.** Fotorreducción de nitratos en aguas reales  
(Condiciones de operación:  $[\text{FeTiO}_3]_0$ : 450 mg/L,  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_0$ : 100%- 200%, T = 25 °C)

	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$	Selectividad a $\text{N}_2$ (%)	$\text{N-NO}_2^-$ (%)	$\epsilon$	$\text{pH}_{\text{salida}}$	Ref.
<b>Agua ultra pura</b>	1 · esteq.	93	5	60	7,8	
<b>Agua bruta</b>	1 · esteq.	15,2	61,2	10	8,8	
	2 · esteq.	83,7	13,7	26	7,4	29
<b>Agua filtrada</b>	1 · esteq.	29,1	66	18	8,5	
	2 · esteq.	> 95	0	30	5,8	

$\epsilon$ : mg N convertido/g  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  alimentado.

## 4. CONCLUSIONES

La contaminación por nitratos de las aguas superficiales y subterráneas es un problema generalizado que afecta a los futuros usos del agua.

Las técnicas de separación (intercambio iónico y ósmosis inversa) permiten disponer a escala real de un efluente libre de este contaminante, que se concentra en una corriente residual que también se caracteriza por una elevada salinidad.

Las técnicas de reducción (desnitrificación catalítica, electrocatalisis y reducción fotocatalítica), desarrolladas principalmente a nivel de laboratorio, son capaces de eliminar la concentración de  $\text{NO}_3^-$  sin generar una corriente residual, si bien la presencia de  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NH}_4^+$  como productos de reducción dificultan su implementación a escala real.

En este sentido, el empleo de  $\text{FeTiO}_3$  como catalizador en los procesos de fotorreducción catalítica permite reducir selectivamente los nitratos a  $\text{N}_2$ , evitando la formación de  $\text{NH}_4^+$ . Empleando la cantidad estequiométrica de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  como capturador de huecos es posible eliminar totalmente la concentración inicial de  $\text{NO}_3^-$ , con una selectividad a  $\text{N}_2$  superior al 93% y una concentración residual de  $\text{N-NO}_2^-$  inferior a 0,5 mg N/L sin la presencia de  $\text{NH}_4^+$  en el medio. Aumentando hasta dos veces la dosis estequiométrica de  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  se consigue la total eliminación de nitrógeno en la fase acuosa y una selectividad a  $\text{N}_2$  superior al

97%. La presencia de iones en el agua, en especial  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$ ; así como el valor del pH condicionan la eficiencia del proceso, ya sea por la formación de cristales de  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  (reduciendo la disponibilidad del agente reductor), compitiendo por los centros activos del catalizador o favoreciendo la adsorción de iones  $\text{OH}^-$  al aumentar el pH. No obstante, estos inconvenientes se ven minimizados cuando se trabaja con ratios  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  superiores al estequiométrico y manteniendo el pH en condiciones ácidas.

## 5. REFERENCIAS

1. DIRECTIVA 2000/60/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 23 de octubre de 2000 por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. [https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:5c835afb-2ec6-4577-bdf8-756d3d694eeb.0008.02/DOC\\_1&format=PDF](https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:5c835afb-2ec6-4577-bdf8-756d3d694eeb.0008.02/DOC_1&format=PDF)
2. DIRECTIVA DEL CONSEJO de 12 de diciembre de 1991 relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos utilizados en la agricultura. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:31991L0676&from=en>
3. Poulsen, R.; Cedergreen, N.; Hayes, T.; Hansen, M.; 2018. Nitrate: An Environmental Endocrine Disruptor? A Review of Evidence and Research Needs, *Environ. Sci. Technol.* 2018, 52, 3869–3887. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06419>.
4. Ahmed, M.; Rauf, Z.; Muktar, N.; Saeed, A. Excessive Use of Nitrogenous Fertilizers: An Unawareness Causing Serious Threats to Environment and Human Health, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2017, 24, 26983–26987. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0589-7>.
5. Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating first addendum, 4th ed + 1st add. *World Health Organization.* 2017. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/254637>.
6. DIRECTIVA 98/83/CE DEL CONSEJO de 3 de noviembre de 1998 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. *Comisión Europea* 1998. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:31998L0083&from=EN>
7. Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories. *United States Environ. Prot. Agency* 2018, No. March, 2–6. <https://doi.org/EPA-822-S-12-001>.
8. DIRECTIVA 2006/118/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 12 de diciembre de 2006 relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro. *Comisión Europea* 2006. <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:372:0019:0031:ES:PDF>
9. INFORME DE LA COMISIÓN AL CONSEJO Y AL PARLAMENTO EUROPEO sobre la aplicación de la Directiva 91/676/CEE del Consejo, relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos

utilizados en la agricultura, basado en los informes de los Estados miembros para el período 2012-2015. *Comisión Europea* 2018. [https://ec.europa.eu/environment/water/water-nitrates/pdf/nitrates\\_directive\\_implementation\\_report.pdf](https://ec.europa.eu/environment/water/water-nitrates/pdf/nitrates_directive_implementation_report.pdf)

10. Jensen, V. B.; Darby, J. L.; Seidle, C.; Gorman, C. Drinking Water Treatment for Nitrate with a focus on Tulare Lake basin and Salinas Valley Groundwater. *University of California, Davis* 2012. <http://groundwater.nitrate.ucdavis.edu>
11. Lacasa E.; Cañizares P.; Sáez C.; Fernández F. J.; Rodrigo M. A. Removal of nitrates from groundwater by electrocoagulation. *Chem. Eng. J.* 2011, 171(3), 1012-1017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.04.053>
12. Martínez, J.; Ortiz A., Ortiz I. State-of-the-art and perspectives of the catalytic and electrocatalytic reduction of aqueous nitrates. *Appl. Catal. B. Environ.* 2017, 207, 42 – 59. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.016>
13. Calvo, L.; Gilarranz, M.; Casas, J. A.; Mohedano, A. F.; Rodriguez, J. J. Denitrification of Water with Activated Carbon-Supported Metallic Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, 49, 5603 – 5609. <https://doi.org/10.1021/ie100838r>
14. Pintar, A.; Batista, J.; Levec, J. Catalytic denitrification: direct and indirect removal of nitrates from potable water. *Catal. Today* 2001, 66, 503 – 510. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00622-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00622-2)
15. Garcia-Segura S.; Lanzarini-Lopes M.; Hristovski K.; Westerhoff P. Electrocatalytic reduction of nitrate: Fundamentals to full-scale water treatment applications. *Appl. Catal. B. Environ.* 2018, 236, 546 – 568. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.041>
16. Tugaoen, H. O. N.; S. Garcia-Segura, S.; Hristovski, K.; Westerhoff P. Challenges in photocatalytic reduction of nitrate as a water treatment technology, *Sci. Total Environ.* 2017, 599, 1524–1551, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.238>.
17. Anderson, J. A. Metal-promoted titania photocatalysis for destruction of nitrates and organics from aqueous environments, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 2018, 376, 20170060. <https://doi.org/10.1098/rsta.2017.0060>.
18. Ren, H.; Jia, S.; Zou, J.; Wu, S.; Han, X. A facile preparation of Ag<sub>2</sub>O/P<sub>25</sub> photocatalyst for selective reduction of nitrate, *Appl. Catal. B Environ.* 2015, 53, 176–177. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.038>.
19. Geng, Z. Chen, Z. Li, Z.; Qi, X. Yang, X.; Fan, W.; Guo, Y.; Zhang, L.; Huo, M. Enhanced photocatalytic conversion and selectivity of nitrate reduction to nitrogen over AgCl/TiO<sub>2</sub> nanotubes, *Dalton Trans.* 2018, 47, 11104 – 11112. <https://doi.org/10.1039/c8dt01915k>.
20. Sun, D.; Yang, W.; Zhou, L.; Sun, W.; Li, Q.; Ku, J. The selective deposition of silver nanoparticles onto {1 0 1} facets of TiO<sub>2</sub> nanocrystals with co-exposed {0 0 1}/{1 0 1} facets, and their enhanced photocatalytic reduction of aqueous nitrate under simulated solar illumination, *Appl. Catal. B Environ.* 2016, 182, 85–93. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.005>.
21. Sá, J.; Agüera, C. A.; Gross, S.; Anderson, J. A. Photocatalytic nitrate reduction over metal modified TiO<sub>2</sub>, *Appl. Catal. B Environ.* 2009, 85 192 – 200, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.07.014>.

22. Adamu, H.; McCue, A. J.; Taylor, R. S. F.; Manyar, H. G.; Anderson, J. A. Simultaneous photocatalytic removal of nitrate and oxalic acid over Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> and Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>-AC composites, *Appl. Catal. B Environ.* 2017, 217, 181 – 191, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.091>.
23. Shaban, Y. A.; El Maradny, A. A.; Al Farawati, R. K. Photocatalytic reduction of nitrate in seawater using C/TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2016, 328, 114–121, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.05.018>.
24. Zhang, D.; Wang, B.; Gong, X.; Yang, Z.; Liu, Y. Selective reduction of nitrate to nitrogen gas by novel Cu<sub>2</sub>O-Cu<sup>0</sup>@Fe<sup>0</sup> composite combined with HCOOH under UV radiation, *Chem. Eng. J.* 2019, 359, 1195–1204, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.058>.
25. Wang, R.; Yue, M.; Cong, R.; Gao, W.; Yang, T. Photocatalytic reduction of nitrate over chalcopyrite CuFe<sub>0.7</sub>Cr<sub>0.3</sub>S<sub>2</sub> with high N<sub>2</sub> selectivity, *J. Alloys Compd.* 2015, 651, 731–736, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.182>.
26. Yue, M.; Wang, R.; Cheng, N.; Cong, R.; Gao, W.; Yang, T. ZnCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: highly effective photocatalyst converting nitrate into N<sub>2</sub> without over-reduction under both UV and pure visible light, *Sci. Rep.* 2016, 6, 1–11, <https://doi.org/10.1038/srep30992>.
27. Zazo, J. A.; García-Muñoz P.; Pliego G., Silveira, J. E., Jaffe, P., Casas, J. A. Selective reduction of nitrate to N<sub>2</sub> using ilmenite as a low cost photocatalyst. *Appl. Catal. B Environ.* 2020, 273, 118930. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118930>
28. Pintar, A., Šetinc, M., Levec, J. Hardness and salt effects on catalytic hydrogenation of aqueous nitrate solutions. *J. Catal.* 1998. 174, 72–87. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1960>
29. Silveira J. E. Ribeiro A. R.; Carbajo J.; Pliego G.; Casas J. A. The photocatalytic reduction of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> to N<sub>2</sub> with ilmenite (FeTiO<sub>3</sub>): effects of groundwater matrix. *Water Res. (enviado)*



# TRATAMIENTO DE ATRAZINA EN AGUAS MEDIANTE IRRADIACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE HIERRO METÁLICO

## 1. INTRODUCCIÓN

Gran parte de la contaminación de origen químico de las aguas superficiales y subterráneas procede de la escorrentía e infiltración de campos agrícolas debido a los compuestos químicos empleados sobre éstos. En este sentido, los pesticidas constituyen uno de los principales grupos de contaminantes debido a su alta persistencia, por lo que son fácilmente encontrados en los cuerpos de agua naturales. La presencia de estos compuestos puede generar diferentes efectos nocivos sobre la biota de los ecosistemas marinos y fluviales tales como toxicidad aguda y crónica, bioacumulación o generación de efectos estrogénicos, además de suponer una amenaza para la salud humana [1].

La necesidad de tomar medidas a nivel europeo para proteger las aguas tanto en términos cualitativos como cuantitativos y garantizar así su sostenibilidad, derivó en la publicación de la Directiva Marco del Agua 2000/60/CE en el año 2000. En esta Directiva se estableció la necesidad de identificar y controlar en el medio acuoso la presencia de ciertos compuestos contaminantes que suponen un riesgo

## ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN
2. CATALIZADORES HETEROGÉNEOS DE HIERRO EN PROCESOS FOTOCATALÍTICOS
  - 2.1 Óxidos y oxihidróxidos de hierro
  - 2.2 Hierro de valencia cero (ZVI)
3. ELIMINACIÓN DE ATRAZINA MEDIANTE NANOPARTÍCULAS DE HIERRO METÁLICO (nZVI)
  - 3.1 Síntesis y caracterización de nZVI
  - 3.2 Influencia del pH en el proceso de degradación
  - 3.3 Combinación de nZVI con  $\text{TiO}_2$
4. CONCLUSIONES
5. REFERENCIAS

## AUTORES

Jorge Plaza Morales  
Amaya Arencibia Villagrà  
María José López Muñoz

**Grupo de Ingeniería Química y Ambiental (GIQA).**

UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS,  
MÓSTOLES, MADRID (ESPAÑA).

significativo para el medio acuático o a través de éste, denominados “sustancias prioritarias”. En el anexo X de la Directiva se incluyó la primera lista de 33 sustancias o grupos de sustancias prioritarias, ampliada y revisada en años posteriores de acuerdo al avance de la información disponible (Directiva 2008/105/CE, Directiva 2013/39/UE; Decisión de Ejecución (UE) 2015/495 y 2018/840 de la Comisión) [2].

Una de estas sustancias prioritarias que aparece en la lista desde su primera publicación, es la atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina). Se trata de uno de los herbicidas más empleados a nivel mundial, sobre todo en países como Estados Unidos y China, para el control de maleza y gramíneas perennes. Características como su elevada movilidad, gran persistencia y la generación de efectos nocivos como la disrupción endocrina, provocaron su inclusión en dicha lista [3]. Además, la atrazina, al igual que otros herbicidas sistémicos del grupo de las s-triazinas, es refractaria a los procesos de depuración tradicionales, por lo que, aún en concentraciones bajas, estos compuestos pueden estar presentes en el efluente tratado en las estaciones depuradoras de aguas residuales.

En las últimas décadas, los procesos de oxidación avanzada (AOPs) han destacado como posibles alternativas para conseguir la eliminación efectiva de un elevado número de contaminantes recalcitrantes. Estas técnicas están caracterizadas por la generación *in situ* de especies transitorias de alto poder oxidante. Dentro de estos procesos, se puede hacer una clasificación en subgrupos dependiendo de los medios empleados para la generación de estas especies. Entre ellos, destacan los procesos que emplean una fuente de radiación externa para activar y/o favorecer las reacciones implicadas. Es el caso de la fotocatalisis heterogénea y el proceso Foto-Fenton. En el primer caso, las especies oxidantes se generan a partir de la activación de un semiconductor mediante irradiación con luz de energía igual a la de su banda prohibida. En el proceso foto-Fenton, en comparación con el Fenton tradicional (basado en la descomposición de  $H_2O_2$  catalizada por iones ferroso), se potencia la formación de radicales oxidantes por la regeneración de las especies de Fe(II) mediante la fotorreducción de Fe(III) [4].

En gran medida, el rendimiento de estos procesos está relacionado con el catalizador empleado, por lo que gran parte de los esfuerzos de la comunidad científica, se centran en la búsqueda de nuevos materiales o en la mejora de los ya empleados. En el caso de la fotocatalisis heterogénea, el  $\text{TiO}_2$  es el catalizador por excelencia debido a su alta eficacia, baja toxicidad y bajo coste. No obstante, presenta ciertas limitaciones en su utilización, como la necesidad de trabajar con radiación ultravioleta o su dificultad de recuperación. Entre otras alternativas, en los últimos años, se ha visto aumentado el interés hacia otros catalizadores heterogéneos derivados de hierro (óxidos, oxihidróxidos, hierro metálico...) ya que algunos presentan actividad fotocatalítica dentro del espectro visible, pueden desencadenar las reacciones del proceso foto-Fenton y, además, son fácilmente recuperables del medio de reacción gracias a sus propiedades magnéticas.

## 2. CATALIZADORES HETEROGÉNEOS DE HIERRO EN PROCESOS FOTOCATALÍTICOS

El hierro y sus derivados son compuestos que se encuentran ampliamente presentes en la naturaleza, llegando a constituir un tercio de la corteza terrestre. Son fáciles de producir por lo que los costes para la obtención de estos materiales son generalmente bajos. Además, debido a la gran diversidad de propiedades que presentan, los compuestos de hierro se utilizan ampliamente en diferentes disciplinas científicas como ingeniería de materiales, biología, medicina, ingeniería industrial o ingeniería medioambiental. En el caso de su aplicación al tratamiento de aguas, estos materiales han generado gran interés debido a propiedades como una alta eficacia de eliminación de contaminantes, baja toxicidad y facilidad para separar el sólido de la matriz acuosa una vez terminado el tratamiento ya que, muchos de ellos presentan propiedades magnéticas. En la **Tabla 1** se muestran los principales materiales de hierro que se aplican en el tratamiento de aguas, agrupados en oxihidróxidos e hidróxidos, óxidos de hierro y otras formas químicas como el hierro metálico, sulfuros u óxidos mixtos [1].

**Tabla 1.** Materiales de hierro más comunes empleados en el tratamiento de aguas [11].

Oxidróxidos e hidróxidos de hierro	Óxidos de hierro	Otros
Goetita ( $\alpha$ -FeOOH)	Hematita ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Hierro metálico (Fe <sup>0</sup> )
Lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH)	Magnetita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	Pirita (FeS <sub>2</sub> )
Akaganetita ( $\beta$ -FeOOH)	Maghemita ( $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Pseudobrookita (Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> )
Ferrihidrita (Fe <sub>5</sub> HO <sub>8</sub> ·4H <sub>2</sub> O)	Wustita (FeO)	
Bernalita (Fe(OH) <sub>3</sub> )		

La aplicación de los compuestos de hierro en los diferentes procesos de eliminación de contaminantes en sistemas acuosos, tiene lugar mediante: i) procesos de adsorción, en los que el material actúa como un adsorbente selectivo, reteniendo el compuesto objetivo sobre su superficie [12], ii) procesos Fenton, en los que el material de hierro proporciona las especies de Fe(II) que catalizan la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, y iii) procesos fotocatalíticos de oxidación [13–15], ya que algunos de estos materiales presentan naturaleza semiconductor con una banda prohibida adecuada para alcanzar, mediante irradiación con luz visible, una separación de cargas eficiente y generar radicales oxidantes.

En términos generales, la actividad que presentan los materiales de hierro bajo radiación solar para alcanzar la eliminación de contaminantes en el agua no es debida estrictamente a uno solo de estos tres procesos, sino que puede estar asociada al conjunto de ellos, ya que la adsorción estará relacionada con las propiedades texturales del material y la naturaleza química de los sitios activos, el proceso Fenton puede tener lugar debido a la formación *in situ* de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y la generación de pares electrón/hueco estará sujeta a la energía de banda prohibida que presente el material.

## 2.1. Óxidos y oxihidróxidos de hierro

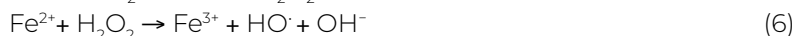
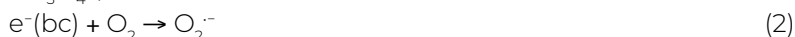
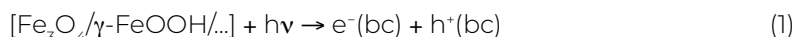
La mayoría de estos materiales presentan propiedades semiconductoras, por lo que pueden actuar como fotocatalizadores, aunque su eficacia, generalmente, puede verse afectada por una alta tasa de recombinación de los pares electrón/hueco [16]. En contraste con esto, sus valores energéticos de ban-

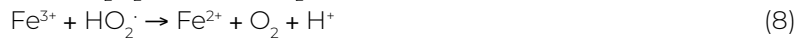
da prohibida son inferiores al de  $\text{TiO}_2$  (Tabla 2), presentando mayor capacidad de absorción dentro del intervalo visible del espectro electromagnético. Por este motivo, el rendimiento fotocatalítico con radiación solar es superior, lo que evita la necesidad de emplear una fuente de radiación artificial con sus costes asociados [17].

**Tabla 2.** Valores de energía de banda prohibida (eV) para  $\text{TiO}_2$  y materiales semiconductores de hierro [16,17].

$\text{TiO}_2$	Goetita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ )	Lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ )	Akaganetita ( $\beta\text{-FeOOH}$ )	Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )	Maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )	Wustita (FeO)
3,2	2,1	2,4	2,1	2,2	2,3	2,4

De forma general, el mecanismo implicado en la generación de especies oxidantes mediante estos materiales es iniciado por la absorción de fotones con una energía igual a la banda prohibida del material. Esto provoca la promoción de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción generando, a su vez, una vacante o hueco (reacción 1). Los electrones que consiguen migrar hasta la superficie del catalizador pueden reaccionar con oxígeno molecular para generar radicales superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), capaces de participar activamente en la oxidación de la materia orgánica (reacción 2). Los huecos, a su vez, presentan capacidad oxidante, por lo que podrían degradar directamente al contaminante orgánico adsorbido (reacción 3) o generar radicales hidroxilo ( $\text{OH}^{\cdot}$ ) con un poder oxidante superior (reacción 4). Otra reacción que puede tener lugar es la formación *in situ* de peróxido de hidrógeno (reacción 5), favorecida en condiciones de pH ácido. A su vez, la formación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  podría desencadenar las reacciones implicadas en el proceso foto-Fenton aumentando la generación de especies oxidantes (reacciones 6-9) [17,18].



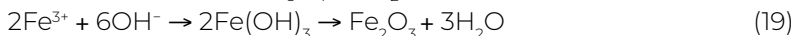
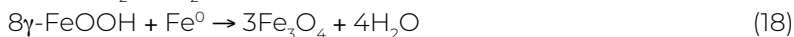
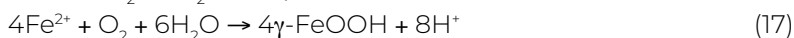
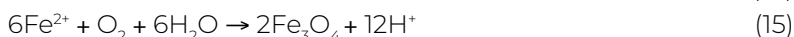
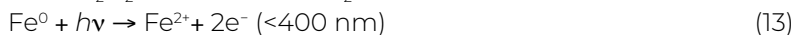


Uno de los principales desafíos que presentan este tipo de procesos es identificar el mecanismo global que da lugar a la degradación del contaminante. Definir y determinar la importancia de cada una de las reacciones implicadas sigue siendo objeto de estudio en la actualidad. Factores como el estado de oxidación del hierro presente en el catalizador, el pH del medio en el que se desarrolla la reacción o la presencia de compuestos secundarios en la matriz acuosa pueden afectar de forma determinante en el mecanismo resultante. Por ejemplo, Belattar y col. [19] evaluaron la degradación fotocatalítica del compuesto orgánico rojo fenol utilizando como catalizador goetita, y observaron que el valor de pH era determinante en la eficiencia del proceso, concluyendo que un medio ácido favorece la velocidad de degradación del contaminante. También, determinaron la importancia de la presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , observando que la adición inicial de éste mejoraba los resultados obtenidos ya que incrementaba la generación de radicales  $\text{HO}\cdot$  causado por las reacciones del proceso foto-Fenton.

Recientemente se ha planteado la posibilidad de emplear materiales de hierro junto con  $\text{TiO}_2$ , con el objetivo de aprovechar posibles sinergias entre ambos bajo radiación solar. Por un lado, el  $\text{TiO}_2$  aprovecharía eficientemente la radiación emitida en el intervalo de UVA y, por otro, el catalizador de hierro podría absorber la radiación del intervalo visible. A su vez, la generación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  producida por ambos catalizadores puede verse aprovechada por la presencia de especies de Fe(II) y Fe(III) dando lugar a las reacciones tipo Fenton. Con este propósito, Majidnia e Idris [20] mezclaron nanopartículas de maghemita y  $\text{TiO}_2$  y las emplearon para la eliminación fotocatalítica de Cd(II) en disolución acuosa. Determinaron la eficacia de la reacción bajo irradiación solar a varios valores de pH y diferentes relaciones de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ :  $\text{TiO}_2$ . Los resultados mostraron una mayor eficiencia en comparación con la reacción fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  aislado, consiguiendo el 100% de eliminación del contaminante en 150 minutos de reacción, todo ello, en condiciones de pH neutro y utilizando radiación solar.

## 2.2. Hierro de valencia cero (ZVI)

En los últimos años también ha ganado relevancia el uso de hierro metálico o hierro de valencia cero (ZVI) con radiación ultravioleta o solar para la eliminación de contaminantes orgánicos. A pesar de no ser un material semiconductor, el ZVI puede generar especies de alto poder oxidante a partir de los cambios producidos en el estado de oxidación del hierro. La actividad del ZVI está asociada a su estructura tipo “*core-shell*” en la que el núcleo está constituido por Fe<sup>0</sup> y la capa externa que envuelve al núcleo está formada por óxidos e hidróxidos de hierro. Esto proporciona una superficie reactiva única para la adsorción inicial del contaminante y su posterior transformación a través de vías oxidativas. Las principales reacciones derivadas del uso de ZVI en medio acuoso pueden resumirse en las siguientes [21–23]:



Como se puede apreciar, a partir de ZVI tiene lugar la formación *in situ* de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (reacción 11) y la generación de especies de Fe(II) y Fe(III) (reacciones 10-14), para lo que es determinante la presencia de oxígeno en el medio. Las reacciones implicadas pueden verse beneficiadas por un medio ácido, aunque esto no es esencial para el proceso. La presencia de las especies de Fe(II) y Fe(III), bien sea en la superficie del sólido o en forma de hierro disuelto por la lixiviación del material pueden, junto con el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generado, desencadenar reacciones tipo foto-Fenton, conduciendo en último término a la oxidación de contaminantes orgánicos presentes en la disolución. No obstante, en bibliografía no existe uniformidad de criterio en relación al me-

canismo de oxidación que tiene lugar. Uno de los temas más controvertidos es la naturaleza de las especies responsables, ya que algunos estudios apuntan a que, además de la generación de las especies oxidantes típicas ( $\text{HO}\cdot$  y  $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-$ ), también puede generarse  $\text{Fe(IV)}$  sobre la superficie del  $n\text{ZVI}$  (reacción 20) que, a pesar de ser menos reactivo, presenta un potencial redox elevado. Otros investigadores sugieren que el  $\text{Fe(IV)}$  se encuentra en forma de  $\text{FeO}^{2+}$  y podría ser generado a partir del hierro lixiviado (reacción 21) [24,25].



En investigaciones recientes, se ha demostrado que es posible incrementar notoriamente la actividad del hierro metálico disminuyendo el tamaño de partícula a nivel nanométrico ( $n\text{ZVI}$ ) [26]. De esta forma, se consigue una mejora en las propiedades del material tales como el incremento del área superficial, la suspensión y distribución del catalizador en la matriz acuosa o el número de los centros activos debido a la presencia de defectos. La propia síntesis de  $n\text{ZVI}$  es en sí misma objeto de estudio, ya que el material resultante depende en gran medida del procedimiento utilizado (hidrotérmico, sonoquímico, precipitación,..) y las variables de síntesis seleccionadas (pH, concentración de reactivos, atmósfera de síntesis...) [27].

### 3. ELIMINACIÓN DE ATRAZINA MEDIANTE NANOPARTÍCULAS DE HIERRO METÁLICO ( $n\text{ZVI}$ )

Dentro del contexto antes descrito, en nuestro grupo de investigación se ha investigado la degradación de herbicidas, como es el caso de la atrazina (ATZ), empleando nanopartículas de hierro metálico ( $n\text{ZVI}$ ) sintetizadas en el laboratorio y en presencia de radiación UV o solar. El material obtenido fue caracterizado mediante Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía electrónica de transmisión y de barrido (TEM y SEM) y adsorción/desorción de  $\text{N}_2$ . Durante la experimentación planteada, se evaluaron fac-



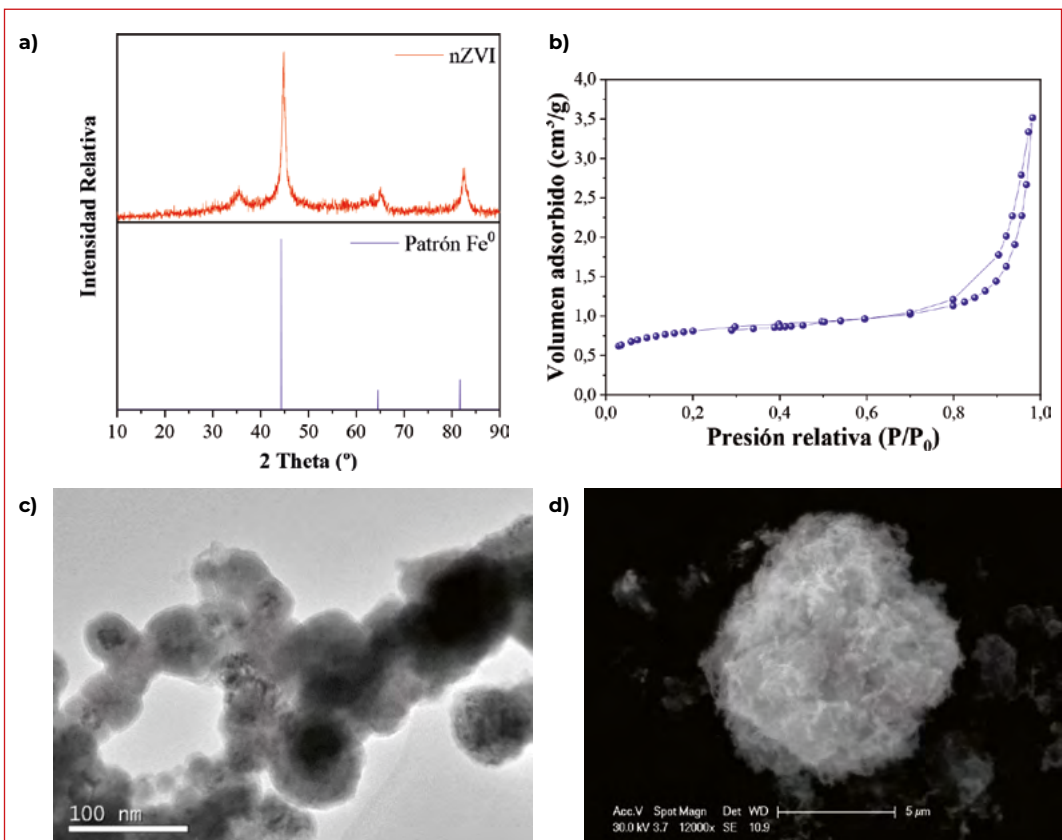
tores como el pH del medio, la combinación con  $\text{TiO}_2$ , la fuente de radiación o la influencia de la adición externa de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el mecanismo de degradación. A su vez, los resultados obtenidos con nZVI fueron comparados con un catalizador comercial ZVI de tamaño micrométrico.

Las reacciones fotocatalíticas se llevaron a cabo en un reactor de 1 L de capacidad. Como fuente de emisión de luz UV se empleó una lámpara de descarga de mercurio de media presión (Heraeus TQ 150) sumergida axialmente en el reactor. Asimismo, se realizaron ensayos en una cámara de simulación solar (Solarbox 1500). Los catalizadores empleados fueron  $\text{TiO}_2$  comercial (P25 Evonik Aeroxide®), hierro metálico comercial micrométrico (Aldrich) y nanopartículas de hierro sintetizadas (nZVI). La cantidad de catalizador empleada en cada reacción fue  $0,25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  y la concentración inicial de atrazina (Chem Service, pureza 98,9%) fue fijada en  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (ppm) para todos los experimentos. La cuantificación de atrazina y de sus derivados se llevó a cabo mediante HPLC empleando un equipo Agilent 1260 Infinity II equipado con una columna de fase reversa Poroshell 120 EC-C18 de  $4,6 \times 100 \text{ mm}$ .

### 3.1. Síntesis y caracterización de nZVI

Como se ha comentado anteriormente, las nanopartículas de nZVI fueron sintetizadas en el laboratorio mediante un método modificado de reducción a partir de una sal de hierro(II) [28]. En la **Figura 1** se muestran algunos resultados de caracterización del material resultante. Analizando el difractograma obtenido mediante la técnica DRX, se pueden apreciar a los ángulos  $2\theta = 44,4^\circ$ ,  $64,5^\circ$  y  $81,6^\circ$  los tres picos característicos del  $\text{Fe}^0$  (JCPDS, No. 01-085-1410). También se detecta un pico ancho menos definido entre  $33$  y  $36^\circ$  relacionado con la presencia de óxidos de hierro, lo que indica que el nZVI sintetizado se encuentra principalmente en estado elemental, con una cierta contribución de óxidos de hierro. La disposición de éstos en torno al núcleo de hierro en forma de estructura "core-shell" [29] se corrobora en la micrografía TEM, donde puede observarse que las nanoesferas de hierro metálico se encuen-

tran unidas por el óxido superficial, representado en la imagen por un tono grisáceo, en forma de ramificaciones. Además, se puede observar el tamaño nanométrico de las partículas, que muestran un tamaño medio aproximado de 50 nm de diámetro. No obstante, mediante microscopía electrónica de barrido se observa que tiene lugar una aglomeración de las nanopartículas dando lugar a formas esféricas de tamaño micrométrico. Finalmente, la isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$  del material es de tipo II con ciclo de histéresis de tipo H3, lo que indica que se trata de un material no poroso cuya única porosidad se debe a cavidades interparticulares. Por otro lado, el valor obtenido de área de superficie específica B. E. T. es de  $37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , dato que concuerda con los indicados previamente por otros autores en la bibliografía [29].

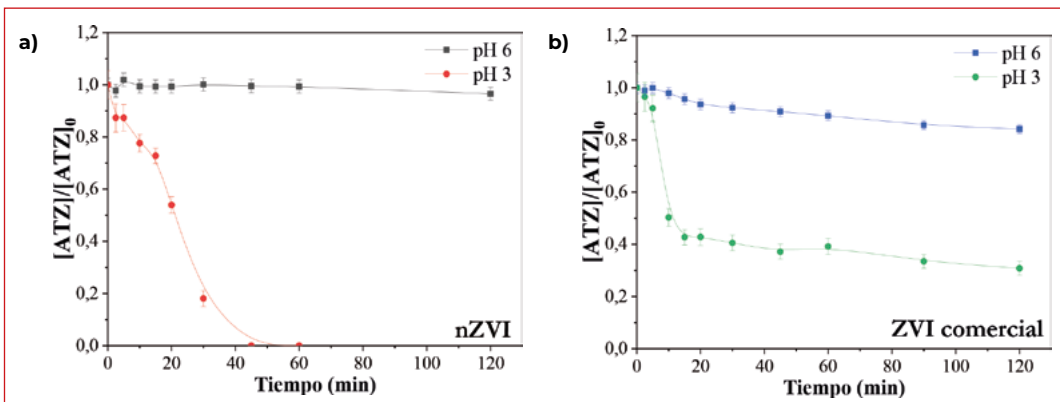


■ **Figura 1.** Caracterización físico-química de nZVI: **a)** Difractograma de Rayos X, **b)** Isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$ , **c)** Micrografía TEM y **d)** Micrografía SEM.

### 3.2. Influencia del pH en el proceso de degradación

Para evaluar la actividad del catalizador en la degradación de atrazina, es necesario conocer la contribución individual de los procesos de fotólisis (ausencia de catalizador) y adsorción (ausencia de radiación). En ambos casos, la concentración de atrazina apenas descendió en el tiempo de experimentación analizado, por lo que ninguno de los dos procesos se considera relevante en el proceso de degradación total.

En la **Figura 2.a** se presenta la variación de concentración de atrazina a lo largo del tiempo de reacción para dos valores de pH del medio, 6, y 3, empleando nZVI con radiación ultravioleta (UVA). Como puede observarse, mientras que en el primer caso no se detecta una actividad apreciable, la velocidad de degradación aumenta significativamente al disminuir el pH inicial a 3, consiguiéndose la completa eliminación del herbicida en 60 min de reacción. Si se comparan estos resultados con los obtenidos al emplear una muestra de hierro comercial micrométrico (**Figura 2.b**) también se aprecia que el proceso es significativamente más rápido a pH ácido, pero con una velocidad de reacción inferior a la obtenida con nZVI, de forma que en el tiempo evaluado no se consigue la completa desaparición del contaminante.



■ **Figura 2.** Efecto del pH en la degradación de atrazina con radiación UVA utilizando a) nZVI y b) ZVI comercial.

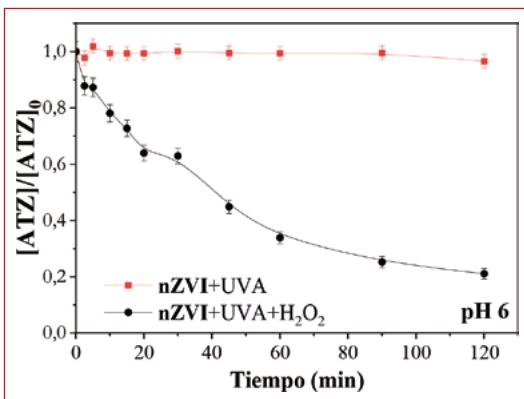
Los resultados mostrados indican una nula o escasa producción de especies oxidantes a pH 6 frente a la obtenida a pH

3. Estas diferencias pueden explicarse considerando que el medio ácido favorece la corrosión de nZVI, lo que aumentaría la generación de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  (reacciones 11 y 12) dando lugar a la formación de radicales  $\text{HO}\cdot$  (reacciones 6 – 9). Con objeto de corroborar experimentalmente este planteamiento se cuantificaron las especies de hierro en disolución ( $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ ) procedentes de la lixiviación de nZVI a lo largo de la reacción, empleando para ello el método ISO 6332:1988. De manera análoga, se analizó también la concentración *in situ* de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a ambos valores de pH, utilizando el método DIN 38 402 H15. Respecto a la lixiviación de hierro, se detectó un incremento de las especies de hierro en disolución, especialmente  $\text{Fe}^{2+}$ , hasta alcanzar valores de  $2,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  para los tiempos finales de la reacción. Por otra parte, se pudo determinar que la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en condiciones de pH cercanas a la neutralidad es prácticamente despreciable (inferior al límite de detección), mientras que a pH ácido la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  alcanza valores cercanos a  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Esta producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  junto con la presencia de especies de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  en disolución explican, por tanto, el incremento del rendimiento de la reacción a pH ácido frente a la escasa actividad presentada por nZVI a valores de pH cercanos a la neutralidad [30].

A partir de esa información, con el objetivo de mejorar rendimiento a valores de pH cercanos a la neutralidad, se planteó

la adición externa de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para evitar la limitación establecida por la generación *in situ* de este compuesto. A modo de ejemplo, en la **Figura 3** se muestran los resultados obtenidos a pH 6 tras la adición de  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Como puede observarse, tiene lugar una mejora sustancial en la eliminación de atrazina en contraste con el sistema nZVI/UVA, corroborándose, además, mediante el consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  medido a lo largo de la reacción. Este resultado indica la posibilidad



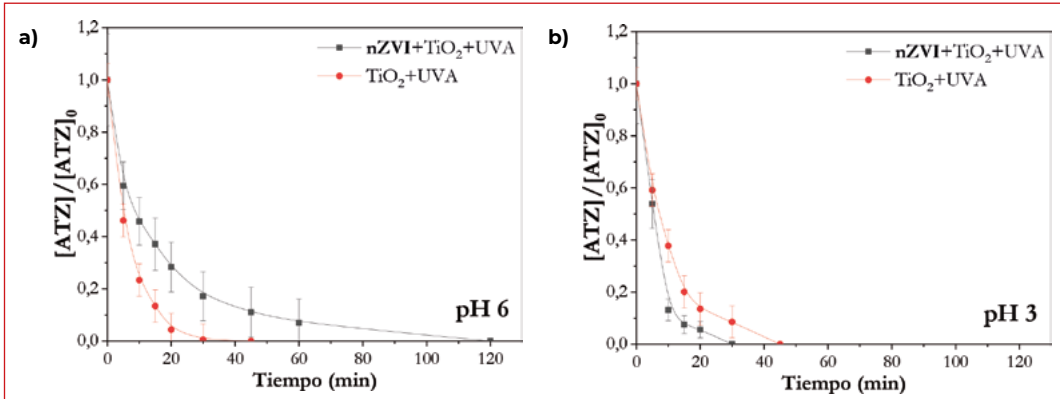
■ **Figura 3.** Eliminación de atrazina mediante irradiación UVA de nZVI a pH 6 y adición inicial de  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

de emplear el material ZVI en el proceso tipo foto Fenton heterogéneo. Entre las ventajas con respecto al proceso Fenton tradicional habría que destacar, de un lado, que no es necesario acidificar el medio y posteriormente neutralizarlo, evitando la generación de lodos y, por otro lado, la posibilidad de separar el catalizador del efluente tratado una vez concluido el proceso, gracias a sus propiedades magnéticas.

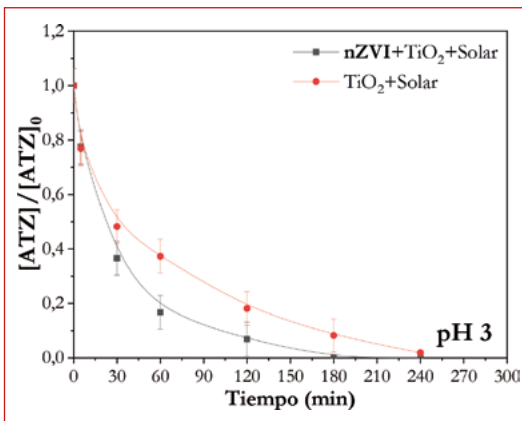
### 3.3. Combinación de nZVI con $\text{TiO}_2$

Otra de las opciones investigadas fue la utilización conjunta de  $\text{TiO}_2$  y nZVI. Al tratarse de materiales que dan lugar a mecanismos de degradación diferentes, se quiso evaluar si la combinación de ambos daba lugar a un incremento de la velocidad de degradación de atrazina respecto a la presentada individualmente por nZVI o  $\text{TiO}_2$ , sin necesidad en este caso de adicionar  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Como puede observarse en los perfiles de concentración frente al tiempo mostrados en la **Figura 4**, la actividad conjunta de ambos materiales a pH 6 es superior a la de nZVI, pero inferior a la individual de  $\text{TiO}_2$ . Frente a la completa degradación de atrazina obtenida tras 50 minutos de irradiación con  $\text{TiO}_2$ , la adición de nZVI supone un aumento del tiempo de reacción necesario para alcanzar la completa eliminación del contaminante hasta 120 minutos. La presencia de nZVI tiene, por tanto, un efecto inhibitorio, que puede explicarse por el apantallamiento generado por las partículas de hierro de la radiación UVA que alcanza el semiconductor para su activación en el proceso fotocatalítico. Por el contrario, a valores de pH ácido sí que se observa un incremento de la velocidad de reacción con respecto a los dos sistemas individuales, consiguiendo la completa eliminación del contaminante en 30 minutos de reacción, lo que supone un incremento de la velocidad en un 50%. Este efecto beneficioso observado puede atribuirse, por un lado, a una captura efectiva de transportadores de carga del semiconductor por parte de las especies de  $\text{Fe}^{2+}$  lixiviadas por la corrosión del hierro metálico y, por otro lado, al aprovechamiento por el nZVI del  $\text{H}_2\text{O}_2$  producido por parte del  $\text{TiO}_2$ , cuya generación se ve incrementada a pH ácido (reacción 5).



■ **Figura 4.** Eliminación fotocatalítica de atrazina utilizando nZVI y TiO<sub>2</sub> P25 con radiación UVA a: **a)** pH = 6 y **b)** pH = 3.



■ **Figura 5.** Eliminación fotocatalítica de atrazina utilizando nZVI y TiO<sub>2</sub> P25 con radiación solar a pH 3.

El mismo efecto beneficioso fue observado al utilizar radiación solar (**Figura 5**). Como se puede comprobar, respecto al sistema basado en TiO<sub>2</sub> la incorporación de nZVI permite reducir el tiempo de reacción necesario para la eliminación de atrazina (25%). Por tanto, la utilización conjunta de ambos materiales puede ser prometedora ya que, aunque el tiempo de reacción es superior al necesario cuando se irradia con luz UVA, el empleo de la radiación solar permitiría eliminar los costes energéticos asociados a la iluminación artificial minimizando, por tanto, los costes asociados al proceso de tratamiento del agua contaminada.

## 4. CONCLUSIONES

En el presente capítulo se ha presentado la posibilidad de utilizar nanopartículas de hierro metálico (nZVI), de forma individual y en combinación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o TiO<sub>2</sub> para alcanzar la eliminación de atrazina en presencia de radiación UVA o solar. Las reacciones implicadas en el mecanismo de degradación me-

dante nZVI están determinadas por la presencia de oxígeno disuelto y por las condiciones de pH del medio, dando lugar a pH ácido a la generación *in situ* de  $H_2O_2$  y especies de Fe(II) y Fe(III), lo que resulta en la degradación del herbicida mediante un proceso tipo foto-Fenton. Este proceso es significativamente más efectivo con nanopartículas de hierro sintetizadas en nuestro laboratorio en comparación con ZVI micrométrico comercial. Por otro lado, se ha evaluado la posibilidad de emplear el nZVI como una alternativa atractiva al proceso Fenton tradicional con sales ferrosas en disolución, presentando ventajas como la viabilidad del proceso de degradación de atrazina a pH neutro, capacidad de recuperación mediante métodos magnéticos, así como su reutilización.

Por último, se ha demostrado que existe un efecto beneficioso al usar de forma conjunta el catalizador comercial  $TiO_2$  P25 y el nZVI cuando el pH del medio es ácido. La generación de  $H_2O_2$  por parte de  $TiO_2$  puede desencadenar reacciones tipo Fenton a partir de la oxidación del nZVI que potencian la generación de especies oxidantes, aumentando de esta forma la velocidad de degradación presentada por los catalizadores individuales. Este efecto se mantiene utilizando radiación solar, por lo que aumenta en gran medida la viabilidad del proceso en condiciones reales.

## 5. REFERENCIAS

1. Stefanakis, A. I. y Becker, J. A. A Review of emerging contaminants in water: classification, sources, and potential risks. *Impact Water Pollut. Hum. Heal. Environ. Sustain.* 2015, 55–80. <https://doi.org/10.4018/978-1-4666-9559-7.ch003>.
2. Parlamento Europeo y del Consejo. Directiva 2013/39/UE Por la que se modifican las Directivas 2000/60/CE y 2008/105/CE en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de La Política de Aguas; 2013. <https://www.boe.es/doue/2013/226/L00001-00017.pdf>
3. Tao, Q. H. y Tang, H. X. Effect of dye compounds on the adsorption of atrazine by natural sediment. *Chemosphere* 2004, 56 (1), 31–38. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.02.029>.
4. Antonopoulou, M.; Kosma, C.; Albanis, T. Y Konstantinou, I. An overview of homogeneous and heterogeneous photocatalysis applications for the removal of pharmaceutical compounds from real or synthetic hospital

wastewaters under lab or pilot scale. *Science of The Total Environment*. 2021, 765, 144163. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144163>

5. Xu, Z. y Meng, X. Size effects of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> on As(V) and As(III) adsorption and As(III) photooxidation. *J. Hazard. Mater.* 2009, 168, 747–752. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.084>.
6. Zhuang, J.; Tian, Q.; Lin, S.; Yang, W.; Chen, L. y Liu, P. Precursor morphology-controlled formation of perovskites CaTiO<sub>3</sub> and their photo-activity for As(III) removal. *Appl. Catal. B Environ.* 2014, 156–157, 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.02.015>.
7. Sudha, D. y Sivakumar, P. Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2015, 112–133. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.08.006>.
8. Hernández-Ramírez, A. y Medina-Ramírez, I. Photocatalytic semiconductors: synthesis, characterization, and environmental applications; *Springer International Publishing*, 2015. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-10999-2>.
9. Zhou, X.; Yang, H.; Wang, C.; Mao, X.; Wang, Y.; Yang, Y. y Liu, G. Visible light induced photocatalytic degradation of rhodamine B on one-dimensional iron oxide particles. *J. Phys. Chem. C*. 2010, 114, 17051–17061. <https://doi.org/10.1021/jp103816e>.
10. Li, S.; Qin, G. W.; Zhang, Y.; Pei, W.; Zuo, L. y Esling, C. Anisotropic growth of iron oxyhydroxide nanorods and their photocatalytic activity. *In Advanced Engineering Materials*. 2010, 12, 1082–1085. <https://doi.org/10.1002/adem.201000081>.
11. Cornell, R. M. y Schwertmann, U. The iron oxides. *Wiley*. 2003. <https://doi.org/10.1002/3527602097>.
12. Gallegos-García, M.; Ramírez-Muñoz, K.; Song, S. Arsenic removal from water by adsorption using iron oxide minerals as adsorbents: a review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. Taylor and Francis Inc.* 2012, 301–315. <https://doi.org/10.1080/08827508.2011.584219>.
13. Shahroodin, N. S. M.; Jaafar, J.; Rahmat, A. R.; Yusof, N.; Dzarfan Othman, M. H. y Rahman, M. A. Superparamagnetic iron oxide as photocatalyst and adsorbent in wastewater treatment – a review. *Micro Nanosyst.* 2019, 12, 4–22. <https://doi.org/10.2174/1876402911666190716155658>.
14. Hitam, C. N. C. y Jalil, A. A. A review on exploration of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalyst towards degradation of dyes and organic contaminants. *Journal of Environmental Management. Academic Press*. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.110050>.
15. López-Muñoz, M.J.; Arencibia, A.; Segura, Y. Ruez, J.M. Removal of As(III) from aqueous solutions through simultaneous photocatalytic oxidation and adsorption by TiO<sub>2</sub> and zero-valent iron. *Catal. Today*. 2017, 280, 149–154. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.043>.
16. Giannakis, S.; Liu, S.; Carratalà, A.; Rtimi, S.; Talebi Amiri, M.; Bensimon, M. y Pulgarin, C. Iron oxide-mediated semiconductor photocatalysis vs. heterogeneous photo-Fenton treatment of viruses in wastewater. Impact of the oxide particle size. *J. Hazard. Mater.* 2017, 339, 223–231. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.037>.



17. Ruales-Lonfat, C.; Barona, J. F.; Sienkiewicz, A.; Bensimon, M.; Vélez-Colmenares, J.; Benítez, N. y Pulgarín, C. Iron oxides semiconductors are efficient for solar water disinfection: A comparison with photo-Fenton processes at neutral pH. *Appl. Catal. B Environ.* 2015, 166–167, 497–508. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.007>.
18. Giannakis, S.; Polo López, M. I.; Spuhler, D.; Sánchez Pérez, J. A.; Fernández Ibáñez, P. y Pulgarín, C. Solar disinfection is an augmentable, in situ-generated photo-Fenton reaction—Part I: A review of the mechanisms and the fundamental aspects of the process. *Appl. Catal. B Environ.* 2016, 199, 199–223. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.009>.
19. Belattar, S.; Debbache, N.; Ghoul, I.; Sehili, T.; Abdessemed, A. Photodegradation of phenol red in the presence of oxyhydroxide of Fe(III) (Goethite) under artificial and a natural light. *Water Environ. J.* 2018, 32, 358–365. <https://doi.org/10.1111/wej.12333>.
20. Majidnia, Z. y Idris, A. Combination of maghemite and titanium oxide nanoparticles in polyvinyl alcohol-alginate encapsulated beads for cadmium ions removal. *Korean J. Chem. Eng.* 2015, 32, 1094–1100. <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0333-7>.
21. Ling, R.; Chen, J. P.; Shao, J. y Reinhard, M. Degradation of organic compounds during the corrosion of ZVI by hydrogen peroxide at neutral pH: kinetics, mechanisms and effect of corrosion promoting and inhibiting ions. *Water Res.* 2018, 134, 44–53. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.065>.
22. Liu, A.; Liu, J.; Zhang, W. xian. Transformation and composition evolution of nanoscale zero valent iron (nZVI) synthesized by borohydride reduction in static water. *Chemosphere.* 2015, 119, 1068–1074. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.026>.
23. Bai, Z.; Xiao, K.; Dong, P.; Dong, C.; Wei, D.; Li, X. Effect of iron ion diffusion on the corrosion behavior of carbon steels in soil environment. *RSC Adv.* 2018, 8, 40544–40553. <https://doi.org/10.1039/C8RA08032A>.
24. He, J.; Yang, X.; Men, B. y Wang, D. Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: a review. *J. Environ. Sci. (China)* 2016, 39, 97–109. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.12.003>.
25. Cervellati, R.; Höner, K.; Furrow, S. D.; Neddens, C. y Costa, S. The Briggs-Rauscher reaction as a test to measure the activity of antioxidants. *Helvetica Chimica Acta.* 2001, 84, 3533–3547. [https://doi.org/10.1002/1522-2675\(20011219\)84:12%3C3533::AID-HLCA3533%3E3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/1522-2675(20011219)84:12%3C3533::AID-HLCA3533%3E3.0.CO;2-Y).
26. Kecić, V.; Kerkez, Đ.; Prica, M.; Lužanin, O.; Bečelić-Tomin, M.; Pilipović, D. T. y Dalmacija, B. Optimization of azo printing dye removal with oak leaves-nZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system using statistically designed experiment. *J. Clean. Prod.* 2018, 202, 65–80. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.117>.
27. Santhosh, C.; Velmurugan, V.; Jacob, G.; Jeong, S. K.; Grace, A. N. y Bhatnagar, A. role of nanomaterials in water treatment applications: a review. *Chemical Engineering Journal.* 15, 2016, 1116–1137. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.053>.
28. Ponder, S. M.; Darab, J. G. y Mallouk, T. E. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent Iron. *Environ. Sc & Tc.* 2000, 34, 2564–2569. <https://doi.org/10.1021/es9911420>.
29. Xi, Y.; Mallavarapu, M. y Naidu, R. Reduction and adsorption of Pb<sup>2+</sup> in aqueous solution by nano-zero-valent iron - A SEM, TEM and XPS study.

*Mater. Res. Bull.* 2010, 45, 1361–1367. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.06.046>.

- 30.** Clarizia, L. Russo, D.; Di Somma, I.; Marotta, R. y Andreozzi, R. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A Review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017, 358–371. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.011>.

# EFECTOS SINÉRGICOS Y ANTAGÓNICOS EN LA DESINFECCIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE AGUA CON $\text{TiO}_2$ SOPORTADO SOBRE CARBÓN ACTIVO COMO ELECTRODO BIPOLAR EN UN REACTOR FOTOELECTROQUÍMICO 3D

## 1. INTRODUCCIÓN

Las tecnologías electroquímicas han permitido grandes avances en los procesos de desinfección del agua, debido a su alta eficiencia, respeto por el medio ambiente y versatilidad. En este tipo de procesos se produce la eliminación de microorganismos patógenos presentes en el agua mediante el empleo de electrodos adecuados, entre los que circula una determinada corriente eléctrica. Esto da lugar a la formación de especies oxidantes en el ánodo tales como radicales hidroxilo, peróxido de hidrógeno o cloro en una concentración que es función de la densidad de corriente aplicada. Por ejemplo, cuando el agua contiene cloruros, se forman especies reactivas de cloro ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HOCl}$ ;  $\text{ClO}^-$ ) que son los agentes activos que permiten conseguir tanto la degradación de compuestos orgánicos como la inactivación de microorganismos patógenos [1]. Sin embargo, este

## ÍNDICE

### 1. INTRODUCCIÓN

### 2. MATERIALES Y MÉTODOS

- 2.1 Preparación del CA-P25
- 2.2 Caracterización del CA-P25
- 2.3 Reactor fotoelectroquímico tridimensional
- 2.4 Experimento de desinfección
- 2.5 Cuantificación de la generación de cloro
- 2.6 Cuantificación de la generación de radicales hidroxilo

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- 3.1 Caracterización del CA-P25
- 3.2 Desinfección fotocatalítica
- 3.3 Desinfección electroquímica
- 3.4 Desinfección fotoelectroquímica

### 4. CONCLUSIONES

### 5. REFERENCIAS

## AUTORES

Sandra Mesones Bernal  
Esperanza Mena Ramírez  
Cristina Adán Delgado  
María José López Muñoz  
Javier Marugán Aguado

Grupo de Ingeniería Química y Ambiental (GIQA).

UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS,  
MÓSTOLES, MADRID (ESPAÑA).

tipo de procesos presenta algunas desventajas como la corta vida del material del electrodo, la baja eficiencia de la corriente y algunos inconvenientes intrínsecos como la limitación de la transferencia de masa. Algunos investigadores han propuesto el uso de procesos electroquímicos tridimensionales como solución a estos inconvenientes [2]. En estos procesos, además de los dos electrodos (de trabajo y contraelectrodo) similares a los utilizados en los procesos de tratamiento electroquímico convencionales, se emplea un tercer electrodo de partículas colocado entre ellos. A un voltaje apropiado, estas partículas se polarizan para formar una gran cantidad de microelectrodos cargados, en los que un lado actúa como ánodo y el opuesto como cátodo, de forma que esta polarización aumenta el rendimiento respecto a los sistemas electroquímicos convencionales [3]. En esta línea, el carbón activo es uno de los materiales más utilizados como electrodo de partículas [4], ya que debido a su gran superficie específica puede proporcionar una alta eficiencia de eliminación.

Otro inconveniente de los procesos electroquímicos es que requieren agua con alta conductividad eléctrica para permitir la movilidad de cargas en el electrolito. Por este motivo, resulta interesante la evaluación de su potencial aplicación en el tratamiento de aguas con alto contenido en sal, como las de piscifactorías. En los últimos años, ha habido un crecimiento global de las industrias de la acuicultura provocando un efecto negativo en el medio ambiente. Las aguas residuales de las industrias de la acuicultura contienen grandes cantidades de alimentos no consumidos y heces. Este enriquecimiento orgánico puede conducir a una mayor presencia de microorganismos patógenos, provocando un problema de contaminación de aguas superficiales con su descarga y enfermedades en los peces. Por tanto, es necesaria una mejora en el tratamiento de estas aguas para su reutilización en los tanques o su vertido al medio ambiente. El sistema 3D de electrodos de partículas ha sido ampliamente investigado para tratamientos de contaminantes orgánicos e inorgánicos en aguas residuales, incluidas algunas aguas residuales industriales pero, hasta la fecha, no hay estudios sobre su aplicación en la desinfección del agua con microorganismos patógenos.

Por otro lado, los procesos fotocatalíticos y fotoelectrocatalíticos han mostrado una gran versatilidad para su aplicación en procesos de desinfección de agua debido a la generación de especies reactivas de oxígeno, que son altamente reactivas y no selectivas. El dióxido de titanio es el fotocatalizador más utilizado en este tipo de procesos, debido a su alta eficiencia para generar radicales hidroxilo cuando se irradia con luz UV, y por sus propiedades ecológicas y bajo coste. Los estudios fotocatalíticos y fotoelectrocatalíticos se suelen realizar con  $\text{TiO}_2$  en suspensión. Sin embargo, el uso de  $\text{TiO}_2$  en suspensión implica la necesidad de una etapa de recuperación del fotocatalizador del agua tratada antes de su descarga o reutilización. Una forma adecuada de evitar el proceso de recuperación posterior es inmovilizar el  $\text{TiO}_2$  sobre un material de soporte. No obstante, su inmovilización reduce la superficie del fotocatalizador disponible e introduce limitaciones de transferencia de masa, provocando una pérdida de actividad fotocatalítica [5]. Estos inconvenientes se pueden contrarrestar parcialmente mediante el uso de materiales adsorbentes como el carbón activo como soporte del  $\text{TiO}_2$ . La alta capacidad de adsorción del carbón activo puede conducir a una mayor concentración de contaminantes alrededor de los centros activos de  $\text{TiO}_2$  [6], generando un efecto sinérgico sobre la degradación fotocatalítica de los mismos [7]. En el proceso fotoelectrocatalítico, los electrodos basados en  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  se utilizan como fotoánodos. La combinación de fotocatalisis con electrocatalisis aumenta la formación de radicales hidroxilo que separan físicamente las cargas fotogeneradas en el ánodo y el cátodo. Algunos de estos electrodos también son capaces de formar especies de cloro con electrolitos de  $\text{NaCl}$  [8], y se han utilizado tanto en la degradación de compuestos orgánicos como en la inactivación de microorganismos [8].

En este trabajo se ha estudiado por primera vez la aplicación de procesos fotoelectrocatalíticos tridimensionales con electrodos bipolares a la inactivación de microorganismos. Se ha evaluado la aplicación de procesos avanzados de oxidación activados fotoquímicamente como una forma de incrementar la eficiencia de un nuevo reactor electroquímico tridimensional. El reactor fotoelectrocatalítico 3D ha sido diseñado para incorporar una fuente de radiación que activa el tercer electrodo bipolar

constituido por  $\text{TiO}_2$  soportado sobre carbón activo granular (CA-P25). Se ha realizado un estudio exhaustivo de los diferentes fenómenos individuales potencialmente implicados en el proceso y se ha discutido la existencia de efectos sinérgicos o antagonísticos de las diferentes combinaciones con respecto al paso de la corriente eléctrica y la iluminación con UV-A a través de su impacto en la eficiencia de la inactivación fotocatalítica de bacterias.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Preparación del CA-P25

Se depositó  $\text{TiO}_2$  comercial (P25, Aeroxide®  $\text{TiO}_2$ , Evonik Industries) sobre la superficie de carbón activo granular (CA, Scharlab) mediante un método de impregnación a alta temperatura [6,9]. Inicialmente, se lavó el CA con agua ultrapura, se calentó a 100 °C con agitación constante durante una hora y se secó en un horno a 105 °C. Después, se agitó una suspensión de  $\text{TiO}_2$  en agua ultrapura y se calentó a 70 °C. Cuando se alcanzó la temperatura, se añadió el CA en una proporción de 0,05 g de  $\text{TiO}_2$  por gramo de CA, y la suspensión se agitó continuamente durante una hora a 70 °C. La mezcla se sedimentó durante 15 min a temperatura ambiente y luego se decantó el sobrenadante. Las partículas de CA-P25 se secaron en un horno a 105 °C durante 12 h. Finalmente, se lavó el CA-P25 tres veces con agua ultrapura para eliminar el  $\text{TiO}_2$  no fijado al soporte y se secó en un horno a 105 °C.

### 2.2. Caracterización del CA-P25

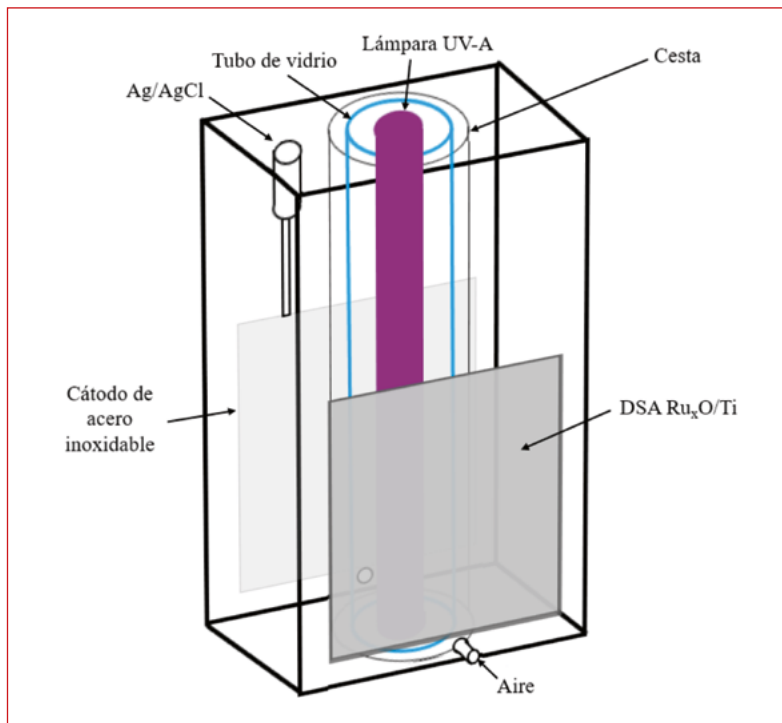
El área superficial específica BET y el volumen de poro de los materiales se determinaron mediante adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K en un equipo TriStar 3000. La cantidad de  $\text{TiO}_2$  depositada en el CA después de la impregnación fue cuantificada por ICP-AES usando un equipo Varian 720-ES. La morfología del CA y el compuesto CA-P25 se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) en un microscopio electrónico de ba-

Efectos sinérgicos y antagonicos en la desinfección fotoelectrocatalítica de agua con  $\text{TiO}_2$  soportado sobre carbón activo como electrodo bipolar en un reactor fotoelectroquímico 3D

ruido de sobremesa Hitachi TM1000. Los valores del potencial zeta se determinaron utilizando un analizador de tamaño de partícula y potencial zeta NanoPlus.

### 2.3. Reactor fotoelectroquímico tridimensional

El reactor fotoelectroquímico 3D (**Figura 1**), de 6,5 cm x 11 cm x 22 cm de tamaño, integra dos electrodos de 10 cm x 10 cm colocados verticalmente y paralelos entre sí.



■ **Figura 1.** Representación esquemática del reactor fotoelectrocatalítico 3D.

El ánodo es un ánodo dimensionalmente estable (DSA) de  $\text{Ru}_x\text{O}/\text{Ti}$  y el cátodo es una hoja de acero inoxidable. En el centro del reactor, entre los electrodos, hay una cesta (5 cm de diámetro) que contiene el CA-P25. En el centro de la cesta, hay un tubo de vidrio (3 cm de diámetro) donde se ubica la lámpara UV-A (Philips TL 6 W,  $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$ ). La corriente eléctrica se aplica usando un potencióstato Eco-Chemie  $\mu\text{Autolab}$  Tipo III

como fuente de energía usando una configuración de 3 electrodos con Ag/AgCl como electrodo de referencia. La solución se mantiene en agitación introduciendo un flujo de aire constante de  $0,1 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$  en la parte inferior del reactor.

## 2.4. Ensayos de desinfección

Los estudios de desinfección se realizaron con agua sintética similar al agua de mar de piscifactoría (AMPS), preparada a partir de agua ultrapura con la siguiente composición:  $\text{CaCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$   $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$   $28 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , urea  $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , peptona  $270 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{MgSO}_4$   $3,45 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  y  $\text{NaCl}$   $35 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , con un pH final de 6,2. Se seleccionó como microorganismo modelo la cepa *Escherichia coli* K12 (CECT 4624, correspondiente a ATCC 23631), inoculada con una concentración inicial de  $10^3 \text{ UFC}\cdot\text{mL}^{-1}$ . Los experimentos se realizaron en modo discontinuo, tomando muestras a intervalos de tiempo para seguir la evolución de la concentración de bacterias *E. coli* viables en el agua. La dosis de CA y CA-P25 fue de  $0,1 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ . La iluminación UV-A, calculada mediante actinometría de ferrioxalato, fue  $3,60\cdot 10^{-6} \text{ E}\cdot\text{s}^{-1}$ . Se aplicaron diferentes valores de densidad de corriente en modo galvanostático, registrando la evolución del voltaje durante el experimento. El análisis de la muestra se realizó cuantificando las bacterias viables mediante un procedimiento de dilución en serie estándar. Cada dilución se sembró en placas de agar nutritivo LB (agar LB Miller, Scharlab) y se incubó a  $37^\circ\text{C}$  durante 24 h.

## 2.5. Cuantificación de la generación de cloro

La formación de cloro se cuantificó mediante el método colorimétrico de dietil-p-fenilendiamina (DPD). El DPD reacciona con el cloro residual, coloreándolo de un tono rosado, indicativo de la presencia de cloro. El equipo utilizado fue un fotómetro portátil de pH y cloro total y libre de Hanna Instruments. Después de la calibración del aparato, se midió el cloro libre tras la adición de DPD a la muestra. Para el cloro total, se siguió el mismo procedimiento, pero la medición se realizó 2 min después. El cloro combinado se estimó por la diferencia entre el cloro total y el libre.



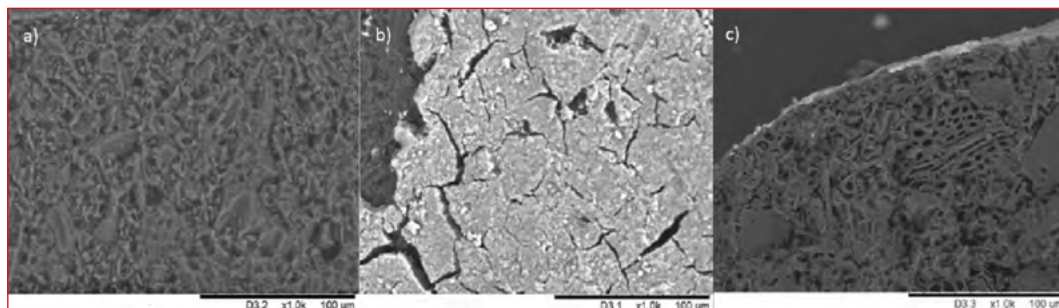
## 2.6. Cuantificación de la generación de radicales hidroxilo

La formación de radicales hidroxilo se cuantificó mediante la formación selectiva de formaldehído en presencia de un exceso de metanol 0,1 M. La evolución del formaldehído se siguió mediante el método colorimétrico de Nash [10]. La absorbancia se midió con un espectrofotómetro Biochrom Libra S22 con una trayectoria óptica de 1 cm.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Caracterización del CA-P25

Las imágenes SEM del compuesto CA y CA-P25 se muestran en la **Figura 2**. Las partículas del CA tienen un tamaño medio de 1,5 mm de longitud x 0,5 mm de diámetro. Se puede observar que el CA tiene una superficie irregular con poros heterogéneos. Cuando se deposita  $\text{TiO}_2$  (blanco), la mayoría de las partículas se inmovilizan en la superficie externa de las partículas de CA (negro). Esta distribución no homogénea del  $\text{TiO}_2$  está destinada a optimizar la transferencia de masa y los fenómenos de transferencia de radiación para los procesos electrolíticos y fotocatalíticos. La deposición en la superficie externa maximiza el acceso de los fotones UV-A a la fase semiconductora del  $\text{TiO}_2$  y el contacto con la fase electrolítica en la que se dispersan las bacterias. Debido a la insignificante transmitancia del carbón activo en el rango espectral UV-A, no se espera que los fotones accedan a la estructura porosa interna de las partículas de CA, por lo que no es deseable la incorporación de  $\text{TiO}_2$  en el interior.



■ **Figura 2.** Micrografías electrónicas de barrido de a) CA, b) CA-P25 y c) transversal del CA-P25.

Los valores del área superficial específica BET y el volumen de poros del compuesto CA y CA-P25, medidos por adsorción de nitrógeno a 77 K, se resumen en la **Tabla 1**. Se puede observar que la incorporación de  $\text{TiO}_2$  conduce a una reducción en el área superficial específica, mientras que el volumen de poros permanece inalterado. Esto confirma que la deposición de  $\text{TiO}_2$  tiene lugar en la superficie externa del CA sin bloquear los poros.

Los resultados del análisis elemental por ICP-AES muestran el contenido de titanio y  $\text{TiO}_2$  equivalente depositados en el compuesto CA-P25 (**Tabla 1**). Se puede observar que el % en peso de  $\text{TiO}_2$  se corresponde con la reducción del área superficial específica en el material compuesto. También se midió el potencial zeta de las suspensiones de partículas de CA y CA-P25 para comprender la posible interacción superficial de los materiales con la bacteria *E. coli* [11]. En los resultados obtenidos a un pH de 7,80, que es el valor de las pruebas de desinfección, se puede observar que el compuesto CA-P25 tiene un potencial zeta menos negativo que el CA, lo que significa una mejora en la potencial atracción electrostática con la membrana cargada negativamente de las células bacterianas de *E. coli*.

**Tabla 1.** Propiedades de CA y CA- $\text{TiO}_2$

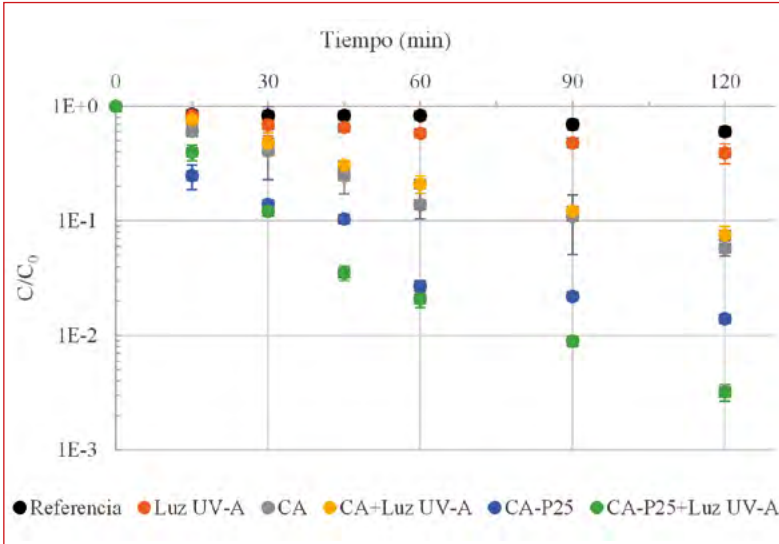
	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Volumen de poro ( $\text{mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Contenido de Ti ( $\text{g}_{\text{Ti}} \cdot \text{g}_{\text{CA}}^{-1}$ )	Contenido de $\text{TiO}_2$ ( $\text{g}_{\text{TiO}_2} \cdot \text{g}_{\text{CA}}^{-1}$ )	Potencial zeta a pH = 7.80 (mV)
CA	1300 ± 45	632 ± 19	-	-	-41,90 ± 1,24
CA-P25	1160 ± 40	632 ± 30	0,009 ± 0,001	0,015 ± 0,002	-29,23 ± 2,98

### 3.2. Desinfección fotocatalítica

Se estudió la eliminación de *E. coli* (**Figura 3**), usando luz UV-A y CA por separado y su combinación con  $\text{TiO}_2$ . También se realizó un experimento de referencia, sin luz UV,  $\text{TiO}_2$ , CA ni densidad de corriente.

Para un análisis cuantitativo de los resultados, se han ajustado los perfiles de inactivación de *E. coli* a un modelo cinético basado en un mecanismo de desinfección de eventos en serie

Efectos sinérgicos y antagónicos en la desinfección fotoelectrocatalítica de agua con  $\text{TiO}_2$  soportado sobre carbón activo como electrodo bipolar en un reactor fotoelectroquímico 3D



■ **Figura 3.** Eliminación de *E. coli* con luz UV-A, CA, CA + luz UV-A, CA-P25 y CA-P25 + luz UV-A en AMPS.

[12]. La estimación de las constantes cinéticas de inactivación bacteriana posibilita el cálculo de un factor de sinergia para la combinación de dos procesos (Ec. 1). Un valor del factor de sinergia correspondiente a 1,0 significa que la combinación de dos procesos diferentes conduce exactamente a la suma de los resultados individuales. Los valores superiores a 1,0 indican un efecto sinérgico en el que la combinación mejora la eficiencia del proceso, conduciendo a mejores resultados que la suma directa de los procesos independientes. Por el contrario, valores del factor de sinergia inferiores a 1,0 son indicativos de efectos antagónicos en los que la combinación de dos procesos da como resultado un efecto neto peor que su adición directa.

$$\text{Sinergia}_{A+B} = \frac{k_{A+B}}{k_A + k_B} \quad (1)$$

Los parámetros cinéticos (constante de velocidad) y los valores del factor de sinergia calculados en el estudio se presentan en la **Tabla 2**. Se puede observar que el uso de luz UV-A causa poco daño a las bacterias, mostrando una inactivación apenas superior a la del experimento de referencia, debido a que

la radiación UV-A es menos eficiente que la radiación UV-C en la inhibición de la replicación normal del ADN [13]. Por otro lado, cuando se utiliza CA se observa una disminución de un orden de magnitud después de 120 min, lo que corresponde a una eliminación del 90% de bacterias en el agua tratada. Considerando que la superficie bacteriana está cargada negativamente, con un potencial zeta de aproximadamente -52,12 mV [14] no muy diferente del valor del CA de -41,90 mV, la interacción electrostática con la superficie del CA probablemente esté mediada por la formación de una doble capa eléctrica, con una capa intermedia de cationes del electrolito. Cuando el CA se combina con la luz UV-A, no se observa una mejora significativa, porque el CA que rodea la lámpara suprime la iluminación del agua y, por lo tanto, la inactivación foto-lítica de las bacterias. Por el contrario, la incorporación de TiO<sub>2</sub> hace que el CA-P25 sea mucho más eficiente en la eliminación de bacterias que el CA. Cuando se deposita TiO<sub>2</sub> en el CA, el potencial zeta del material compuesto cambia a -29,23 mV,

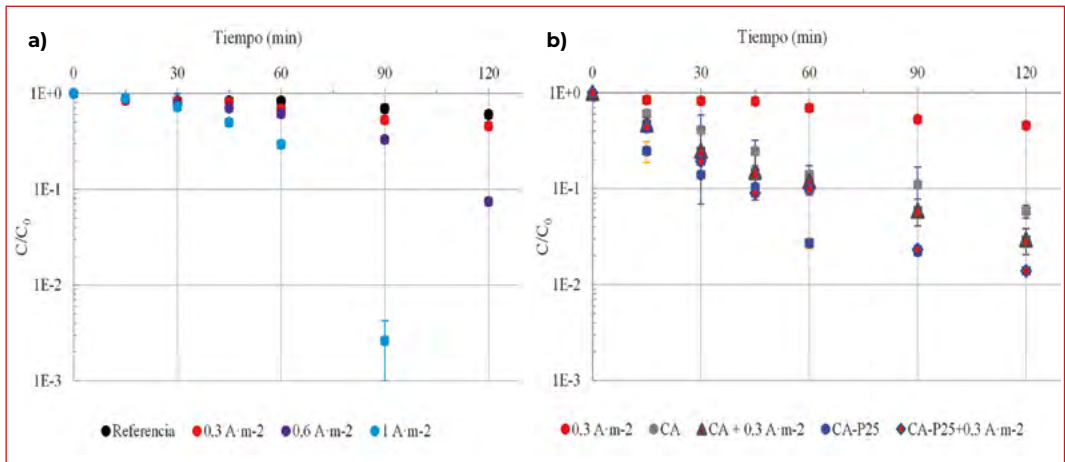
**Tabla 2.** Valores de las constantes cinéticas de inactivación de *E. coli*, factor de sinergia, potencial medido, energía eléctrica calculada por orden y constantes de formación de radicales HO· para los diferentes experimentos.

	k (min <sup>-1</sup> )	Sinergia	Potencial (V)	E <sub>EO</sub> (Wh · m <sup>-3</sup> )	K <sub>OH</sub> (µM·min <sup>-1</sup> )
<b>Referencia</b>	0,024 ± 0,003	-	-	-	-
<b>Luz UV-A</b>	0,035 ± 0,005	-	-	12000	-
<b>CA</b>	0,081 ± 0,011	-	-	-	-
<b>CA + Luz UV-A</b>	0,072 ± 0,010	0,62 ± 0,09	-	5800	-
<b>CA-P25</b>	0,136 ± 0,019	-	-	-	-
<b>CA-P25 + Luz UV-A</b>	0,179 ± 0,025	1,04 ± 0,14	-	2300	0,460 ± 0,023
<b>0,3 A·m<sup>-2</sup></b>	0,030 ± 0,004	-	2,04 ± 0,03	14	0,064 ± 0,004
<b>0,6 A·m<sup>-2</sup></b>	0,056 ± 0,008	-	2,21 ± 0,01	17	0,121 ± 0,003
<b>1,0 A·m<sup>-2</sup></b>	0,237 ± 0,033	-	2,33 ± 0,01	7	0,146 ± 0,010
<b>CA + 0,3 A·m<sup>-2</sup></b>	0,101 ± 0,014	0,91 ± 0,13	1,76 ± 0,04	4	0,032 ± 0,003
<b>CA-P25 + 0,3 A·m<sup>-2</sup></b>	0,126 ± 0,017	0,76 ± 0,10	1,95 ± 0,02	3	-
<b>CA-P25 + luz UV-A + 0,3 A·m<sup>-2</sup></b>	0,061 ± 0,008	0,29 ± 0,04	1,93 ± 0,01	6900	0,722 ± 0,017
<b>CA-P25 + luz UV-A + 0,6 A·m<sup>-2</sup></b>	0,099 ± 0,014	0,42 ± 0,06	2,10 ± 0,01	4200	0,800 ± 0,007
<b>CA-P25 + luz UV-A + 1,0 A·m<sup>-2</sup></b>	0,187 ± 0,026	0,45 ± 0,06	2,21 ± 0,01	2200	0,867 ± 0,012

significativamente diferente del valor de  $-52,12$  mV para *E. coli*, lo que facilita la interacción electrostática de las bacterias con la superficie del material. Finalmente, la aplicación de luz UV-A al compuesto CA-P25 conduce a la mejor eficiencia de desinfección (más del 99% en 120 min). Considerando que el efecto de la iluminación directa del agua puede ser descartado por los resultados anteriores, estos resultados indican la naturaleza fotocatalítica de esta mejora. La fotogeneración de especies reactivas de oxígeno, como los radicales hidroxilo ( $\text{HO}\cdot$ ) y superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), que son altamente tóxicos para los microorganismos, son los responsables de esta mayor velocidad de desinfección [13]. Se puede concluir que el proceso fotocatalítico mejora sinérgicamente el proceso porque, aunque el factor de sinergia es solo ligeramente superior a 1,0, debe considerarse que la fotólisis directa del UV-A puede despreciarse por completo.

### 3.3. Desinfección electroquímica

En primer lugar, se estudió la desinfección electroquímica aplicando diferentes densidades de corriente al reactor fotoelectroquímico en la oscuridad sin la presencia de CA o CA-P25 (Figura 4a).



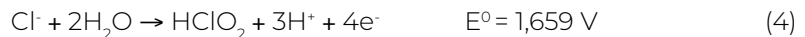
■ **Figura 4.** Eliminación de *E. coli* en AMPS por a) electrólisis con diferentes densidades de corriente y b) electrólisis con electrodos bipolares CA y CA-P25.

La **Figura 4a** muestra el efecto drástico que tiene el aumento de la intensidad de la corriente eléctrica sobre la velocidad de inactivación bacteriana. Los valores de las constantes cinéticas mostrados en la **Tabla 2** confirman que la inactivación se mejora más de 3 veces para 0,6 A·m<sup>-2</sup> y hasta 10 veces para 1 A·m<sup>-2</sup>.

En el proceso de electrodesinfección pueden ocurrir dos mecanismos, el ataque directo a las bacterias en la superficie del electrodo, y el ataque indirecto mediado por la formación de especies desinfectantes. Cuando se lleva a cabo la desinfección electroquímica de agua que contiene grandes cantidades de NaCl, sus efectos se basan principalmente en la producción de hipoclorito y/o ácido hipocloroso [15]. Las especies de cloro formadas por electrocatálisis se pueden determinar con los valores de voltaje obtenidos en cada prueba (**Tabla 2**). Según Chernaout *et al.* [16], la formación electroquímica de dióxido de cloro a partir del cloruro y el clorito contenidos en una solución acuosa puede ocurrir a través de las siguientes reacciones:



Por tanto, puesto que los voltajes alcanzados en todos los experimentos fueron mayores a estos dos valores, es esperable la formación de dióxido de cloro en todos los experimentos estudiados. No obstante, también hay que considerar otras reacciones consecutivas o paralelas que producen diversos subproductos inorgánicos como ácido cloroso, ácido hipocloroso y cloro (4-6):



Al comparar los valores de potencial redox de las reacciones anteriores con los voltajes registrados se espera la formación de estos productos para los experimentos con todas las densidades de corriente probadas. Para confirmar esta hipótesis, se midió la formación de cloro durante los procesos electrolíticos con el electrolito NaCl y con el AMPS (**Tabla 3**). A densidades de corriente de 0,3 A·m<sup>-2</sup> prácticamente no hubo formación de cloro mientras que a

Efectos sinérgicos y antagonísticos en la desinfección fotoelectrocatalítica de agua con  $\text{TiO}_2$  soportado sobre carbón activo como electrodo bipolar en un reactor fotoelectroquímico 3D

$1 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  se alcanzaron valores de hasta  $9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  a los 120 min. Una diferencia importante entre ambos electrolitos es que, mientras que en el NaCl las especies predominantes son el cloro libre, en el AMPS casi todo el cloro total está en forma de cloro combinado.

Debido a esto, cuando aumenta la densidad de corriente se observa una mayor velocidad de desinfección, logrando la inactivación de más del 99% de las bacterias a los 90 min con  $1 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ .

**Tabla 3.** Cloro total generado durante los experimentos electrolíticos en electrolito de NaCl 0,1 M y AMPS a los 120 min

	Cloro total ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )		
	$0,3 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$	$0,6 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$	$1 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$
<b>NaCl</b>	$0,12 \pm 0,02$	$1,96 \pm 0,06$	$9,05 \pm 0,39$
<b>AMPS</b>	$0,13 \pm 0,02$	$1,91 \pm 0,06$	$5,16 \pm 0,39$

La eficiencia relativa de cada reacción se puede comparar calculando la energía requerida para lograr una reducción de 1 log en la concentración de bacterias *E. coli* viables. La energía eléctrica por lote ( $E_{\text{EO}}$ ) se define como el consumo de energía eléctrica (Wh) necesario para reducir la concentración de un contaminante en un orden de magnitud en  $1 \text{ m}^3$  de agua contaminada [17], y se calcula según la ecuación 7, donde  $P$  es la potencia nominal (W),  $t$  el tiempo (h) y  $V$  el volumen ( $\text{m}^3$ ) tratado. La **Tabla 2** indica los valores de  $E_{\text{EO}}$  estimados para los procesos estudiados, donde  $P$  se calcula a partir de la intensidad eléctrica y la tensión registrada y  $t$  a partir del valor de la constante cinética. La eficiencia más alta ( $E_{\text{EO}}$  más baja) se observa para  $1 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ , aumentando significativamente cuando la densidad de corriente disminuye. Eso significa que con un pequeño aumento en la densidad de corriente, el tiempo necesario para la inactivación de *E. coli* disminuye, aumentando la eficiencia energética.

$$E_{\text{EO}} = \frac{P \cdot t}{V} \quad (7)$$

Se estudió el efecto de la presencia de un electrodo tridimensional colocando CA o CA-P25 entre los electrodos en el reactor

electroquímico 3D (**Figura 4b**). La incorporación de CA aumenta la velocidad de desinfección con un factor de sinergia cercano a 1. La mayor eficiencia energética se debe principalmente a que la mayoría de *E. coli* se eliminan por adsorción con CA, que no consume energía. En el caso de CA-P25 como electrodo tridimensional, la inactivación es mayor que con el CA pero muy próxima a la observada en la inactivación con el proceso no electroquímico CA-P25, con un factor de sinergia calculado de 0,76, lo que indica una contribución insignificante del proceso electroquímico en el sistema combinado.

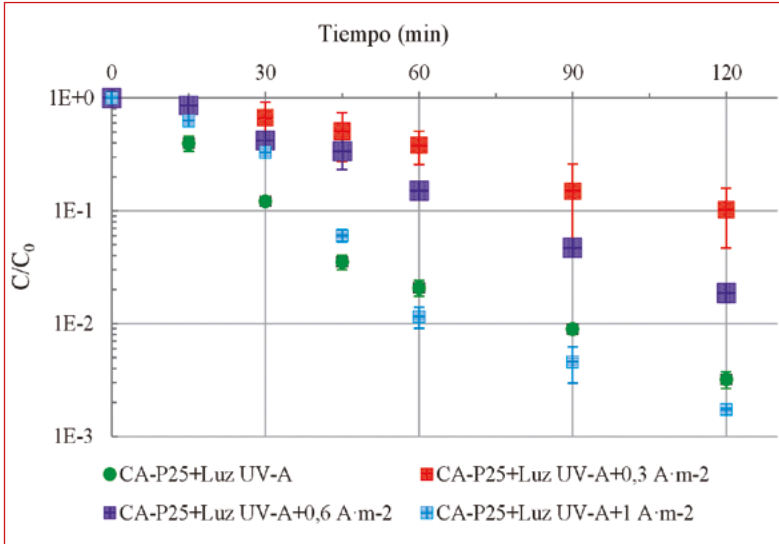
### 3.4. Desinfección fotoelectroquímica

Finalmente, se estudió la combinación de procesos foto y electroquímicos (desinfección fotoelectroquímica) utilizando CA-P25 como electrodo 3D bajo iluminación con luz UV-A (**Figura 5**).

La combinación de los procesos fotocatalítico y electroquímico no condujo a una mejora en la inactivación de *E. coli*. De hecho, para densidades de corriente de 0,3 y 0,6  $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ , las velocidades de desinfección son mucho más bajas que con el proceso fotocatalítico puro (CA-P25 +UV-A). Para 1  $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$  la constante cinética fue mayor, pero el factor de sinergia en todos los experimentos indica la existencia de un efecto antagonístico entre ambos procesos. Este antagonismo entre fotocatalisis y electrocatalisis también ha sido descrito por Silva *et al.* [18] en la degradación de amoxicilina y ampicilina, atribuyéndose a una formación excesiva de radicales que pueden recombinarse formando oxidantes menos potentes y más estables, o pueden descomponerse en oxígeno. En nuestro estudio, los resultados sugieren que la generación simultánea de especies reactivas de cloro por el proceso electroquímico y especies reactivas de oxígeno por el proceso fotocatalítico conduce a una aniquilación mutua que reduce significativamente la velocidad de inactivación bacteriana. Por otro lado, se observó que cuando se incorpora CA en los sistemas la concentración de cloro, incluso con densidades de corriente de 1  $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ , era despreciable. Este hecho es indicativo de que el cloro formado también podría ser eliminado por el material de carbono.



Efectos sinérgicos y antagonísticos en la desinfección fotoelectrocatalítica de agua con  $\text{TiO}_2$  soportado sobre carbón activo como electrodo bipolar en un reactor fotoelectroquímico 3D



■ **Figura 5.** Desinfección fotoelectrocatalítica de *E. coli* con CA-P25 bajo luz UV-A combinada con diferentes densidades de corriente en AMPs.

Para explicar los aspectos del mecanismo de actuación de las especies oxidantes generadas en el proceso fotoelectrocatalítico, se calcularon las velocidades de generación de radicales hidroxilo (**Tabla 2**) mediante la reacción de oxidación del metanol, ya que la formación de formaldehído es una medida cuantitativa de la generación de  $\text{HO}\cdot$  [19]. Los experimentos de referencia (luz UV-A, CA, CA + luz UV-A, CA-P25) mostraron una generación de  $\text{HO}\cdot$  insignificante. Es interesante destacar que en los procesos fotoelectrocatalíticos, la generación  $\text{HO}\cdot$  mostró una relación directa con la densidad de corriente, similar a las constantes cinéticas, lo que sugiere que en los procesos fotoelectrocatalíticos la inactivación bacteriana está esencialmente mediada por radicales hidroxilo.

Finalmente, hay que señalar que, aunque la eficiencia energética de los procesos fotoelectrocatalíticos aumenta a medida que aumenta la densidad de corriente aplicada, sus valores de  $E_{\text{EO}}$  son muy superiores a los obtenidos por desinfección electroquímica, debido al alto consumo eléctrico de la lámpara UV-A.

## 4. CONCLUSIONES

El uso del CA-P25 proporciona una buena velocidad de inactivación de la bacteria *E. coli* por el efecto combinado de la adhesión bacteriana y la fotocatalisis del TiO<sub>2</sub>. Su uso como electrodo bipolar en un reactor electroquímico tridimensional también conlleva una mejora en la eficiencia energética con respecto al proceso electroquímico puro, aunque los resultados de inactivación bacteriana son similares a los del proceso no electroquímico. Finalmente, a pesar de la potenciación sinérgica de la generación de radicales hidroxilo que tiene lugar por la combinación de los procesos fotocatalítico y electroquímico, el efecto neto sobre la inactivación de bacterias es antagónico. La razón es que la presencia de materia orgánica y la aniquilación de especies desinfectantes cloradas reduce la velocidad de inactivación global.

## 5. REFERENCIAS

1. Cotillas, S., Llanos, J., Castro-Ríos, K., Taborda-Ocampo, G., Rodrigo, M. A., & Cañizares, P. (2016). Synergistic integration of sonochemical and electrochemical disinfection with DSA anodes. *Chemosphere*, 163, 562–568. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.08.034>
2. Zhang, C., Jiang, Y., Li, Y., Hu, Z., Zhou, L., & Zhou, M. (2013). Three-dimensional electrochemical process for wastewater treatment: A general review. *Chemical Engineering Journal*, 228, 455–467. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.033>
3. Wu, Z., Liu, Y., Wang, S., Peng, P., Li, X., Xu, J., & Li, W. (2019). A novel integrated system of three-dimensional electrochemical reactors (3DERs) and three-dimensional biofilm electrode reactors (3DBERs) for coking wastewater treatment. *Bioresource Technology*, 284, 222–230. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.123>
4. Zhan, J., Li, Z., Yu, G., Pan, X., Wang, J., Zhu, W., Wang, Y. (2019). Enhanced treatment of pharmaceutical wastewater by combining three-dimensional electrochemical process with ozonation to in situ regenerate granular activated carbon particle electrodes. *Separation and Purification Technology*, 208, 12–18. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.030>
5. Murgolo, S., Yargeau, V., Gerbasi, R., Visentin, F., El Habra, N., Ricco, G., Mascolo, G. (2017). A new supported TiO<sub>2</sub> film deposited on stainless steel for the photocatalytic degradation of contaminants of emerging concern. *Chemical Engineering Journal*, 318, 103–111. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.125>
6. Gar Alalm, M., Tawfik, A., & Ookawara, S. (2016). Enhancement of photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by immobilization on activated carbon for

Efectos sinérgicos y antagonísticos en la desinfección fotoelectrocatalítica de agua con  $\text{TiO}_2$  soportado sobre carbón activo como electrodo bipolar en un reactor fotoelectroquímico 3D

degradation of pharmaceuticals. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2), 1929–1937. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.023>

7. Lee, D.-K., Kim, S.-C., Cho, I.-C., Kim, S.-J., & Kim, S.-W. (2004). Photocatalytic oxidation of microcystin-LR in a fluidized bed reactor having  $\text{TiO}_2$ -coated activated carbon. *Separation and Purification Technology*, 34(1), 59–66. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(03\)00175-8](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00175-8)
8. Zhao, Y., Fan, Q., Wang, X., Zhang, W., Hu, X., Liu, C., & Liang, W. (2019). Photoelectrocatalytic degradation of microcystin-LR using a dimensionally stable anode and the assessment of detoxification. *Chemical Engineering Journal*, 368, 968–979. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.029>
9. El-Sheikh, A. H., Newman, A. P., Al-Daffaee, H., Phull, S., Cresswell, N., & York, S. (2004). Deposition of anatase on the surface of activated carbon. *Surface and Coatings Technology*, 187(2), 284–292. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.03.012>
10. Pablos, C., Marugán, J., van Grieken, R., Adán, C., Riquelme, A., & Palma, J. (2014). Correlation between photoelectrochemical behaviour and photoelectrocatalytic activity and scaling-up of P25- $\text{TiO}_2$  electrodes. *Electrochimica Acta*, 130, 261–270. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.038>
11. Wyness, A. J., Paterson, D. M., Defew, E. C., Stutter, M. I., & Avery, L. M. (2018). The role of zeta potential in the adhesion of *E. coli* to suspended intertidal sediments. *Water Research*, 142, 159–166. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.054>
12. Marugán, J., van Grieken, R., Sordo, C., & Cruz, C. (2008). Kinetics of the photocatalytic disinfection of *Escherichia coli* suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 82(1), 27–36. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.002>
13. Nyangaresi, P. O., Qin, Y., Chen, G., Zhang, B., Lu, Y., & Shen, L. (2019). Comparison of UV-LED photolytic and UV-LED/ $\text{TiO}_2$  photocatalytic disinfection for *Escherichia coli* in water. *Catalysis Today*, 335, 200–207. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.11.015>
14. Pablos, C., van Grieken, R., Marugán, J., Chowdhury, I., & Walker, S. L. (2013). Study of bacterial adhesion onto immobilized  $\text{TiO}_2$ : Effect on the photocatalytic activity for disinfection applications. *Catalysis Today*, 209, 140–146. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.12.010>
15. Kraft, A. (2008). Electrochemical Water Disinfection: A Short Review. *Platinum Metals Review*, 52(3), 177–185. <https://doi.org/10.1595/147106708X329273>
16. Ghernaout, D., Naceur, M. W., & Aouabed, A. (2011). On the dependence of chlorine by-products generated species formation of the electrode material and applied charge during electrochemical water treatment. *Desalination*, 270(1), 9–22. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.010>
17. Malpass, G. R. P., Miwa, D. W., Miwa, A. C. P., Machado, S. A. S., & Motheo, A. J. (2009). Study of photo-assisted electrochemical degradation of carbaryl at dimensionally stable anodes (DSA®). *Journal of Hazardous Materials*, 167(1), 224–229. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.109>
18. Silva, F. L., Sáez, C., Lanza, M. R. V., Cañizares, P., & Rodrigo, M. A. (2019). The Role of Mediated Oxidation on the Electro-irradiated Treatment of

Amoxicillin and Ampicillin Polluted Wastewater. *Catalysts*, 9(1), 9. <https://doi.org/10.3390/catal9010009>

19. Sun, L., & Bolton, J. R. (1996). Determination of the Quantum Yield for the Photochemical Generation of Hydroxyl Radicals in TiO<sub>2</sub> Suspensions. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(10), 4127–4134. <https://doi.org/10.1021/jp9505800>

## BLOQUE V

# PROCESOS DE SEPARACIÓN

En la actualidad, los procesos de tratamiento más empleados para eliminar microcontaminantes emergentes del agua incluyen principalmente procesos electroquímicos, procesos de adsorción, procesos basados en membranas y tecnologías de oxidación química.

Los procesos de adsorción son altamente efectivos en la eliminación de microcontaminantes orgánicos e inorgánicos y se utilizan muy frecuentemente, por ejemplo, para la eliminación de compuestos macrobióticos sintéticos durante el tratamiento del agua potable. La adsorción permite, además, eliminar contaminantes disueltos recalcitrantes que permanecen en las aguas tras ser sometidas a procesos de oxidación química o tratamientos biológicos. El proceso de adsorción es sencillo de diseñar y operar, y resulta muy efectivo cuando trabaja con bajas concentraciones de contaminantes en fases finales de purificación de efluentes. Presenta un bajo coste de inversión y existe la posibilidad de reutilizar/regenerar los sólidos adsorbentes empleados.

En los últimos años se han publicado numerosos trabajos relativos a la adsorción para la eliminación de contaminantes emergentes presentes en aguas empleando diferentes materiales, tanto de naturaleza carbonosa (carbón activado en forma granular o en polvo, nanotubos y nanofibras de carbono, telas de carbono, grafeno/óxidos de grafeno, etc.), como otros sólidos adsorbentes (zeolíticos, arcillosos, quitosan, MOF's, materiales magnéticos, así como sus múltiples modificaciones y combinaciones).

En el **capítulo 24** se ha evaluado la capacidad de adsorción de un adsorbente carbonoso de origen sintético, concretamente, un xerogel de carbono sintetizado siguiendo un método tipo sol-gel convencional para la eliminación del antibiótico ciprofloxacina (CPX). Se han realizado experimentos de adsorción tanto en *batch* como en lecho fijo, obteniendo una capacidad

de adsorción en el equilibrio de 0,072 kg/kg. Se ha estudiado la influencia del pH de la disolución, así como la presencia de materia orgánica natural (estudio de matrices reales) sobre la capacidad de adsorción, observando un descenso de la misma a valores de pH superiores al pKa del adsorbato (8,89) –debido a la influencia de fuerzas electrostáticas de repulsión–, y a la presencia de alto contenido de materia orgánica, como es el caso de una matriz de agua residual hospitalaria. Se han determinado las curvas de rotura y parámetros de transferencia de materia (coeficiente de transferencia de materia externo en la película líquida ( $k_f$ ) y en la fase adsorbida ( $k_s$ ), a partir de la variación del caudal volumétrico, la concentración inicial de CPX y la masa de adsorbente. La regeneración del adsorbente resulta factible empleando metanol durante 3 ciclos consecutivos, descendiendo la capacidad de adsorción únicamente en un 16%.

Por otra parte, en el contexto de economía circular, durante los últimos años, se han desarrollado materiales carbonosos a partir de residuos, tanto de origen vegetal como de lodos de depuradora. Este es precisamente el objetivo del trabajo presentado en el **capítulo 25** en el que se han sintetizado diferentes carbones activados a partir de un lodo procedente de la industria farmacéutica para la eliminación de 3 pesticidas neonicotinoides: acetamiprid (ACT), tiametoxam (THM) e imidacloprid (IMD). Para su síntesis, mediante activación química y posterior pirólisis, se emplearon diferentes agentes impregnantes; por un lado,  $ZnCl_2$ , y, por otro, agentes activantes con contenido en Fe ( $FeCl_3$ ,  $Fe(NO_3)_3$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ ) con el objeto de dotar de propiedades magnéticas a los materiales finales. Se obtuvieron valores de capacidad de adsorción muy destacables ( $q_e = 60-170$  mg/g) y tiempos de equilibrio relativamente elevados debido a la naturaleza microporosa de los carbones. Asimismo, en el caso de la eliminación de THM, de los materiales sintetizados a partir de  $Fe(NO_3)_3$  y  $Fe_2(SO_4)_3$ , dotados de buenas propiedades magnéticas, se observó la contribución de fenómenos de adsorción y reacción.

En el **capítulo 26**, también en el contexto de la economía circular, se muestra la recuperación de ácidos grasos volátiles (VFAs, de sus siglas en inglés), generados naturalmente en el proceso

de degradación de biomasa, mediante procesos de extracción con terpenoides y disolventes eutécticos, compuestos éstos de carácter mucho más sostenible que los líquidos iónicos convencionales. Inicialmente, se realizó la selección de los disolventes más adecuados empleando el programa de simulación COSMO-RS, seleccionando tres terpenoides (eugenol, citral y geraniol) y dos disolventes eutécticos formados por ácido octanoico y mentol o timol para el desarrollo de los posteriores ensayos experimentales. Tanto el geraniol como el ácido octanoico-timol han sido los disolventes que han logrado mejores rendimientos de extracción. Se estudió la estabilidad de ambos disolventes, concluyendo que el geraniol es químicamente más estable. Se observó también que el ácido acético es el VFA más reactivo con los álcalis estudiados ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ) usando geraniol como disolvente, lo que puede permitir su recuperación completa aumentando la relación álcali/ácido. Finalmente se llevaron a cabo procesos de extracción en continuo, permitiendo comprobar la viabilidad de la tecnología.

Dentro del marco de la recuperación de compuestos de valor añadido a partir de fuentes residuales, en el **capítulo 27** se presenta la recuperación de fósforo en forma de estruvita a partir del efluente líquido obtenido de la aplicación de la tecnología OSCAR® (Oxidación Subcrítica de Aguas Residuales) a lodos de carácter municipal. El proceso de oxidación húmeda facilita la generación de fósforo –en forma de ortofosfatos, en la fase líquida–, y de nitrógeno –en forma amoniacal–, proporcionando un efluente susceptible de recuperación de ambos nutrientes en forma de un fertilizante agrícola. Así, se estudió la influencia tanto del pH como del ratio molar Mg/P sobre la recuperación de estruvita, determinando un pH y relación molar óptimos de 8,5 y 1,8, respectivamente. Asimismo, se caracterizó la composición del precipitado obtenido obteniendo una estruvita del 85% de pureza.





# ADSORCIÓN DE MICROCONTAMINANTES DE AGUAS RESIDUALES MEDIANTE CARBONES ACTIVADOS OBTENIDOS A PARTIR DE LODOS DE DEPURADORAS

## 1. INTRODUCCIÓN

Los lodos provenientes de aguas residuales se definen como el residuo inevitable generado en los procesos de tratamiento de aguas residuales y consisten en una mezcla altamente heterogénea de agua y sólidos. La fase sólida consta fundamentalmente de metales pesados, contaminantes orgánicos y microorganismos patógenos [1]. La composición de los lodos varía considerablemente según su procedencia; por ello, se pueden clasificar principalmente en dos tipos: urbanos, si proceden de aguas residuales domésticas, e industriales, si proceden de aguas industriales. Estos últimos destacan por su alto contenido en materia orgánica, siendo los más adecuados para la producción de adsorbentes carbonosos [2].

En España, se producen anualmente alrededor de 1.200.000 toneladas de lodos de depuradora (en materia seca) [3]. La cantidad de producción de lodos ha aumentado enormemente con el desarrollo de la industrialización y la urbanización [4], considerándose un problema asociado al trata-

## ÍNDICE

### 1. INTRODUCCIÓN

### 2. METODOLOGÍA

- 2.1 Síntesis de los carbones activados a partir de lodo de depuradora
- 2.2 Caracterización del lodo de depuradora
- 2.3 Caracterización de los carbones activados
- 2.4 Estudios de adsorción en batch

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- 3.1 Caracterización del lodo de depuradora
- 3.2 Caracterización de los carbones activados
- 3.3 Cinéticas e isothermas de adsorción

### 4. CONCLUSIONES

### 5. REFERENCIAS

## AUTORES

Eva Sanz-Santos  
Silvia Álvarez-Torrellas  
Marcos Larriba Martínez  
Gabriel Ovejero Escudero  
V. Ismael Águeda Maté  
Juan García Rodríguez

### Grupo de Catálisis y procesos de separación.

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID, CIUDAD UNIVERSITARIA, MADRID (ESPAÑA).

miento de las aguas residuales altamente preocupante. En la actualidad, se ha optado por diferentes métodos para el tratamiento de los lodos de depuración, tales como el depósito en vertedero, la incineración y la aplicación en la agricultura como fertilizantes; pero cada una de estas opciones causa problemas de contaminación secundaria [5]. Además, debido a la legislación cada vez más estricta (Directiva 2008/98/EC) [6], es necesario encontrar soluciones sostenibles para gestionar estos residuos en condiciones de bajo coste. Como alternativa, se propone una vía de valorización dentro del concepto de economía circular, que consiste en el aprovechamiento del lodo como materia prima de bajo coste para su transformación en productos de alto valor añadido, como son los carbones activados [1,7] y, más concretamente, en materiales carbonosos porosos con propiedades adsorbentes, que han demostrado una alta efectividad en la eliminación de una amplia gama de contaminantes de las aguas [8].

La presencia de microcontaminantes emergentes y prioritarios en el medio acuático representa, por otra parte, un problema medioambiental de creciente preocupación. De forma general, estos compuestos presentan una baja biodegradabilidad, lo que dificulta su eliminación en las EDAR, y conlleva su presencia en los efluentes tratados. Dada su continua introducción al medio ambiente, se han detectado en aguas superficiales, subterráneas, suelos e incluso en las aguas potables [9]. Aunque aparecen en bajas concentraciones, su elevada toxicidad, carácter carcinógeno y alta persistencia en los ecosistemas, hacen que sean considerados una gran amenaza para el medio ambiente y la salud [10].

Desde el año 2013, la UE ha comenzado a controlar y evaluar los riesgos que estos compuestos presentan, siendo incluidos en la lista de contaminantes prioritarios ("Watch List") aquellos que muestran un riesgo significativo sobre el medio ambiente. En este contexto, en la Decisión 2018/840 fueron incluidos 5 nuevos pesticidas de carácter neonicotinoide: tiacloprid (THC), imidacloprid (IMD), tiametoxam (THM), acetamiprid (ACT) y clotianidina (CLT).

A pesar de sus excepcionales propiedades insecticidas, el éxito comercial de estas sustancias se ha visto afectado en los últimos años debido a su efecto negativo sobre las abejas [11], al ser el papel de estos animales fundamental en la polinización. Esta situación medioambiental ha tenido un gran impacto en la prensa, con cientos de noticias en los medios. Junto con el impacto negativo observado en las abejas, en los últimos años también se ha demostrado el impacto negativo de estos plaguicidas en los ecosistemas acuáticos, dada su fuerte fotoestabilidad, alta solubilidad y persistencia en el medio acuático [12].

En la última década, los tratamientos terciarios avanzados implementados en las EDAR han estado fundamentalmente enfocados en la regulación de parámetros macroscópicos (sólidos en suspensión y turbidez) y parámetros microbiológicos (nematodos intestinales) pero sin mención alguna a la presencia de microcontaminantes emergentes y prioritarios. Es por ello que las tecnologías actuales no han sido optimizadas para la eliminación de microcontaminantes, requiriéndose de una investigación más específica para valorar su eficacia. En este sentido, se han propuesto e investigado varias estrategias para eliminar microcontaminantes de las aguas residuales, entre las que destacan la coagulación-floculación, la adsorción o los procesos avanzados de oxidación, tales como la ozonización, la fotocatalisis, la oxidación húmeda o la oxidación húmeda promovida por peróxido de hidrógeno. Los procesos basados en la adsorción de microcontaminantes sobre carbón activado se han presentado como una alternativa interesante, debido a que esta operación se caracteriza por su simplicidad, bajo coste y la no generación de subproductos contaminantes [13].

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 2.1. Síntesis de los carbones activados a partir de lodo de depuradora

Los carbones activados se prepararon siguiendo el procedimiento descrito por Gong [14], incluyendo una serie de modificaciones. En primer lugar, el lodo, proporcionado por la em-

presa Ercros S. A (Aranjuez, Madrid), se seca en estufa durante 24 h a 105 °C. A continuación, se muele y se lleva a cabo la activación química; para ello, se impregna el lodo pulverizado empleando cuatro agentes activantes diferentes:  $ZnCl_2$ ,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  y  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$ , durante 24 h a temperatura ambiente. Posteriormente, se introduce en estufa durante 24 h a 105 °C. Después, el material se piroliza en un reactor vertical de cuarzo a 800 °C durante 2 h, empleando un caudal de  $N_2$  de 100 mL/min y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Tras la pirólisis, el carbón activado se lava en primer lugar con una disolución 5 M de HCl, seguido de agua desionizada. Se introduce de nuevo en estufa a 105 °C durante 24 h para continuar con una segunda pirólisis empleando las mismas condiciones que en el caso anterior. Finalmente, el material se muele y se tamiza (50-250  $\mu m$ ).

## 2.2. Caracterización del lodo de depuradora

En este trabajo, la parte de interés del lodo es la parte sólida, a partir de la cual se van a sintetizar los carbones activados. Se ha determinado la demanda química de oxígeno (DQO) mediante el empleo del fotómetro PF-11 Macherey-Nagel. Los sólidos totales (ST), fijos (SF) y volátiles (SV) del lodo de depuradora se midieron según los métodos estándar [15]. El análisis elemental de la parte sólida se llevó a cabo con el equipo LECO CHNS-932, mientras que para determinar la composición química mediante fluorescencia de rayos X (FRX) se empleó un espectrómetro Axios de PANalytical.

## 2.3. Caracterización de los carbones activados

Las propiedades texturales de los materiales carbonosos se han determinado mediante la isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K empleando un equipo Micromeritics ASAP 2020. En el mismo sentido, las propiedades químico-superficiales se han determinado mediante espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) (Thermo Nicolet AVATAR 360) en un intervalo de longitud de onda de 400 a 4000  $cm^{-1}$ . Los análi-

sis termogravimétricos (TGA) de los sólidos se llevaron a cabo empleando un equipo PerkinElmer STAR 6000 en un intervalo de temperatura de 25 a 900 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y un caudal volumétrico de nitrógeno de 50 mL/min. El análisis elemental de las muestras se llevó a cabo en un equipo LECO CHNS-932. Finalmente, se determinó el punto isoeléctrico ( $\text{pH}_{\text{PIE}}$ ) de los carbones empleando un equipo Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd.) haciendo uso de una suspensión de 0,05 g de carbón (10-20  $\mu\text{m}$ ) en 20 mL de agua desionizada.

## 2.4. Estudios de adsorción en batch

Los estudios de adsorción en batch se llevaron a cabo empleando un agitador orbital LabMate a temperatura y agitación controladas (25 °C; 250 rpm). Para obtener las cinéticas de adsorción, cada disolución de pesticida ( $C_0=50$  mg/L,  $V=25$  mL) se puso en contacto con la misma cantidad de adsorbente (0,0075 g) tomando muestras a intervalos de tiempo regulares hasta alcanzar el equilibrio. En cambio, para obtener las isothermas de adsorción, se mantuvieron las mismas condiciones de operación, pero variando la masa de adsorbente (0,0015-0,0375 g) y tomando muestra en el tiempo de equilibrio previamente determinado. Las muestras se analizaron mediante cromatografía líquida de alta presión (HPLC) usando un equipo Varian ProStar con detector "diode array". Se empleó una columna Teknokroma C18 (25 mm x 0,46 mm; 5  $\mu\text{m}$ ) y como fase móvil, una mezcla acetonitrilo/disolución acuosa de ácido acético (75 mM): 70-30 %, v/v para THM, IMD y ACT. La capacidad de adsorción en equilibrio se calculó empleando la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad (1)$$

donde,  $q_e$  (mg/g) es la capacidad de adsorción en equilibrio,  $C_0$  (mg/L) es la concentración inicial del pesticida,  $C_e$  (mg/L), la concentración del pesticida en el equilibrio,  $V$  (mL) es el volumen de disolución y  $m$  (mg) es la masa de adsorbente.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Caracterización del lodo de depuradora

En la **Tabla 1** se recogen los resultados obtenidos tras caracterizar el lodo empleado como precursor en la síntesis de los materiales carbonosos. Cabe destacar un elevado valor de DQO (55,36 g/L) del lodo. Además, tanto el valor de DQO como el valor de sólidos volátiles, indican de manera directa el contenido de materia orgánica de este residuo; así, aproximadamente el 80% de los sólidos totales son sólidos volátiles. Estos sólidos son los más relevantes, ya que a mayor cantidad de materia orgánica presente en el precursor de origen, se obtienen rendimientos mayores en la síntesis de carbones activados [16].

**Tabla 1.** Caracterización del lodo

<b>Análisis elemental (% en peso)</b>														
C		N		H		S								
47,89		3,38		6,62		0,49								
<b>Composición química (% en peso)</b>														
Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	Ni	O	P	Cl
0,15	0,02	0,38	0,17	0,49	7,25	0,02	0,01	0,19	0,01	0,02	0,03	6,68	1,18	1,13
<b>Sólidos totales (g/L)</b>										56,76				
<b>Sólidos volátiles (g/L)</b>										46,24				
<b>Sólidos fijos (g/L)</b>										10,52				
<b>DQO (g O<sub>2</sub>/L)</b>										55,36				

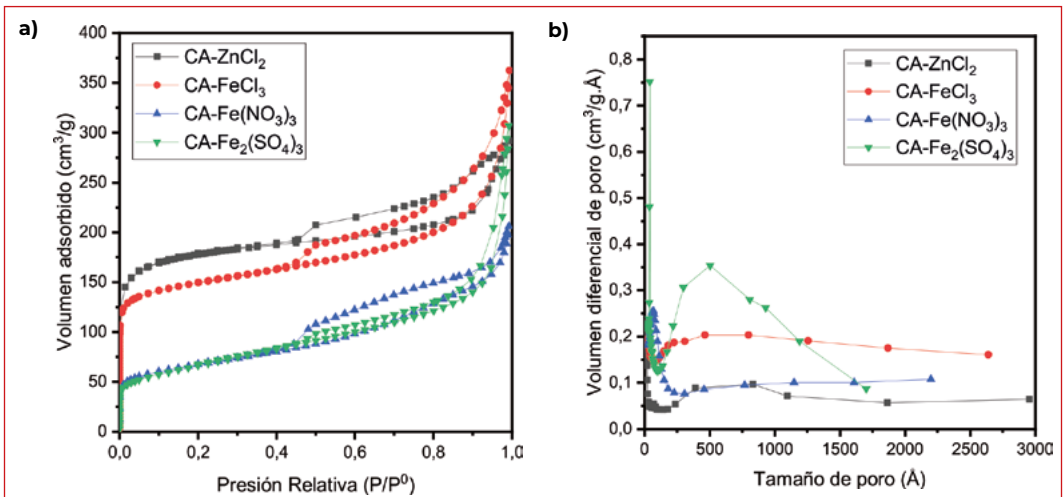
Otro valor a destacar es el 7,25% de contenido en Ca, ya que es un valor que resalta si se compara con el resto de los metales presentes en el lodo, que presentan valores muy inferiores. Esto se puede deber no sólo al origen del lodo si no a los productos empleados en el tratamiento de aguas de la propia industria, siendo el hidróxido de calcio, comúnmente conocido como cal, el producto cálcico más empleado en las EDAR industriales.

## 3.2. Caracterización de los carbones activados

### 3.2.1> Caracterización textural

En la **Figura 1a** se muestran las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K de los materiales carbonosos obtenidos. Estas isotermas son de tipo IV, según la clasificación IUPAC, características de materiales mesoporosos. Su parte inicial es propia de las isotermas tipo II, pero a presiones medias comienza a observarse el fenómeno de condensación capilar. Precisamente en esta región, la isoterma de desorción no coincide con la isoterma de adsorción, dando lugar al ciclo de histéresis, lo que demuestra la presencia de mesoporos.

El lodo, al tratarse de un residuo heterogéneo, genera carbones activados con propiedades texturales heterogéneas, es decir, de carácter micro-mesoporoso. Este fenómeno se puede apreciar habitualmente en carbones activados sintetizados a partir de biomasa [17,18]. En el caso de CA-ZnCl<sub>2</sub> se puede observar que parte del llenado de los poros se produce a bajas presiones, mostrando una contribución significativa de microporosidad. En cambio, en el caso de CA-Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, se observa una impor-



■ **Figura 1.** (a) Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K y (b) distribución del tamaño de poro de los materiales carbonosos sintetizados

tante contribución de macroporosidad en su estructura porosa, al presentar condensación capilar a presiones relativas altas.

La distribución de tamaño de poro (**Figura 1b**) ha sido evaluada mediante el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Se puede observar que todos los materiales carbonosos muestran una distribución de poro centrada en el intervalo de micro-mesoporosidad, a excepción del CA-Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, con una distribución centrada en los meso y macroporos.

En la **Tabla 2** se puede observar que CA-ZnCl<sub>2</sub> presenta la mayor superficie específica de los carbones sintetizados. El orden, según el desarrollo de la superficie específica, de los distintos carbones es el siguiente: CA-ZnCl<sub>2</sub> > CA-FeCl<sub>3</sub> > CA-Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ~ CA-Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Respecto al volumen de poro, el carbón CA-Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> muestra un volumen de microporo prácticamente insignificante mientras que con el carbón CA-ZnCl<sub>2</sub> se observa todo lo contrario, es decir, el volumen de microporo corresponde prácticamente a la mitad del volumen total de poro.

**Tabla 2.** Propiedades texturales de los adsorbentes sintetizados

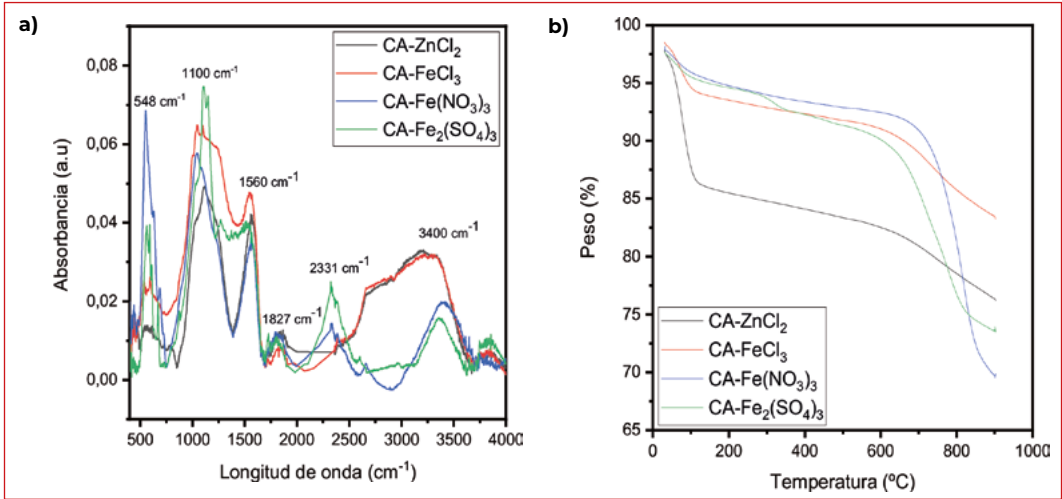
Adsorbente	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>Total</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>Micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>Micro</sub> /V <sub>Total</sub>
CA-ZnCl <sub>2</sub>	558	145	0,35	0,15	0,43
CA-FeCl <sub>3</sub>	468	170	0,56	0,16	0,29
CA-Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	240	158	0,32	0,04	0,13
CA-Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	233	203	0,48	0,01	0,02

### 3.2.2> Caracterización químico-superficial

Como se aprecia en los espectros FTIR (**Figura 2a**) de los adsorbentes sintetizados, se concluye que todos muestran grupos superficiales característicos de los materiales carbonosos [19]. En todos los casos se obtiene una banda a 3400 cm<sup>-1</sup>, que corresponde al grupo hidroxilo debido a la presencia de humedad en la muestra. La banda de absorción a 2331 cm<sup>-1</sup> se atribuye a grupos funcionales tipo cetona. Otra de las bandas, localizada



Adsorción de microcontaminantes de aguas residuales mediante carbones activados obtenidos a partir de lodos de depuradoras



■ **Figura 2.** Espectros FTIR (a) y análisis termogravimétrico (TGA) (b) de los carbones sintetizados

a  $1560\text{ cm}^{-1}$ , se debe a la presencia de dobles enlaces entre carbonos en anillos aromáticos [20]. Por otra parte, la banda observada a  $1100\text{ cm}^{-1}$  se vincula a la vibración de estiramiento de grupos C-O-C en éteres mientras que la banda detectada entre  $800$  y  $400\text{ cm}^{-1}$ , puede deberse a la vibración de grupos -OH, a la vibración de estiramiento de los grupos C-O, el grupo -NH<sub>2</sub> o el grupo funcional C-H (derivados del benceno) [21].

En la **Figura 2b** se muestran las curvas TGA de los cuatro carbones sintetizados. En todos los casos, se aprecia una pérdida de peso a temperaturas próximas a los  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  que se atribuye a la evaporación del agua adsorbida, destacando AC-ZnCl<sub>2</sub>. Debido a que este carbón tiene una pérdida más brusca, nos refleja que la superficie tiene grupos hidrófilos, ya que coge humedad con facilidad a pesar de que se haya pirolizado a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La pérdida de peso observada entre  $200$  y  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  se debe, por un lado, en el intervalo entre  $200$  y  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  a la descomposición de compuestos orgánicos volátiles e inorgánicos y, por otro lado, en el intervalo entre  $400$  y  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  a la descomposición de compuestos de alto peso molecular. A la temperatura de aproximadamente  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se observa una pérdida de peso más brusca en los carbones activados sintetizados con Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> mientras que la caída es más estable con los carbones activa-

dos sintetizados a partir de agentes impregnantes con cloruro, es decir, CA-ZnCl<sub>2</sub> y CA-FeCl<sub>3</sub>. Por lo tanto, la pérdida de peso observada a partir de 600 °C, se puede atribuir principalmente a la descomposición térmica del agente activante.

Los carbones sintetizados están constituidos mayoritariamente por carbono y compuestos inorgánicos. Como se puede observar en la **Tabla 3**, el contenido en carbono de los mismos es de: 55,60, 59,77, 33,51 y 31,71%, respectivamente, valores significativamente menores que los encontrados en carbones activados obtenidos a partir de combustibles fósiles [13]. A pesar de que el material empleado como precursor presenta un alto contenido en materia orgánica, a una temperatura de carbonización elevada, la materia orgánica se va descomponiendo, lo que provoca una disminución del carbono. Por lo tanto, a mayor temperatura de carbonización, menor será el rendimiento de esta. Así, la temperatura de carbonización de los lodos en la industria suele variar entre 400 y 600 °C, ya que a ese intervalo de temperatura el producto obtenido se suele usar como combustible alternativo por su alto contenido orgánico [22]. También, cabe destacar el 13,15% en peso de S medido en el carbón CA-Fe<sub>2</sub>(-SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, indicando que la impregnación con Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> fue llevada a cabo de forma eficiente.

Según la bibliografía, llevar a cabo el lavado con HCl favorece la producción de adsorbentes ácidos [23], aunque es necesario para eliminar adecuadamente las cenizas que bloquean los poros del material final. Además, independientemente de las condiciones de lavado, se ha demostrado que el empleo de agentes activantes como FeCl<sub>3</sub> [24] y ZnCl<sub>2</sub> [25], condicionan la obtención de superficies predominantemente ácidas.

**Tabla 3.** Análisis elemental y valores de pH<sub>PIE</sub> de los carbones sintetizados

Adsorbente	C (% en peso)	H (% en peso)	N (% en peso)	S (% en peso)	pH <sub>PIE</sub>
CA-ZnCl <sub>2</sub>	55,60	2,55	4,00	1,82	2,14
CA-FeCl <sub>3</sub>	59,77	2,36	3,36	1,35	5,40
CA-Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	33,51	0,99	2,05	0,66	6,81
CA-Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	31,71	1,05	1,74	13,15	3,08

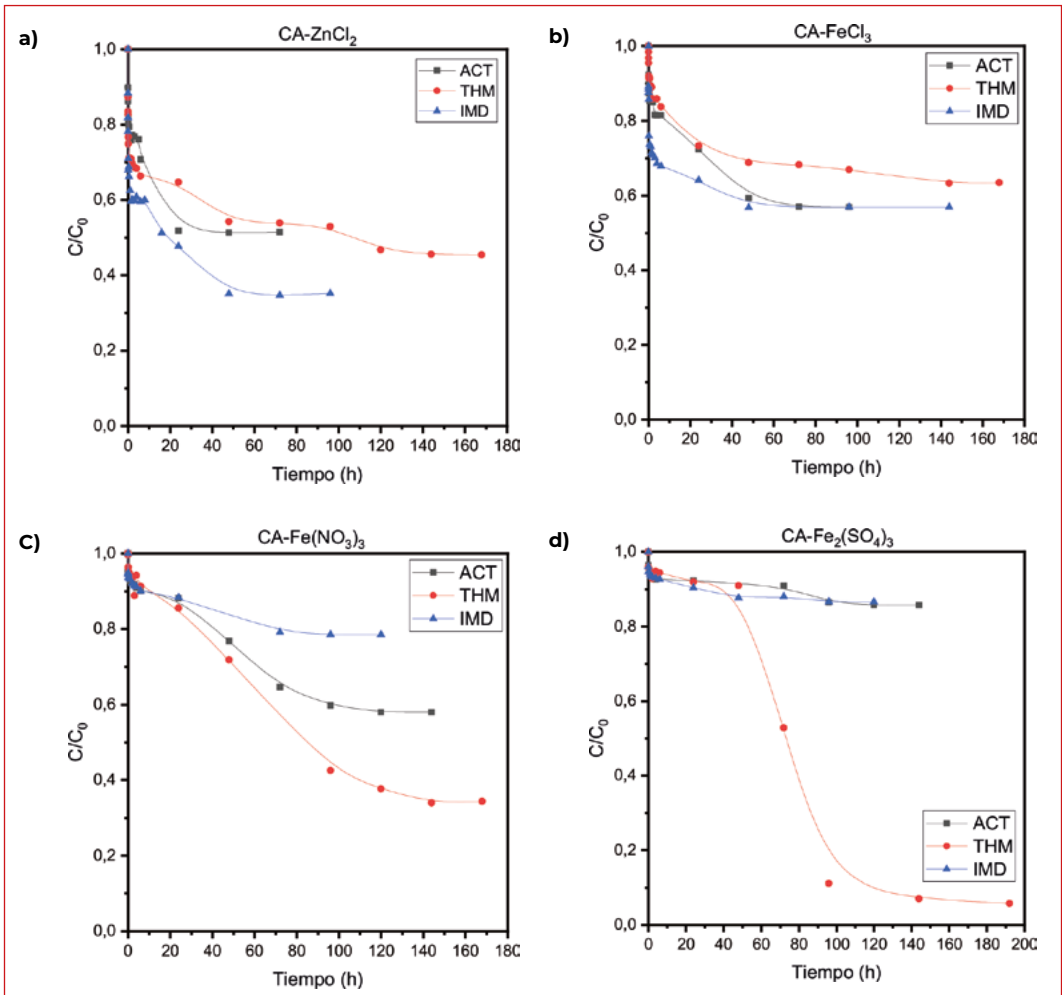
### 3.3. Cinética e isotermas de adsorción.

#### 3.3.1> Cinética de adsorción.

La **Figura 3** muestra las cinéticas de adsorción, es decir, la variación de la cantidad adsorbida con el tiempo, obtenidas en la adsorción de los tres pesticidas neonicotinoides sobre los carbones activados sintetizados.

Respecto a los resultados, se puede concluir que son necesarios varios días para alcanzar las condiciones de equilibrio. Inicialmente, se produce una adsorción rápida, donde los sitios de adsorción de la superficie son fácilmente accesibles, ocupándose por el microcontaminante; en la siguiente etapa, entra en juego el efecto difusional (condicionado por el impedimento estérico ocasionado por las moléculas de adsorbato), debido al relativamente elevado tamaño molecular de los pesticidas empleados respecto al tamaño de poro disponible de los carbones activados, necesitando más tiempo para poder difundir hasta alcanzar el equilibrio. Además, se comprueba que se obtienen mayores tiempos de equilibrio cuanto mayor es el volumen molecular de los pesticidas empleados; pudiéndose establecer el siguiente orden: ACT ( $266 \text{ \AA}^3$ ) < IMD ( $271 \text{ \AA}^3$ ) < THM ( $303 \text{ \AA}^3$ ). Por esta razón, los tiempos de equilibrio más lentos (6 días) se obtuvieron para el pesticida THM.

Por otro lado, se obtuvieron elevadas capacidades de adsorción en el equilibrio. Los mejores resultados se obtuvieron con el carbón CA-ZnCl<sub>2</sub> ( $q_e=84, 97, 106 \text{ mg/g}$ ), para ACT, THM e IMD, respectivamente. Por lo general, se comprueba que con aquellos carbones activados que presentan una mayor área específica se obtuvieron mayores capacidades de adsorción, exceptuando el caso particular de CA-Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y CA-Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> con el pesticida THM, al observarse una contribución simultánea de los fenómenos de adsorción y reacción. En ambos casos, se observa una primera etapa relacionada con el proceso de adsorción y una segunda etapa donde se produce simultáneamente el proceso de adsorción con el proceso de reacción; este fenómeno se puede deber al alto contenido en hierro de estos materiales carbonosos.



■ **Figura 3.** Cinéticas de adsorción de los tres pesticidas sobre (a) CA-ZnCl<sub>2</sub>, (b) CA-FeCl<sub>3</sub>, (c) CA-Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y (d) CA-Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Se han aplicado modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden para evaluar los datos cinéticos obtenidos. El modelo cinético de pseudo-primer orden (PPO), también conocido como ecuación de Lagergren, se basa en suponer que la fisisorción limita la velocidad de adsorción de las partículas en el adsorbente y se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 \cdot t \tag{2}$$

donde,  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) es la constante cinética de primer orden,  $q$  ( $\text{mg/g}$ ) y  $q_e$  ( $\text{mg/g}$ ) la capacidad de adsorción a un tiempo  $t$  y a tiempo de equilibrio, respectivamente.

Por su parte, en el modelo cinético de pseudo-segundo orden (PSO), se considera la quimisorción como el mecanismo limitante de la velocidad del proceso y se expresa como:

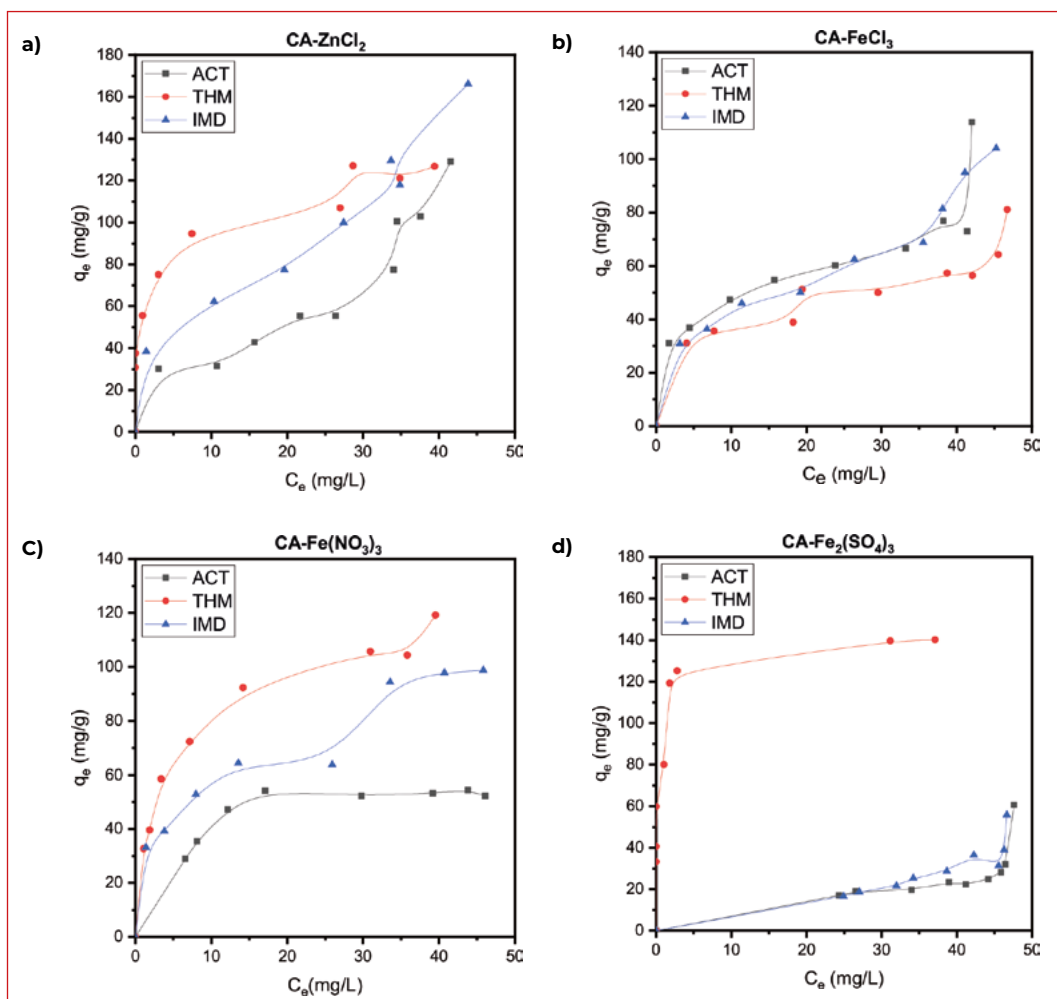
$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

donde,  $k_2$  ( $\text{g/mg} \cdot \text{min}$ ) es la constante cinética de segundo orden.

Tanto el modelo PPO como el modelo PSO muestran un buen ajuste a los valores experimentales obtenidos; además, si se atiende a los valores de  $R^2$  se concluye que ambos modelos ajustan por igual, al obtener valores semejantes en ambos casos. Esto sugiere que las interacciones físicas y químicas pueden contribuir y controlar simultáneamente la adsorción de los pesticidas sobre la superficie de los carbones activados empleados. La adsorción física o fisisorción, involucra fuerzas de Van der Waals, mientras que la quimisorción ocurre cuando los electrones se comparten o se transfieren a través de enlaces covalentes [26].

### 3.3.2> Isotermas de adsorción

En la **Figura 4** se muestran las isotermas de adsorción que se obtuvieron con cada uno de los pesticidas para los distintos carbones activados. Cada una de las isotermas muestra un perfil multicapa. Así, según la clasificación establecida por Giles y col. [27], las isotermas se pueden clasificar como tipo S-3 y S-4. Las isotermas tipo S se caracterizan por su pendiente inclinada y a medida que aumenta la concentración de adsorbato, la capacidad de adsorción se acerca a una primera meseta. La primera meseta se atribuye a la saturación causada por la ocupación de la monocapa. A continuación, a medida que aumenta la concentración de adsorbato, se produce una reorganización vertical de las moléculas adsorbidas y más sitios activos están disponibles para la adsorción [28]. Por lo tanto, los nuevos sitios



■ **Figura 4.** Isothermas de adsorción de los tres pesticidas sobre (a) CA-ZnCl<sub>2</sub>, (b) CA-FeCl<sub>3</sub>, (c) CA-Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y (d) CA-Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

de adsorción disponibles conducen a un nuevo incremento del proceso de adsorción y se produce una segunda meseta que se atribuye a una segunda capa. Estas isothermas tipo S pueden también ser el resultado del efecto competitivo entre el disolvente y el adsorbato hacia los sitios activos disponibles para la adsorción [29].

En este trabajo, se han empleado los modelos de Langmuir, Freundlich, Sips y Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) para ajustar los datos experimentales.

El modelo de Langmuir supone que el proceso de adsorción se lleva a cabo en monocapa, una distribución uniforme de la energía de adsorción sobre la superficie del adsorbente y que las moléculas se adsorben en sitios bien definidos, es decir, sin que se produzca migración del adsorbato de un sitio activo a otro [30]. Este modelo se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{q_{sat} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (4)$$

donde,  $q_e$  es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g),  $C_e$  la concentración del adsorbato en el equilibrio (mg/L),  $q_{sat}$  es la capacidad máxima de adsorción en la monocapa (mg/g) y  $b$  es una constante relacionada con la afinidad entre adsorbato y adsorbente (mg/L).

La isoterma de Freundlich es un modelo empírico utilizado cuando se considera que la superficie del material es energéticamente heterogénea. Por ello, este modelo puede aplicarse a isotermas de adsorción en multicapa [31]. La ecuación de Freundlich se expresa como sigue:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n_f} \quad (3)$$

donde,  $q_e$  es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g),  $K_f$  (L/g) es la constante de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción del adsorbente y  $1/n_f$  indica la intensidad del proceso de adsorción o la heterogeneidad de la superficie; cuando el valor de  $n_f > 1$ , las condiciones de adsorción son favorables.

El modelo de Sips surge para dotar al modelo de Freundlich de un límite finito a concentraciones elevadas de adsorbato. La diferencia con la isoterma de Langmuir es un parámetro adicional,  $n$ ; cuando  $n=1$  se simplifica a la isoterma de Langmuir. Por tanto, puede definirse el parámetro  $n$  como una medida de la heterogeneidad de la superficie; esta heterogeneidad puede deberse a la superficie del adsorbente, al adsorbato o a ambos. El valor de  $n$  suele ser mayor que la

unidad, y cuanto mayor es su valor, mayor es la heterogeneidad del sistema. La ecuación que expresa el modelo de Sips es la siguiente:

$$q_e = \frac{q_{sat} \cdot (b \cdot C_e)^{\frac{1}{n}}}{1 + (b \cdot C_e)^{\frac{1}{n}}} \quad (6)$$

donde,  $b$  (L/mg) y  $1/n$  son parámetros de Sips dependientes de la temperatura, y  $q_{sat}$  (mg/g) puede ser tomado como función o no de la misma.

Finalmente, el modelo de Guggenheim-Anderson-De Boer (GAB) es una extensión de la isoterma de Langmuir, pero considerando la adsorción multicapa al asumir que cada molécula adsorbida proporciona un sitio para la segunda. La expresión del modelo de GAB es la siguiente, asumiendo que en el proceso se forman únicamente dos capas:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_1 \cdot C_e}{(1 - K_2 \cdot C_e) \cdot [1 + (K_1 - K_2) \cdot C_e]} \quad (7)$$

Donde  $K_1$  y  $K_2$  (L/mg) son constantes de equilibrio atribuibles a la primera y segunda capa, respectivamente, y (mg/g) es la capacidad de adsorción máxima en la primera capa.

El mejor ajuste de los datos experimentales de las isotermas de adsorción se encontró para el modelo de Freundlich, con el que se obtuvieron mayores valores del coeficiente de correlación, ya que es un modelo adecuado para adaptarse a perfiles de adsorción multicapa. También, cabe destacar que para el carbón CA-Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> el modelo de Sips ajustó igual de bien que el modelo de Freundlich. Si se observa el parámetro  $n_p$ , este valor es menor a la unidad, indicando que la ecuación del modelo de Sips se ajusta al modelo de Freundlich. A pesar de que con el modelo de Freundlich se consiguieron los mejores resultados, no llega a proporcionar una reproducción totalmente explícita de los datos experimentales, principalmente debido a la complejidad de reproducir isotermas multicapa y a la amplia región de meseta entre las capas exhibidas por las isotermas. Asimismo,



mo, la mayoría de los valores obtenidos del parámetro  $n_f$  son superiores a la unidad, lo que verifica la buena adsorción en la superficie heterogénea [32].

## 4. CONCLUSIONES

El empleo de lodos como precursor de bajo coste para la preparación de carbones activados para eliminar pesticidas neonicotinoides de aguas es una vía sostenible para solucionar el gran problema de gestión de lodos que existe hoy en día, encontrándose dentro del concepto conocido como economía circular. Los carbones activados sintetizados en este trabajo han mostrado propiedades texturales heterogéneas (micro-mesoporosidad), características de los carbones activados obtenidos a partir de residuos y tal vez consecuencia también del carácter heterogéneo del precursor empleado. La máxima área específica ( $S_{\text{BET}} = 558 \text{ m}^2/\text{g}$ ) se ha obtenido para el carbón sintetizado con el agente impregnante  $\text{ZnCl}_2$ . Asimismo, se han obtenido cinéticas de adsorción relativamente lentas, como consecuencia del impedimento estérico ocasionado por las moléculas de adsorbato, esto es, debido al elevado tamaño molecular de los pesticidas empleados respecto del tamaño de poro de los carbones, siendo los tiempos de equilibrio más largos los obtenidos con el pesticida THM, ya que se trata de la molécula más voluminosa. De esta forma, se obtuvieron elevadas capacidades de adsorción. Así, empleando el carbón  $\text{CA-ZnCl}_2$ , los valores de capacidad de adsorción el equilibrio ( $q_e$ ) fueron de 84 mg/g, 97 mg/g y 106 mg/g, para ACT, THM e IMD, respectivamente. Además, cabe destacar la peculiaridad en la eliminación del plaguicida THM sobre los carbones activados ( $\text{CA-Fe}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{CA-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ), ya que se ha observado la contribución simultánea de los fenómenos de adsorción y reacción, debido al alto contenido en Fe de estos materiales. Sobre las isothermas de adsorción, es interesante resaltar que, en general, muestran un perfil multicapa, indicativo de una importante contribución de la mesoporosidad en los carbones activados obtenidos.

Por todo ello, el empleo de lodos para la producción de carbones activados tiene un gran potencial, al tratarse de una

solución sostenible para la gestión de este residuo y debido a su capacidad para competir con los materiales adsorbentes convencionales sintetizados a partir de combustibles fósiles.

## 5. REFERENCIAS

1. Yang, X.; Xu, G.; Yu, H.; Zhang, Z. Preparation of Ferric-Activated Sludge-Based Adsorbent from Biological Sludge for Tetracycline Removal. *Bioresour. Technol.* 2016, 211, 566–573. 10.1016/j.biortech.2016.03.140
2. Xu, G.; Yang, X.; Spinosa, L. Development of Sludge-Based Adsorbents: Preparation, Characterization, Utilization and Its Feasibility Assessment. *J. Environ. Manage.* 2015, 151, 221–232. 10.1016/j.jenvman.2014.08.001
3. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, Gobierno de España. Lodos depuración de aguas residuales. Acceso 11 marzo de 2021. <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/flujos/lodos-depuradora/>.
4. Ding, T.; Huang, T.; Wu, Z.; Li, W.; Guo, K.; Li, J. Adsorption-Desorption Behavior of Carbendazim by Sewage Sludge-Derived Biochar and Its Possible Mechanism. *RSC Adv.* 2019, 9, 35209–35216. 10.1039/c9ra07263b.
5. Björklund, K.; Li, L. Y. Adsorption of Organic Stormwater Pollutants onto Activated Carbon from Sewage Sludge. *J. Environ. Manage.* 2017, 197, 490–497. 10.1016/j.jenvman.2017.04.011.
6. Khoshbouy, R.; Takahashi, F.; Yoshikawa, K. Preparation of High Surface Area Sludge-Based Activated Hydrochar via Hydrothermal Carbonization and Application in the Removal of Basic Dye. *Environ. Res.* 2019, 175, 457–467. 10.1016/j.envres.2019.04.002
7. Liu, C.; Tang, Z.; Chen, Y.; Su, S.; Jiang, W. Characterization of Mesoporous Activated Carbons Prepared by Pyrolysis of Sewage Sludge with Pyrolusite. *Bioresour. Technol.* 2010, 101, 1097–1101. 10.1016/j.biortech.2009.09.012
8. Wong, S.; Ngadi, N.; Inuwa, I. M.; Hassan, O. Recent Advances in Applications of Activated Carbon from Biowaste for Wastewater Treatment: A Short Review. *J. Clean. Prod.* 2018, 175, 361–375. 10.1016/j.jclepro.2017.12.059
9. Quesada, H. B.; Baptista, A. T. A.; Cusioli, L. F.; Seibert, D.; de Oliveira Bezerra, C.; Bergamasco, R. Surface Water Pollution by Pharmaceuticals and an Alternative of Removal by Low-Cost Adsorbents: A Review. *Chemosphere.* 2019, 222, 766–780. 10.1016/j.chemosphere.2019.02.009
10. Segovia-Sandoval, S. J.; Pastrana-Martínez, L. M.; Ocampo-Pérez, R.; Morales-Torres, S.; Berber-Mendoza, M. S.; Carrasco-Marín, F. Synthesis and Characterization of Carbon Xerogel/Graphene Hybrids as Adsorbents for Metronidazole Pharmaceutical Removal: Effect of Operating Parameters. *Sep. Purif. Technol.* 2020, 237, 116341. 10.1016/j.seppur.2019.116341
11. Pietrzak, D.; Kania, J.; Malina, G.; Kmiecik, E.; Wątor, K. Pesticides from the EU First and Second Watch Lists in the Water Environment. *Clean - Soil, Air, Water.* 2019, 47, 1800376. 10.1002/clen.201800376

Adsorción de microcontaminantes de aguas residuales mediante carbones activados obtenidos a partir de lodos de depuradoras

12. Serrano, E.; Munoz, M.; de Pedro, Z. M.; Casas, J. A. Fast Oxidation of the Neonicotinoid Pesticides Listed in the EU Decision 2018/840 from Aqueous Solutions. *Sep. Purif. Technol.* 2020, 235, 116168. 10.1016/j.seppur.2019.116168
13. Hernández-Abreu, A. B.; Álvarez-Torrellas, S.; Águeda, V. I.; Larriba, M.; Delgado, J. A.; Calvo, P. A.; García, J. New Insights from Modelling and Estimation of Mass Transfer Parameters in Fixed-Bed Adsorption of Bisphenol A onto Carbon Materials. *J. Contam. Hydrol.* 2020, 228, 103566. 10.1016/j.jconhyd.2019.103566
14. Gong, X. Modification and Utilization of Sewage Sludge-Based Activated Carbon As Metal Adsorbents. The University of British Columbia, Vancouver, 2013.
15. Baird, R. B.; Eaton, A. D.; Rice, E. W. Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater. 23rd Edition. American Water Works Association, 2017.
16. Velázquez, A.; Bolaños, E.; Pliego, Y. S. Optimización de La Producción de Carbón Activado a Partir de Bambú. *Rev. Mex. Ing. Química.* 2010, 9, 359–366. 1665-2738
17. Pradhananga, R.; Adhikari, L.; Shrestha, R.; Adhikari, M.; Rajbhandari, R.; Ariga, K.; Shrestha, L. Wool Carpet Dye Adsorption on Nanoporous Carbon Materials Derived from Agro-Product. *C.* 2017, 3, 12. 10.3390/c3020012
18. Liu, Z.; Zhang, F. S.; Wu, J. Characterization and Application of Chars Produced from Pinewood Pyrolysis and Hydrothermal Treatment. *Fuel.* 2010, 89, 510–514. 10.1016/j.fuel.2009.08.042
19. Priyanka; Subbaramaiah, V.; Srivastava, V. C.; Mall, I. D. Catalytic Oxidation of Nitrobenzene by Copper Loaded Activated Carbon. *Sep. Purif. Technol.* 2014, 125, 284–290. 10.1016/j.seppur.2014.01.045
20. Rojas-Morales, J. L.; Gutiérrez-González, E. C.; Colina-Andrade, G. de J. Obtención y Caracterización de Carbón Activado Obtenido de Lodos de Plantas de Tratamiento de Agua Residual de Una Industria Avícola. *Ing. Investig. y Tecnol.* 2016, 17, 453–462. 10.1016/j.riit.2016.11.005
21. Liu, L.; Lin, Y.; Liu, Y.; Zhu, H.; He, Q. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Sewage Sludge Based Granular Activated Carbon: Adsorption Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics. *J. Chem. Eng. Data.* 2013, 58, 2248–2253. 10.1021/je4003543
22. Bagreev, A.; Bandosz, T. J.; Locke, D. C. Pore Structure and Surface Chemistry of Adsorbents Obtained by Pyrolysis of Sewage Sludge-Derived Fertilizer. *Carbon.* 2001, 39, 1971–1979. 10.1016/S0008-6223(01)00026-4
23. Smith, K. M.; Fowler, G. D.; Pullket, S.; Graham, N. J. D. Sewage Sludge-Based Adsorbents: A Review of Their Production, Properties and Use in Water Treatment Applications. *Water Res.* 2009, 43, 2569–2594. 10.1016/j.watres.2009.02.038
24. Bedia, J.; Peñas-Garzón, M.; Gómez-Avilés, A.; Rodríguez, J. J.; Belver, C. Review on Activated Carbons by Chemical Activation with  $\text{FeCl}_3$ . *C.* 2020, 6, 21. 10.3390/c6020021
25. Yan, L.; Liu, Y.; Zhang, Y.; Liu, S.; Wang, C.; Chen, W.; Liu, C.; Chen, Z.; Zhang, Y.  $\text{ZnCl}_2$  Modified Biochar Derived from Aerobic Granular Sludge

for Developed Microporosity and Enhanced Adsorption to Tetracycline. *Bioresour. Technol.* 2020, 297, 122381. 10.1016/j.biortech.2019.122381

26. Sumalinog, D. A. G.; Capareda, S. C.; de Luna, M. D. G. Evaluation of the Effectiveness and Mechanisms of Acetaminophen and Methylene Blue Dye Adsorption on Activated Biochar Derived from Municipal Solid Wastes. *J. Environ. Manage.* 2018, 210, 255–262. 10.1016/j.jenvman.2018.01.010
27. Giles, C. H.; MacEwan, T. H.; Nakhwa, S. N.; Smith, D. Studies In Adsorption. Part XI. A System Of Classification Of Solution Adsorption Isotherms, And Its Use In Diagnosis Of Adsorption Mechanism And In Measurement Of Specific Surface Areas Of Solids. *Journal of the Chemical Society.* 1960, 0, 3973–3993. 10.1039/JR9600003973
28. Martins Moreira, W.; Viotti, P. V.; Gurgel Adeodato Vieira, M.; dos Santos Gaudêncio Baptista, C. M.; Neves Olsen Scaliante, M. H.; Gimenes, M. L. Hydrothermal Synthesis of Biobased Carbonaceous Composite from a Blend of Kraft Black Liquor and Tannin and Its Application to Aspirin and Paracetamol Removal. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2021, 608, 125597. 10.1016/j.colsurfa.2020.125597
29. Bonilla-Petriciolet, A.; Mendoza-Castillo, D. I.; Reynel-Ávila, H. E. *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification.* Springer International Publishing, 2017. 10.1007/978-3-319-58136-1\_2
30. Álvarez-Torrellas, S.; Peres, J. A.; Gil-Álvarez, V.; Ovejero, G.; García, J. Effective Adsorption of Non-Biodegradable Pharmaceuticals from Hospital Wastewater with Different Carbon Materials. *Chem. Eng. J.* 2017, 320, 319–329. 10.1016/j.cej.2017.03.077
31. Saleh, T. A.; Danmaliki, G. I. Adsorptive Desulfurization of Dibenzothiophene from Fuels by Rubber Tyres-Derived Carbons: Kinetics and Isotherms Evaluation. *Process Saf. Environ. Prot.* 2016, 102, 9–19. 10.1016/j.psep.2016.02.005
32. Xu, Z.; Zhang, T.; Yuan, Z.; Zhang, D.; Sun, Z.; Huang, Y. X.; Chen, W.; Tian, D.; Deng, H.; Zhou, Y. Fabrication of Cotton Textile Waste-Based Magnetic Activated Carbon Using FeCl<sub>3</sub> Activation by the Box-Behnken Design: Optimization and Characteristics. *RSC Adv.* 2018, 8, 38081–38090. 10.1039/c8ra06253f

# ELIMINACIÓN EFICIENTE DEL ANTIBIÓTICO CIPROFLOXACINA MEDIANTE ADSORCIÓN UTILIZANDO XEROGELES DE CARBONO

## 1. INTRODUCCIÓN

Los antibióticos son uno de los tipos de fármacos más empleados hoy en día, determinantes para combatir muchas enfermedades infecciosas en humanos y animales. Como consecuencia de su incompleta metabolización y de la eliminación directa de restos de antibióticos no utilizados, estos compuestos se han detectado frecuentemente en el medio acuático. En las últimas décadas, esta situación ha adquirido gran atención debido a que los antibióticos pueden causar resistencia en la población bacteriana, provocando su ineficacia en el tratamiento de muchas enfermedades [1].

El objetivo de este trabajo es evaluar la eliminación del antibiótico CPX en agua sobre un xerogel de carbono mediante adsorción en tanque agitado y en lecho fijo. Se ha estudiado la cinética, el equilibrio de adsorción, la influencia del pH de la disolución y de la naturaleza de la matriz acuosa sobre la adsorción de CPX. Asimismo, se ha analizado el efecto de diferentes variables de operación sobre el proceso de adsorción en continuo y se ha investigado la regenerabilidad del adsorbente. Finalmente, se ha empleado un mo-

## ÍNDICE

### 1. INTRODUCCIÓN

### 2. MATERIALES Y MÉTODOS

- 2.1 Materiales
- 2.2 Síntesis del adsorbente
- 2.3 Caracterización
- 2.4 Adsorción en tanque agitado
- 2.5 Adsorción en lecho fijo
- 2.6 Modelado de los experimentos en lecho fijo

### 3. RESULTADOS

- 3.1 Caracterización
- 3.2 Experimentos de adsorción en tanque agitado
- 3.3 Experimentos de adsorción en lecho fijo
- 3.4 Modelado del proceso de adsorción en continuo

### 4. CONCLUSIONES

### 5. REFERENCIAS

## AUTORES

Ana Belén Hernández-Abreu  
Silvia Álvarez-Torrellas  
V. Ismael Águeda Maté  
José Antonio Delgado Dobladez

### Grupo de Catálisis y procesos de separación.

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID, CUIDAD UNIVERSITARIA, MADRID (ESPAÑA).

delo matemático basado en ecuaciones de conservación para determinar los coeficientes de transferencia de materia necesarios para diseñar una unidad de adsorción a escala industrial.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Materiales

La ciprofloxacina (CPX) ( $\geq 98\%$ ) y el formaldehído (36,5-38% en agua y estabilizado con 10-15% de metanol) fueron suministrados por Sigma-Aldrich. El resorcinol ( $\geq 99\%$ ), hidróxido de sodio (98%) y metanol ( $\geq 99\%$ ) fueron suministrados por Fluka, Pan-reac y Fischer Chemical, respectivamente.

### 2.2. Síntesis del adsorbente

El xerogel (RFX) se sintetizó siguiendo el procedimiento descrito por Job y col.[2]. Se llevó a cabo la reacción de policondensación de resorcinol (R) y formaldehído (F) en medio acuoso en las siguientes condiciones: relación molar R: F=0,5; pH=5,8 (ajustado con disoluciones de NaOH). Posteriormente, se llevó a cabo la etapa de gelificación y curado de la mezcla a 85°C durante 3 días. Después, tuvo lugar la etapa de secado, a 60°C durante 5 días y a 150°C durante 3 días. El sólido seco se pirolizó en atmósfera inerte ( $N_2 = 100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) según el siguiente programa de calentamiento: (1)  $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  hasta 150°C y una etapa isoterma de 15 min; (2)  $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  hasta 400°C, manteniendo la temperatura durante 60 min; (3)  $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  hasta 800 °C y un período isoterma de 120 min; (4) enfriamiento lento hasta temperatura ambiente. Finalmente, el material se molió y tamizó entre 250-500  $\mu\text{m}$ .

### 2.3. Técnicas de caracterización

#### 2.3.1> Caracterización del adsorbente

El material RFX se caracterizó mediante isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a -196°C empleando un equipo Micromeri-

tics ASAP 2020. El área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ,  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) se determinó mediante la ecuación B. E. T. El volumen total de poros ( $V_t$ ,  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) se obtuvo a una  $P/P^0$  de 0,99. El volumen de microporos ( $V_{\text{micro}}$ ,  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) y la superficie externa ( $S_{\text{ext}}$ ,  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) se estimaron mediante el método t-plot y el diámetro medio de microporo ( $\varnothing_{\text{micro}}$ , Å) se determinó empleando el método de Horvath-Kawazoe (H-K). Asimismo, el punto isoeléctrico ( $\text{pH}_{\text{PIE}}$ ) del material RFX se determinó mediante la determinación del potencial zeta en función del pH, empleando un equipo Nano-ZS90 Zetasizer (Malvern Instruments, Ltd.).

### 2.3.2> Matrices acuosas reales

Las matrices acuosas reales (efluente de hospital, agua de río y efluente de EDAR) fueron caracterizadas para determinar sus propiedades fisicoquímicas. Los valores de conductividad y pH se midieron en un conductímetro CRISON Basic 30 y un pH-metro CRISON micro pH 2002, respectivamente. La demanda química de oxígeno (DQO,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) se determinó mediante el método colorimétrico, según se detalla en la Asociación de Salud Pública Americana (APHA: American Public Health Association). El contenido en carbono orgánico total (COT,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) se determinó en un analizador TOC-VCHS/CSN Shimadzu. La aromaticidad de las muestras acuosas se determinó mediante la medida de absorbancia a 254 nm en un espectrofotómetro UV-Vis (Shimadzu UV-2401-PC). El contenido en Sólidos Totales en Suspensión (SST,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) se obtuvo mediante análisis gravimétrico, de acuerdo con el Método EPA 160.2 y Métodos Estándares 208 E. Finalmente, el contenido en compuestos fenólicos se obtuvo a través del test de Folin-Ciocalteu a 700 nm en espectrofotómetro UV-Vis.

## 2.4. Experimentos de adsorción en tanque agitado

Con el fin de estudiar la cinética y el equilibrio de adsorción de CPX sobre RFX, se realizaron experimentos de adsorción en tanque agitado poniendo en contacto 25 mL de una disolución de CPX ( $C_0 = 0,1 \text{ kg m}^{-3}$ ) con diferentes masas de adsorbente

(0,001-0,1 g) a  $25 \pm 1$  °C y una velocidad de agitación de 250 r.p.m. Asimismo, para estudiar la influencia de la matriz acuosa y del pH de la disolución sobre el proceso de adsorción, se realizaron experimentos en discontinuo empleando diferentes matrices reales (efluente de hospital, agua de río y efluente de EDAR) y disoluciones iniciales con distinto pH (4, 6, 7, 10) preparadas con soluciones tampón, empleando una concentración inicial de  $0,03 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

La concentración de CPX en las muestras se analizó en un cromatógrafo HPLC Varian Prostar empleando una columna Perkin Elmer C18 (220 mm x 3,6 mm;  $5 \mu\text{m}$ ). Se empleó como fase móvil acetonitrilo-agua (25/75 v/v) ( $Q = 0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) y una longitud de onda de 278 nm.

## 2.5. Experimentos de adsorción en lecho fijo

En los experimentos de adsorción en continuo, la disolución de CPX se bombeó haciendo uso de una bomba de HPLC (Varian Prostar 220) a través de una columna de acero inoxidable (1,6 cm x 0,5 cm) rellena con el adsorbente, y trabajando en flujo ascendente. La concentración de CPX en el efluente se midió de forma continua en un detector UV-Vis (modelo Varian 9050) a una longitud de onda de 295 nm. Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura constante ( $25 \pm 1$  °C) empleando disoluciones de agua ultrapura. Así, se ha investigado la influencia del caudal volumétrico ( $Q$ ), la concentración inicial de CPX ( $C_0$ ) y la masa de RFX ( $m_{\text{RFX}}$ ) sobre los tiempos de rotura y saturación, la forma de las curvas de rotura y los parámetros de transferencia de materia.

Para cada experimento, se han determinado los siguientes parámetros: (i) el tiempo de rotura,  $t_b$  (cuando  $C/C_0 \approx 0,1$ ); (ii) tiempo de saturación,  $t_s$  (cuando  $C = C_0$ ); (iii) capacidad de adsorción a tiempo de rotura,  $q_b$  ( $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ); (iv) capacidad de adsorción a tiempo de saturación,  $q_s$  ( $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). Finalmente, se ha estudiado la regeneración del adsorbente empleando metanol ( $\geq 99\%$ ) como agente regenerador a un caudal de  $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  durante 120 min aproximadamente.



## 2.6. Modelado de los experimentos de adsorción en lecho fijo

El modelo matemático propuesto que describe el proceso de adsorción en lecho fijo asume que: (i) El sistema es isotermo; (ii) la fase móvil se describe mediante un modelo de flujo pistón con dispersión axial; (iii) la densidad del líquido es constante; (iv) las partículas tienen forma esférica; (v) las partículas de adsorbente son homogéneas.

La transferencia de materia entre la fase líquida y el adsorbente se describe mediante el Modelo de Difusión de Sólido Homogéneo (HSDM: *Homogeneous Solid Diffusion Model*) [3,4] empleando la aproximación de la fuerza impulsora lineal (LDF: *Linear Driving Force*) [5].

Se han considerado dos resistencias en serie a la transferencia de materia: el coeficiente de transferencia de materia externo en la película líquida ( $k_f$ ) y en la fase adsorbida ( $K_s$ ).

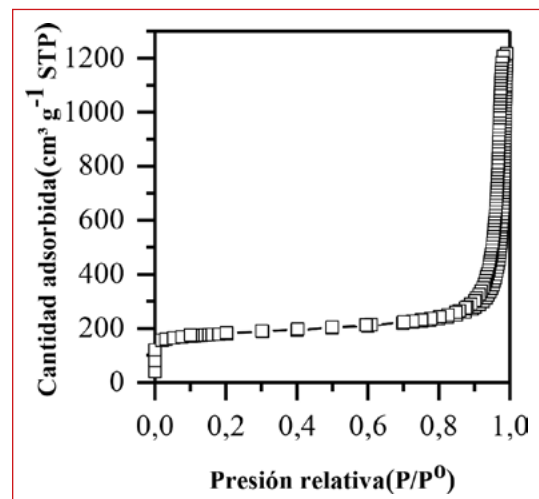
El modelo completo se ha resuelto usando el método de colocación ortogonal en elementos finitos, con polinomios cúbicos de Hermite. El sistema resultante de ecuaciones diferenciales ordinarias (ODE: *Ordinary Differential Equation*) se integró empleando el paquete ODEPACK.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Caracterización

#### 3.1.1. Material adsorbente

El adsorbente RFX se caracterizó mediante la fisisorción de  $N_2$  con el fin de determinar sus propiedades texturales. La isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$  (ver **Figura 1**) se corresponde con una isoterma tipo I, de acuerdo



■ **Figura 1.** Isooterma de adsorción de  $N_2$  de RFX

con la clasificación establecida por la IUPAC [6], sugiriendo que el material tiene un alto grado de microporosidad con una gran contribución de macroporosidad en su estructura porosa. Las propiedades texturales del material RFX se detallan a continuación:  $S_{\text{BET}} = 625 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $S_{\text{EXT}} = 199 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $V_t = 1,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $V_{\text{micro}} = 0,19 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\varnothing_{\text{micro}} = 5,24 \text{ \AA}$ . Por otro lado, el valor del  $\text{pH}_{\text{PIE}}$  obtenido mediante las medidas de potencial Zeta fue de 5,3.

### 3.1.2> Matrices acuosas reales

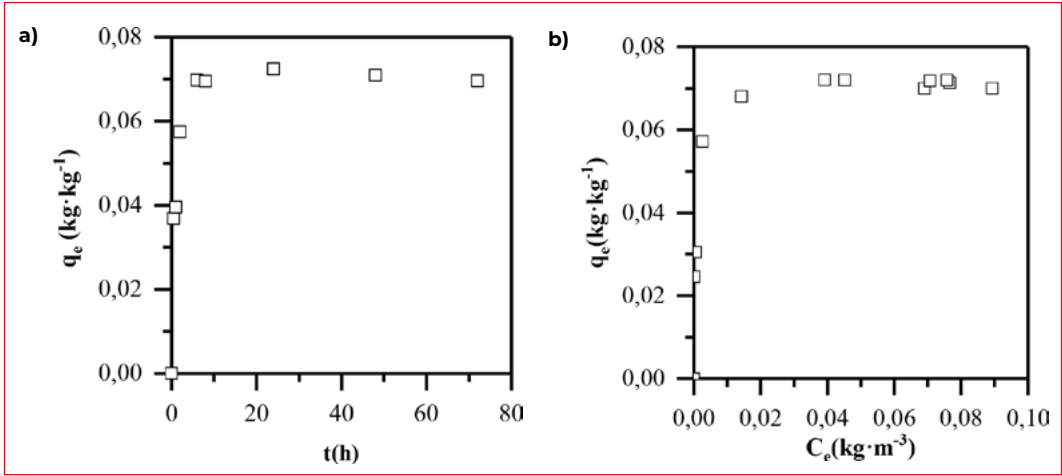
La caracterización de las matrices acuosas reales se muestra en la **Tabla 1**. El efluente de hospital presenta unos valores mucho mayores de COT, DQO, compuestos fenólicos y sales, lo cual se deduce por el alto valor de conductividad que muestra, si se compara con los valores obtenidos para el agua de río y efluente de EDAR.

**Tabla 1.** Propiedades fisicoquímicas de las matrices acuosas reales

	Efluente de hospital	Agua de río	Efluente de EDAR
pH	8,6	6,1	7,6
Conductividad ( $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	1,17	0,16	0,56
COT ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	110	6,8	19
Compuestos fenólicos ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	8,9	$9,8 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
SST ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	138	140	40
Aromaticidad <sub>254 nm</sub> (u.a.)	0,50	0,16	0,22
DQO ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	365	16	<15

### 3.2. Experimentos de adsorción en tanque agitado

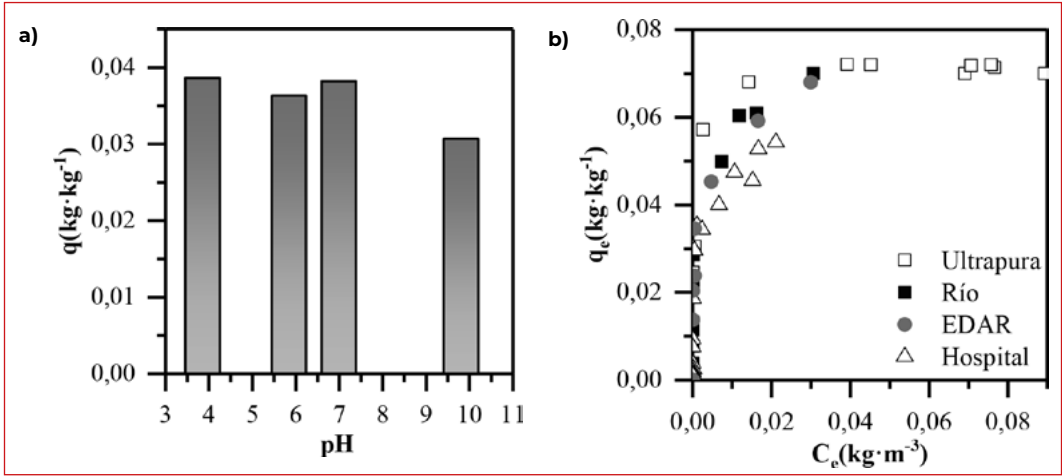
Con el fin de estudiar la cinética y el equilibrio de adsorción de CPX sobre RFX se realizaron experimentos de adsorción en tanque agitado. Los resultados (**Figura 2**) revelaron que se alcanza el equilibrio en 24 h ( $t_e = 24 \text{ h}$ ) y que la capacidad de adsorción de CPX en el equilibrio sobre RFX es de  $0,072 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Asimismo, la isoterma de adsorción (**Figura 2b**) muestra una elevada afinidad



■ **Figura 2.** Experimentos de adsorción en tanque agitado: a) cinética; b) isoterma de adsorción

del xerogel por las moléculas de CPX [7], con una gran pendiente inicial que indica que no existe competencia por los sitios activos entre las moléculas de contaminante y las moléculas de agua.

Los resultados sobre la influencia del pH en el proceso de adsorción de CPX (**Figura 3a**) mostraron que la capacidad de adsorción presenta un notable descenso a  $\text{pH} = 10$ . Esto se puede explicar por la aparición de fuerzas electrostáticas repulsivas entre la superficie del material adsorbente, cargada negativamente ( $\text{pH}_{\text{PIE}} = 5,3$ ), y del adsorbato ( $\text{pK}_a = 5,9$  y  $8,89$ [8]), que se encuentra en su forma aniónica. Por otro lado, en los estudios sobre influencia de la matriz acuosa en la capacidad de adsorción (**Figura 3b**), se aprecia una leve disminución de la capacidad de adsorción de CPX en los experimentos con agua de río y efluente de EDAR, mientras que en los experimentos con efluente de hospital la disminución es mucho más drástica (del 23%). Estos resultados pueden ser debidos a los valores de pH, contenido en sales y materia orgánica que presentan las matrices acuosas, siendo estos factores los que más influyen en el proceso de adsorción. La disminución de la capacidad de adsorción de CPX en el agua de hospital ( $\text{pH} = 8,6$ ) se puede explicar por la presencia de fuerzas electrostáticas repulsivas, como se ha detallado previamente, entre el xerogel y el adsorbato, considerando a ambos cargados negativamente. Por otro lado, el alto contenido en materia orgá-

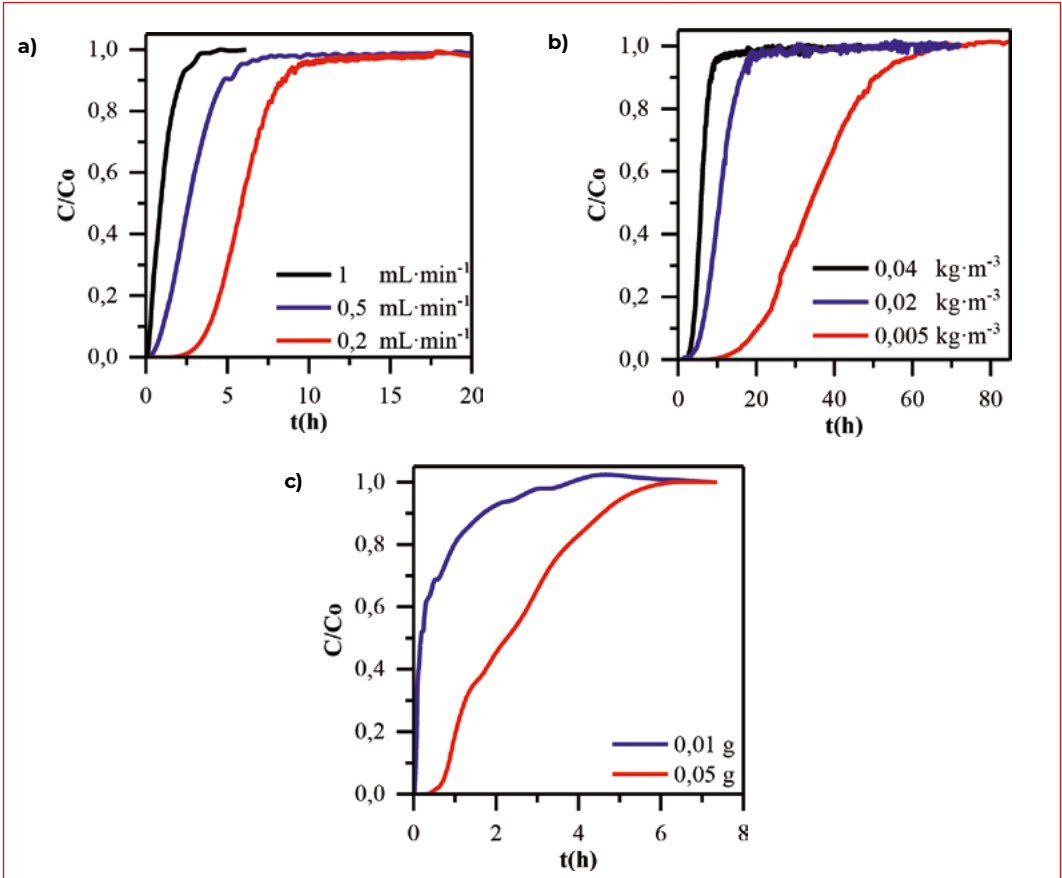


■ **Figura 3.** Experimentos de adsorción en discontinuo: a) influencia del pH de la disolución en la adsorción de CPX sobre RFX; b) influencia de la matriz acuosa

nica (COT) y sales que presenta el efluente de hospital (**Tabla 1**) afectan de forma negativa a la capacidad de adsorción. Estos compuestos pueden bloquear los poros, dejando menos sitios activos disponibles para la adsorción del compuesto objetivo.

### 3.3. Experimentos de adsorción en lecho fijo

Con el objetivo de evaluar cómo se comportaría el material RFX en una operación de adsorción a escala industrial, se han realizado experimentos de adsorción en lecho fijo. Las curvas de rotura obtenidas a diferente caudal ( $Q = 1,0$ ,  $0,5$  y  $0,2$   $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) se obtuvieron en las siguientes condiciones:  $C_0 = 0,04$   $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$  y  $m_{\text{RFX}} = 0,05$  g. Un aumento del caudal (ver **Figura 4a**) provocó un incremento de la pendiente de la curva. Cuando se aumenta esta variable, la resistencia a la transferencia de materia externa se reduce, disminuyendo la capa límite y la resistencia a la transferencia de materia. Además, el aumento del caudal genera un descenso del tiempo de residencia, esto es, del tiempo de contacto adsorbato-adsorbente, lo cual provoca una disminución de la capacidad de adsorción a saturación ( $q_c$ ) (**Tabla 2**), apreciable sobre todo en el experimento a un caudal mayor ( $Q = 1,0$   $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ).



■ **Figura 4.** Influencia de las diferentes variables en el proceso de adsorción en lecho fijo: a) caudal volumétrico; b) concentración inicial de CPX; c) masa de RFX

El estudio sobre la influencia de la concentración inicial de CPX (**Figura 4b**) se llevó a cabo empleando los siguientes valores de concentración:  $C_0 = 0,04, 0,02$  y  $0,005 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $m_{\text{RFX}}$  de  $0,05 \text{ g}$  y caudal de  $0,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Cuando aumenta la  $C_0$ , la fuerza impulsora de la transferencia de materia se incrementa debido al aumento del gradiente de concentración. Como consecuencia, se obtienen curvas de rotura más inclinadas y menores tiempos de rotura y saturación (**Tabla 2**). Además, la capacidad de adsorción aumenta con el incremento de esta variable.

Por otro lado, la influencia de la masa de adsorbente ( $m_{\text{RFX}} = 0,01, 0,05 \text{ g}$ ) se llevó a cabo empleando una concentración inicial de CPX de  $0,02 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de caudal. El incremento

**Tabla 2.** Parámetros de adsorción en lecho fijo a diferentes condiciones de operación

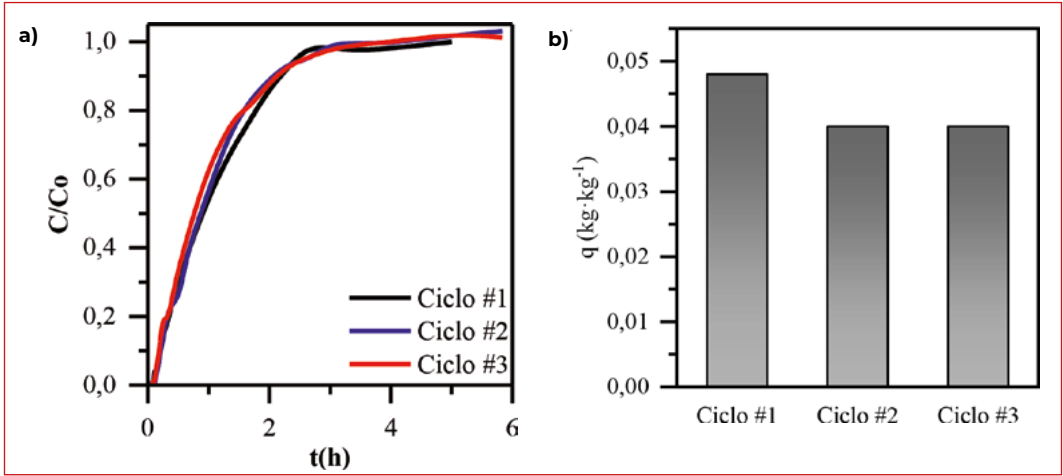
Parámetro	Caudal volumétrico (mL·min <sup>-1</sup> )			Concentración inicial de CPX (kg·m <sup>-3</sup> )			Masa de RFX (g)	
	1,0	0,5	0,2	0,04	0,02	0,005	0,05	0,01
t <sub>b</sub> (h)	0,3	1,0	3,9	3,9	6,6	20,8	0,9	0,06
t <sub>s</sub> (h)	4,5	7,6	17,5	19,8	22,6	43,3	22,6	16,7
q <sub>s</sub> (kg·kg <sup>-1</sup> )	0,048	0,071	0,072	0,072	0,067	0,043	0,039	0,039
q <sub>e</sub> (kg·kg <sup>-1</sup> )	0,013	0,023	0,048	0,048	0,039	0,026	0,012	0,001

en la masa de adsorbente (**Figura 4c**) dio lugar a una curva con una pendiente más suave, lo cual indica que el frente de concentración en el lecho no estaba totalmente desarrollado [9], y mayores tiempos de rotura y saturación (**Tabla 2**).

Estos resultados se deben a que hay más sitios disponibles para la adsorción de CPX. Sin embargo, la capacidad de saturación no se ve afectada por este factor. A pesar de que se empleó la misma concentración inicial, la capacidad de saturación obtenida en estos experimentos ( $q_s=0,039 \text{ kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) fue inferior a la determinada para el experimento que se indica en la **Tabla 2** a  $0,02 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  ( $q_s=0,067 \text{ kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Este descenso en la capacidad de adsorción se debe al empleo de un caudal volumétrico 5 veces mayor en estos experimentos, lo cual provoca una disminución del tiempo de contacto adsorbato-adsorbente, insuficiente para que se alcance el equilibrio.

Por último, se han realizado estudios sobre la regeneración del adsorbente. En cada proceso de desorción, se ha bombeado metanol ( $\geq 99\%$ ) a un caudal de  $1,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  durante aprox. 120 min, tiempo necesario para desorber la mayor cantidad posible de adsorbato. Las curvas de rotura obtenidas (**Figura 5a**) presentan una pendiente ligeramente más inclinada en el segundo y tercer ciclo de adsorción. Asimismo, la capacidad de adsorción desciende un 16% en el primer reuso del adsorbente, manteniéndose después constante (**Figura 5b**).

Estos resultados se deben a que después del primer uso, el material adsorbente presenta menos sitios disponibles para la



■ **Figura 5.** Ciclos de adsorción-desorción de CPX sobre RFX: a) Curvas de rotura; b) Valores de capacidad de adsorción en los 3 ciclos

adsorción de CPX, ya que no se ha logrado desorber la totalidad de las moléculas de adsorbato. Las grandes dimensiones que presenta la molécula ( $1,35 \times 0,3 \times 0,74$  nm [10]), en relación al tamaño de los microporos del RFX ( $\varnothing_{\text{micro}} = 5,24 \text{ \AA}$ ), genera dificultades en su difusión para lograr su desorción completa.

### 3.4. Modelado del proceso de adsorción en continuo

Con el objetivo de modelar los experimentos de adsorción en lecho fijo, es necesario calcular la concentración adsorbida en la superficie de la partícula en equilibrio con la concentración del soluto en la fase líquida. Para ello, se han ajustado los datos experimentales del equilibrio de adsorción en tanque agitado y en lecho fijo al modelo Doble de Langmuir (DL), que se describe mediante la siguiente ecuación:

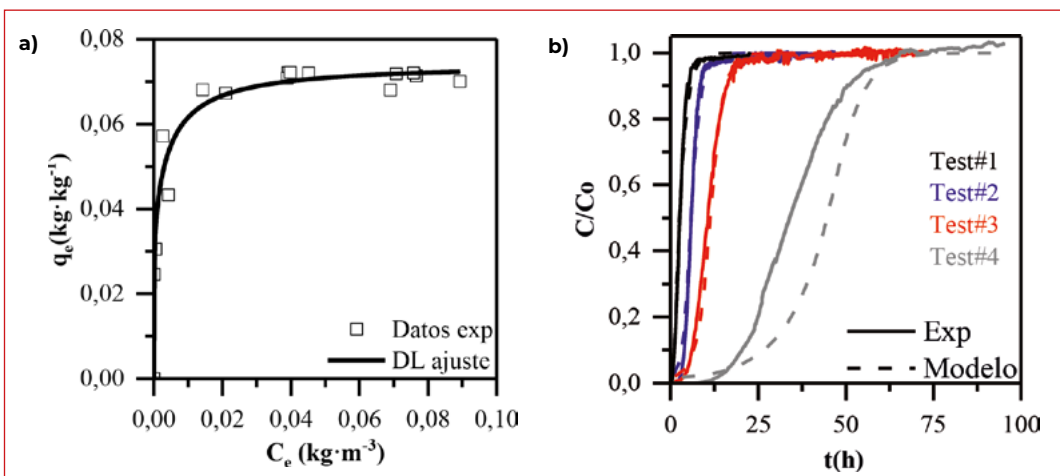
$$q_e = \frac{q_{\text{sat1}} \cdot K_1 \cdot C_e}{1 + K_1 \cdot C_e} + \frac{q_{\text{sat2}} \cdot K_2 \cdot C_e}{1 + K_2 \cdot C_e} \quad (1)$$

Donde  $q_{\text{sat1}}$  y  $q_{\text{sat2}}$  ( $kg \cdot kg^{-1}$ ) son las capacidades de adsorción para cada sitio activo;  $K_1$  y  $K_2$  ( $m^3 \cdot kg^{-1}$ ) son las constantes de equilibrio

de adsorción relativas a la afinidad de la molécula de adsorbato por la superficie del adsorbente [11].

Como se puede observar en la **Figura 6a**, se ha logrado obtener un excelente ajuste ( $R^2 = 0,974$ ) mediante el modelo DL, obteniendo los siguientes parámetros de adsorción:  $q_{\text{sat}1} = 0,0374 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $K_1 = 10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $q_{\text{sat}2} = 0,037 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $K_2 = 197,5 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ .

En el modelado de las curvas de rotura se han obtenido los coeficientes de transferencia de materia mediante el ajuste entre las curvas experimentales y predichas por el modelo. Las condiciones de los experimentos en lecho fijo que se emplearon para realizar los ajustes se muestran en la **Tabla 3**. La **Figura 6b** muestra las curvas de rotura tanto experimentales como modeladas. Como se puede observar, el modelo reproduce los datos experimentales de forma satisfactoria, con un alto coeficiente de correlación ( $R^2 = 0,944$ ). De este modo, se han calculado los coeficientes de transferencia de materia. Así,  $K_s$  se consideró constante, tomando un valor de  $1,51 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Por otro lado, se asumió que  $k_f$  dependía del caudal volumétrico, obteniendo valores de  $5,34 \cdot 10^{-5}$  y  $9,62 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  para un caudal de 0,5 y 0,2  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , respectivamente. Como era de esperar, el coeficiente de transferencia de materia externo depende del número Reynolds en la columna, que viene



■ **Figura 6.** Modelado del proceso de adsorción en lecho fijo: a) isoterma de adsorción de equilibrio; b) curvas de rotura experimentales y teóricas



determinado por el caudal volumétrico. Así, cuando el caudal se incrementa, aumenta el número de Reynolds y asciende el valor de  $k_f$  [12].

**Tabla 3.** Condiciones de operación de los experimentos empleados para el modelado

	Q (mL·min <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (kg·m <sup>-3</sup> )	m <sub>RFX</sub> (g)
<b>Test #1</b>	0,5	0,04	0,05
<b>Test #2</b>	0,2	0,04	0,05
<b>Test #3</b>	0,2	0,02	0,05
<b>Test #4</b>	0,2	0,005	0,05

## 4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha estudiado la eliminación de CPX sobre un xerogel de carbono (RFX) mediante procesos de adsorción en tanque agitado y lecho fijo. Los experimentos en discontinuo revelaron que el pH y el contenido en materia orgánica son factores que afectan notablemente a la capacidad de adsorción de CPX, pudiendo provocar una disminución de la misma. Por otro lado, se logró un alto grado de regeneración del adsorbente tras 3 ciclos de adsorción-desorción, empleando metanol como agente regenerador. Por último, las curvas de rotura experimentales se ajustaron satisfactoriamente mediante un modelo matemático basado en ecuaciones de conservación, obteniéndose los coeficientes de transferencia de materia en la fase adsorbida ( $K_s$ ) y en la película líquida ( $k_f$ ), observando que  $k_f$  aumenta con el incremento del caudal volumétrico.

## 5. REFERENCIAS

1. Movasaghi, Z.; Yan, B.; Niu, C. Adsorption of ciprofloxacin from water by pretreated oat hulls: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Ind. Crops Prod.* 2019, 127, 237–250.
2. Job, N.; Pirard, R.; Marien, J.; Pirard, J. P. Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol-gel process. *Carbon N. Y.* 2004, 42, 619–628.

3. Weber, T. W.; Chakraborti, R. K. Pore and Solid Diffusion Models for Fixed Bed Adsorbents. *J. Am. Inst. Chem. Eng.* 1974, 20, 228–238.
4. Meshko, V.; Markovska, L.; Mincheva, M.; Rodrigues, A. E. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. *Water Res.* 2001, 35, 3357–3366.
5. Xu, Z.; Cai, J.; Pan, B. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *J. Zhejiang Univ. Sci. A.* 2013, 14, 155–176.
6. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2015, 87, 1051–1069.
7. Acosta, R.; Nabarlaz, D.; Sánchez-Sánchez, A.; Jagiello, J.; Gadonneix, P.; Celzard, A.; Fierro, V. Adsorption of Bisphenol A on KOH-activated tyre pyrolysis char. *J. Environ. Chem. Eng.* 2018, 6, 823–833.
8. Xiong, J. Q.; Kurade, M. B.; Kim, J. R.; Roh, H. S.; Jeon, B. H. Ciprofloxacin toxicity and its co-metabolic removal by a freshwater microalga *Chlamydomonas mexicana*. *J. Hazard. Mater.* 2017, 323, 212–219.
9. Nahm, S. W.; Shim, W. G.; Park, Y. K.; Kim, S. C. Thermal and chemical regeneration of spent activated carbon and its adsorption property for toluene. *Chem. Eng. J.* 2012, 210, 500–509.
10. Li, X.; Chen, S.; Fan, X.; Quan, X.; Tan, F.; Zhang, Y.; Gao, J. Adsorption of ciprofloxacin, bisphenol and 2-chlorophenol on electrospun carbon nanofibers: In comparison with powder activated carbon. *J. Colloid Interface Sci.* 2015, 447, 120–127.
11. Spaltro A.; Pila, M.; Simonetti, S.; Álvarez-Torrellas, S.; García Rodríguez, J.; Ruiz, D.; Díaz Compañy, A.; Juan, A.; Allegretti, P. Adsorption and removal of phenoxy acetic herbicides from water by using commercial activated carbons: experimental and computational studies. *J. Contam. Hydrol.* 2018, 218, 84–93.
12. Díaz-Blancas, V.; Aguilar-Madera, C. G.; Flores-Cano, J. V.; Leyva-Ramos, R.; Padilla-Ortega, E.; Ocampo-Pérez, R. Evaluation of mass transfer mechanisms involved during the adsorption of metronidazole on granular activated carbon in fixed bed column. *J. Water Process Eng.* 2020, 36, 101303.

# RECUPERACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS VOLÁTILES DE LODOS FERMENTADOS MEDIANTE TERPENOS Y DISOLVENTES EUTÉCTICOS

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Digestión anaerobia y producción de ácidos grasos volátiles

El objetivo principal de la digestión anaerobia de lodos de aguas residuales es la estabilización de la materia orgánica, reduciendo el olor, la concentración de patógenos y la masa de sólidos orgánicos, de modo que los biosólidos generados puedan usarse como fertilizantes. Las corrientes obtenidas tras la digestión de los lodos resultan en un biogás, un efluente líquido acuoso (el sobrenadante) y los sólidos estabilizados [1]. El proceso de digestión anaerobia se logra a través de una cascada de procesos microbianos que tienen lugar en ausencia de oxígeno (anaerobiosis), transformando los lodos orgánicos en biogás, que está compuesto principalmente de 60% de metano ( $\text{CH}_4$ ) y un 40% de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Estos procesos microbianos implican 4 etapas: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis [2,3]. En el proceso de degradación de la biomasa a biogás, los Ácidos Grasos Volátiles, en inglés *Volatile Fatty Acids (VFAs)*, aparecen como

## ÍNDICE

### 1. INTRODUCCIÓN

- 1.1 Digestión anaerobia y producción de ácidos grasos volátiles
- 1.2 Disolventes sostenibles y alternativos: disolventes eutécticos y terpenos
- 1.3 Objetivos

### 2. SELECCIÓN DE DISOLVENTES MEDIANTE SIMULACIÓN MOLECULAR

### 3. EXTRACCIONES INDIVIDUALES DE DISOLUCIONES ACUOSAS

### 4. REEXTRACCIÓN CON ÁLCALIS

- 4.1 Estabilidad química de los disolventes
- 4.2 Selección del agente de reextracción

### 5. CICLOS DE EXTRACCIÓN

### 6. SIMULACIÓN DE UNA COLUMNA DE EXTRACCIÓN EN CONTINUO CON GERANIOL

### 7. REFERENCIAS

## AUTORES

Diego Rodríguez-Llorente  
Marcos Larriba Martínez  
Silvia Álvarez-Torrellas  
Juan García Rodríguez  
José Antonio Delgado Dobladez

### Grupo de Catálisis y procesos de separación.

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID, CUIDAD UNIVERSITARIA, MADRID (ESPAÑA).

intermedios de la reacción. En las últimas décadas, se han dedicado numerosos esfuerzos para maximizar la producción de VFAs mediante la exploración de diferentes tipos de residuos, como alimentarios [4,5] y lodos de depuradora [5]. Además, mediante el control de las condiciones del digestor como el pH, temperatura, tiempo de retención, y sustrato, se puede mejorar esta obtención mediante la reducción de la etapa de metanogénesis [3-7].

Mediante la producción de ácidos grasos volátiles o VFAs a partir de residuos se realizaría una revalorización de los desechos, promoviendo una economía circular. Además los VFAs tienen la ventaja frente al metano, que se produce también en la digestión anaerobia, que son moléculas de valor añadido y se pueden usar para multitud de aplicaciones [5,6,8]: fuente de carbono para la producción de biopolímeros (como polihidroxicanoatos o PHAs); sustrato en el tratamiento primario de aguas residuales para promover la eliminación de nitrógeno y fósforo [4,8]; precursores para biodiesel y otros combustibles; y producción de productos farmacéuticos y disolventes. Dentro de los VFAs, los más generados durante la digestión anaerobia son los ácidos acético, propiónico, butírico y valérico en un intervalo de concentración de 0,3-10 g/L [4,8,9]. Los procesos de recuperación de los VFAs inevitablemente aumentarán el coste total de la producción de VFAs a partir de efluentes residuales. El desafío actual está en la selección de métodos de recuperación rentables que conduzcan a la recuperación máxima de VFA a un coste mínimo. En este sentido, se han aplicado diferentes tecnologías, como la adsorción [9], la filtración con membranas [10] o la extracción líquido-líquido [11].

## 1.2. Disolventes sostenibles y alternativos: disolventes eutécticos y terpenos

Actualmente, se están explorando tecnologías alternativas que produzcan menos efectos adversos en el medioambiente, reemplazando así los procesos convencionales. Un ejemplo es el uso de disolventes verdes para reemplazar los disolventes tradicionales que se usan ampliamente en la industria. En este contexto, los

líquidos iónicos han ganado considerable atención debido a sus características físicas y químicas únicas. Tienen algunas propiedades atractivas, como no inflamabilidad, alta estabilidad térmica y química, y baja volatilidad [12]. El gran número de combinaciones de iones que son posibles con líquidos iónicos hacen posible diseñar disolventes específicos para cada tipo de extracción. Sin embargo, existen preocupaciones sobre su aplicación relacionadas con la toxicidad de estos compuestos, sus posibles efectos sobre la salud y el medio ambiente y su alto coste e impacto ambiental asociado con sus procesos de síntesis y purificación [13].

Por lo tanto, la búsqueda de disolventes alternativos para reemplazar los líquidos iónicos y otros disolventes tradicionales ha conducido al empleo de disolventes eutécticos. Los disolventes eutécticos son una mezcla de dos o más compuestos que presentan una depresión en el punto de fusión debido a interacciones de enlace de hidrógeno entre moléculasceptoras y dadoras de enlace de hidrógeno [13]. Al igual que los líquidos iónicos, la elección de sus componentes hace posible que se puedan diseñar disolventes para extracciones específicas. En los últimos años se ha desarrollado una formulación de los disolventes eutécticos con compuestos de origen natural, dando lugar a los disolventes eutécticos naturales o *Natural Deep Eutectic Solvents* (NADES). Estos disolventes sostenibles tendrían ventajas sobre los líquidos iónicos como una mayor biodegradabilidad, menor toxicidad, y bajo precio [14–18]. En el desarrollo de los NADES también se han utilizado compuestos de origen natural como son los terpenos y los terpenoides [19–23]. Los terpenoides, también conocidos como isoprenoides, son los productos vegetales más numerosos y estructuralmente diversos. Entre los disolventes hidrofóbicos, los terpenos y terpenoides también se han propuesto como una alternativa natural y sostenible. Se pueden extraer de diferentes fuentes, como frutas y plantas aromáticas; algunos de ellos son mentol, limoneno, citral, linalool, eugenol, timol y geraniol. El uso de terpenoides como disolventes presentaría ciertas ventajas como mayor seguridad, menor impacto ambiental y carácter renovable, en comparación con los disolventes derivados del petróleo [24]. El geraniol, por ejemplo, presenta una toxicidad despreciable en mamíferos, además de propiedades terapéuticas (antioxidantes, antimicrobianas y

antiinflamatorias) [25,26]. Además, el precio actual de algunos terpenoides es competitivo con los de los disolventes orgánicos convencionales, debido a su alta demanda y producción. A pesar de estas ventajas, la aplicación de terpenoides como disolventes ha sido escasa y fundamentalmente centrada en la extracción de alcoholes [27] o la extracción de lípidos de microalgas [28,29].

### 1.3. Objetivos

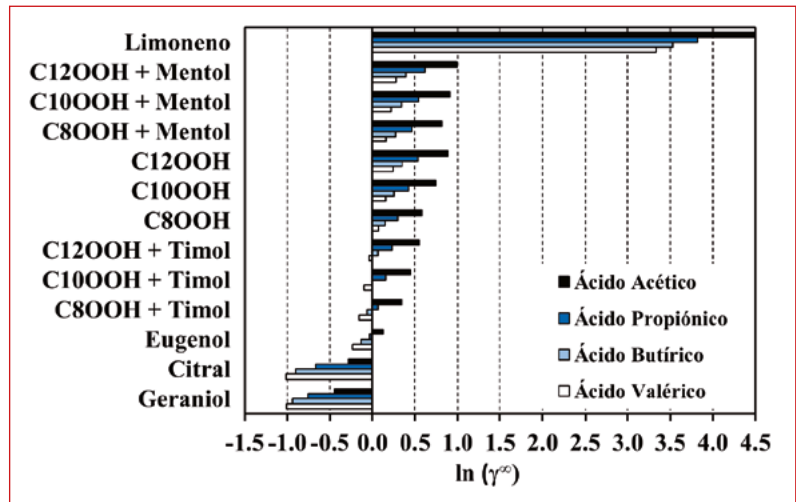
El objetivo de este trabajo es el estudio de disolventes naturales para la extracción de ácidos grasos volátiles (VFAs) de disoluciones acuosas, utilizando terpenoides y disolventes eutécticos formulados con terpenoides. De esta manera se aplicarían por primera vez los terpenoides en la extracción de VFAs, con la perspectiva de obtener altas eficacias de separación mediante el uso de disolventes verdes, sostenibles y renovables. Primero se ha realizado la selección de los disolventes más adecuados mediante simulación molecular por el método COSMO-RS. Se evaluaron cuatro terpenos y terpenoides: limoneno, citral, eugenol y geraniol. Los disolventes eutécticos seleccionados fueron mentol y timol como aceptores de enlace de hidrógeno, y ácidos grasos de cadena media o MCFAs (ácido octanoico  $C_8OOH$ , ácido decanoico  $C_{10}OOH$ , y ácido dodecanoico  $C_{12}OOH$ ) como dadores de enlace de hidrógeno. Se estudió el rendimiento de extracción individual de cuatro VFAs, ácido acético, propiónico, butírico y valérico, empleando los disolventes seleccionados en la etapa anterior. Asimismo, se analizó la influencia de la relación disolvente/alimento (S/F). Posteriormente se ha realizado la regeneración del disolvente mediante el uso de dos álcalis. Los agentes de reextracción han sido hidróxido de sodio y carbonato de sodio. La estabilidad de los disolventes se comprobó mediante el análisis de los espectros de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) antes y después del proceso de reextracción. Por último, se llevaron a cabo ensayos de extracción de VFAs multicomponente en columna de relleno para la obtención de los coeficientes de reparto. Estos datos se usaron en una simulación de una columna de extracción en contracorriente por el método de Kremser, para confirmar la viabilidad técnica de la propuesta.

## 2. SELECCIÓN DE DISOLVENTES MEDIANTE SIMULACIÓN MOLECULAR

Para la selección de los disolventes naturales que se han usado en ensayos experimentales para la extracción de VFAs de disoluciones acuosas, primero se realizó una selección inicial utilizando una simulación molecular mediante el método COSMO-RS. El método COSMO-RS (*Conductor-Like Screening Model for Real Solvents*) constituye un modelo químico-cuántico para la predicción de las propiedades termodinámicas de sustancias puras y mezclas en fase líquida que usa exclusivamente información estructural uni-molecular del fluido [30,31]. El programa utilizado es COSMOtherm versión C3.0 12.01, que lleva a cabo los cálculos estadísticos por el método COSMO-RS. Los cálculos de la simulación se han realizado utilizando el modelo COSMO de solvatación continua con el nivel de teoría computacional BVP86/TZVP/DGAI [32] y la parametrización de BP\_TZVP\_C30\_1201 [33]. Las geometrías moleculares del geraniol, limoneno, citral, eugenol y ácido valérico se han optimizado con el nivel computacional BP86/TZVP usando el programa Turbomole 4.2 para generar el fichero .COSMO, ya que estos compuestos no se encontraban disponibles en la base de datos de COSMOtherm.

Para seleccionar los disolventes de origen natural más adecuados en la extracción de VFA de disoluciones acuosas, se estimaron los coeficientes de actividad a dilución infinita de los ácidos acético, propiónico, butírico y valérico usando el método COSMO-RS a 298,2 K. Los coeficientes de actividad a dilución infinita ( $\gamma^\infty$ ) caracterizan el comportamiento de una única molécula de soluto, rodeada completamente por disolvente, por lo que proporcionan información de las interacciones soluto-disolvente [34]. Recientemente también se ha aplicado el uso de los coeficientes de actividad a dilución infinita como método de selección de disolventes eutécticos en la separación de solutos orgánicos [35]. En la **Figura 1** se encuentran representados los valores de los coeficientes de actividad a dilución infinita de los ácidos en terpenos, terpenoides, MCFAs y disolventes eutécticos. Con

todos los disolventes, los coeficientes de actividad a dilución infinita se reducen con el aumento en la longitud de la cadena alquílica en el VFA. De esta forma, el ácido valérico será el más soluble en los disolventes orgánicos de los cuatro ácidos y el acético el que menos. Los valores más bajos de los coeficientes de actividad se obtuvieron para los terpenoides geraniol, citral y eugenol, seguidos de los disolventes eutécticos formados por timol y los MCFAs. En cambio, los resultados de los coeficientes de actividad de VFAs con limoneno muestran que este es, con gran diferencia, el menos adecuado para realizar la extracción, por lo que se descartó para posteriores ensayos experimentales.



■ **Figura 1.** Coeficientes de actividad a dilución infinita de los VFAs en terpenos, terpenoides, ácidos orgánicos y disolventes eutécticos a 298,2 K estimados mediante simulación molecular con el método COSMO-RS

Considerando los resultados obtenidos con el método COSMO-RS, se seleccionaron tres terpenoides: eugenol, citral y geraniol; y dos disolventes eutécticos formados por el ácido octaónico y el mentol o el timol para la realización de los ensayos experimentales de extracción de VFAs. El disolvente eutéctico ( $C_8OOH$  + mentol) también se utilizó experimentalmente para comprobar la fiabilidad de las predicciones de COSMO-RS para los disolventes eutécticos, que al ser mezclas de dos compuestos con fuertes interacciones producen mayor complejidad de cálculo en la simulación.

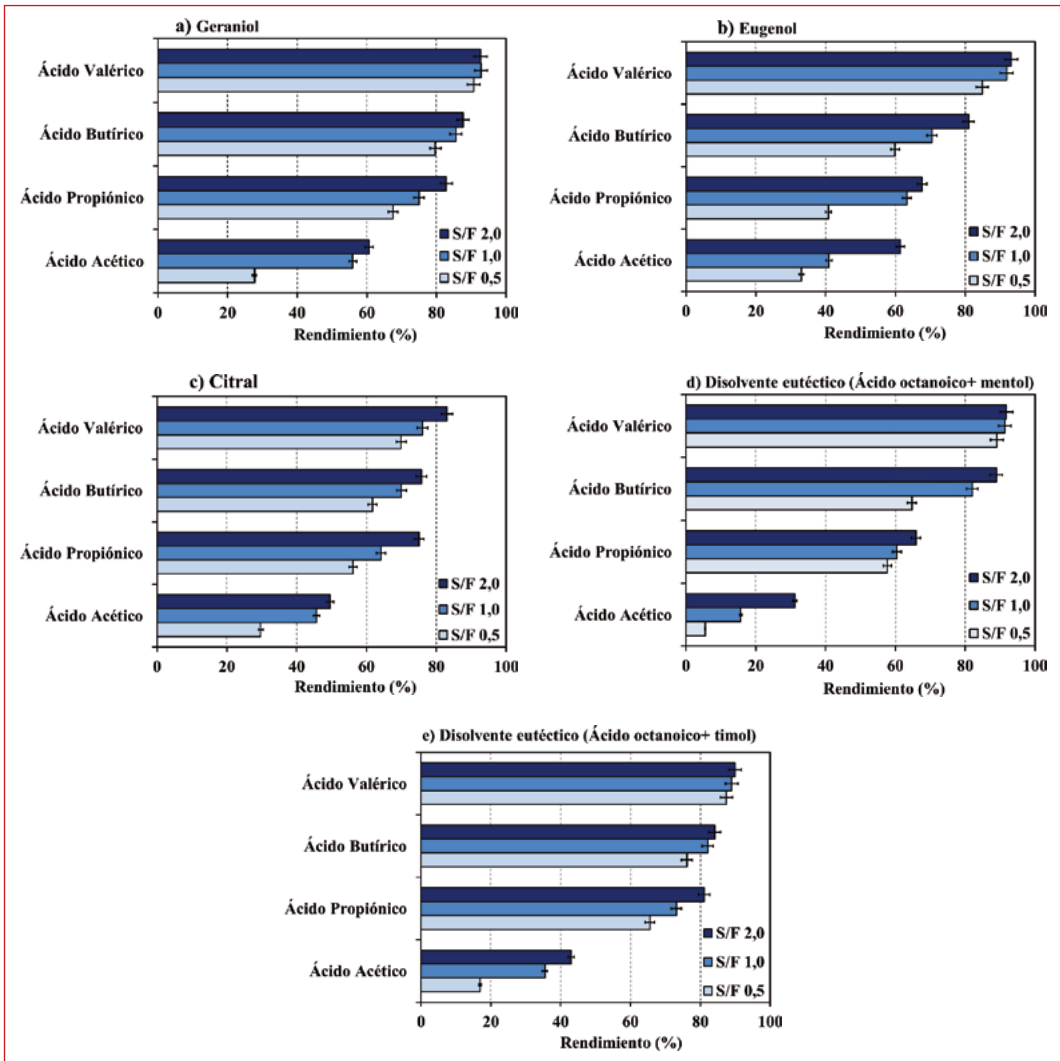


### 3. EXTRACCIONES INDIVIDUALES DE DISOLUCIONES ACUOSAS

Los rendimientos de extracción de disoluciones acuosas individuales de los ácidos acético, propiónico, butírico y valérico ( $C_0 = 2 \text{ g/L}$ ) usando geraniol, eugenol, citral, ( $C_8\text{OOH} + \text{mentol}$ ), y ( $C_8\text{OOH} + \text{timol}$ ) se recogen en la **Figura 2**. Para lograr la extracción de los VFAs, se utilizaron tres relaciones disolvente/alimento o *solvent to feed ratios* (S/F) en volumen diferentes: 0,5, 1,0, y 2,0. El disolvente y alimento se introdujeron en viales de vidrio de 8 mL con agitación magnética a 800 rpm en un baño seco durante 12 h a  $303,2 \pm 0,5 \text{ K}$  y a presión atmosférica.

En la **Figura 2**, se observa el incremento del rendimiento de extracción con el aumento de la longitud de la cadena alquímica de los VFAs. Esta tendencia está relacionada con el aumento de la hidrofobicidad de los ácidos. La hidrofobicidad se puede relacionar con los coeficientes de partición octanol/agua ( $K_{ow}$ ); cuanto mayor es el coeficiente de partición, mayor la hidrofobicidad. El orden de los rendimientos de extracción de los VFAs equivale al orden de los valores de  $\log K_{ow}$ , siendo para los ácidos acético, propiónico, butírico y valérico, -0,31, 0,25, 0,79 y 1,39, respectivamente [36].

También en la **Figura 2** se observa que la extracción aumenta con la relación S/F en volumen. Esto era lo esperado, ya que, a mayor cantidad de disolvente, mayor es el rendimiento de extracción. Sin embargo, este incremento es más notable con todos los disolventes en la extracción de ácido acético. Este comportamiento se debe a la menor solubilidad del acético en la fase orgánica, ya que de entre los ácidos estudiados se trata del más hidrofílico. En cuanto a los disolventes, el geraniol es el que muestra mayor eficacia de extracción en comparación con el resto de los terpenoides, como predecían los resultados del método COSMO-RS. En cambio, los disolventes eutécticos muestran un alto rendimiento de extracción de los ácidos valérico y butírico, mientras que el rendimiento del ácido acético es muy bajo. Esta diferencia está relacionada con la cadena alquímica  $C_8$  del ácido que forma el disolvente eutéctico, que permite una



■ **Figura 2.** Rendimientos de extracción de VFAs usando geraniol (a); eugenol (b); citral (c); ( $C_8OOH$  + mentol) (d); y ( $C_8OOH$  + timol) (e) en función de la relación S/F en volumen a 303,2 K con una concentración inicial de 2 g/L de cada ácido

mejor extracción de ácidos cuanto más similar sea su longitud de cadena. De entre los disolventes eutécticos, el disolvente ( $C_8OOH$  + timol) logra los mayores rendimientos de extracción, principalmente en la separación de los ácidos acético y propiónico, resultados que concuerdan con las predicciones de la simulación molecular. Por otro lado, el geraniol muestra una mejora sustancial en la separación del ácido acético en comparación con los disolventes eutécticos.

**Tabla 1.** Rendimientos de extracción experimentales y bibliográficos usando terpenoides, MCFAs, y disolventes eutécticos con una relación S/F en volumen de 1,0

Ácido extraído	Geraniol	Eugenol	Cítral	C <sub>8</sub> OOH + Mentol	C <sub>8</sub> OOH + Timol	C <sub>6</sub> OOH [11]	C <sub>8</sub> OOH [11]	TOPO (20 %) + Keroseno pH 2,5 [37]	TOPO (20 %) + Keroseno pH 5,5 [37]
<b>Rendimiento de extracción (%)</b>									
Acético	55,9	40,9	45,7	15,7	35,5	27,3	22,0	≈ 60	≈ 30
Propiónico	74,9	63,2	64,2	60,4	73,1	66,2	57,3	≈ 70	≈ 30
Butírico	85,6	70,4	70,0	82,0	82,1	85,3	80,1	≈ 85	≈ 50
Valérico	92,8	91,8	76,0	91,3	89,0	-	-	≈ 95	≈ 75

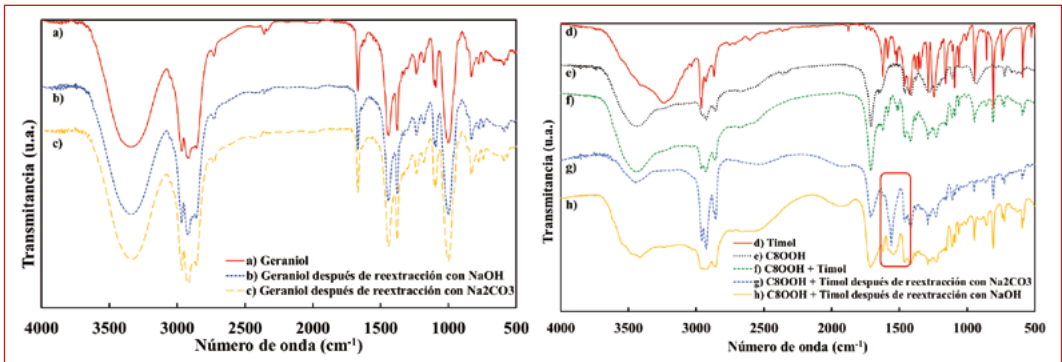
Los resultados experimentales se han comparado con trabajos anteriores disponibles en bibliografía, analizando el rendimiento de extracción de los VFAs. Como se puede observar en la **Tabla 1**, los rendimientos de extracción usando MCFAs (C<sub>6</sub>OOH y C<sub>8</sub>OOH) [11] son menores que usando geraniol y el disolvente eutéctico (C<sub>8</sub>OOH + timol). Sin embargo, en la extracción de ácido butírico con MCFAs [11] se obtuvieron rendimientos similares que con el geraniol. Los resultados obtenidos también se compararon con el uso de óxido de trioctilfosfina (TOPO) diluido en keroseno a dos pHs diferentes [37]. Los valores mostrados en la **Tabla 1** de esta referencia son aproximados debido a que en el trabajo citado se mostraban sólo gráficas. Los resultados con geraniol de este trabajo muestran resultados significativamente superiores que usando la mezcla (TOPO + keroseno) a un pH 5,5 y son similares a los obtenidos a pH 2,5. Comparando el coste de los disolventes, el precio actual de la producción a gran escala de geraniol es de (6-12 \$/kg) [38] siendo similar al de TOPO (5-10 \$/kg) [39] y más alto que el precio del keroseno (0,7 \$/kg) [40]. Sin embargo, el uso de geraniol, un disolvente natural con una toxicidad despreciable en mamíferos, haría más sostenible el proceso que el uso de disolventes derivados del petróleo, como el keroseno. En cuanto al disolvente eutéctico (C<sub>8</sub>OOH + timol), también presenta rendimientos cercanos a la mezcla (TOPO + keroseno) a un pH 2,5 en la extracción de los ácidos propiónico, butírico y valérico. Para concluir, el geraniol y el disolvente eutéctico (C<sub>8</sub>OOH + timol) logran rendimientos cercanos o mejores que aquellos que se han encontrado en bi-

biografía, por lo que se han seleccionado como los más prometedores, continuando el resto de la experimentación con estos dos disolventes.

## 4. REEXTRACCIÓN CON ÁLCALIS

### 4.1. Estabilidad química de los disolventes

Se analizó la estabilidad del geraniol y el disolvente eutéctico ( $C_8OOH$  + timol) mediante la técnica FTIR antes y después de realizar la reextracción con disoluciones acuosas empleando disoluciones 1,0 M de hidróxido y carbonato de sodio a una relación S/F en volumen de 1,0, en la misma instalación que ensayos anteriores. En la **Figura 3**, se muestran los espectros FTIR del geraniol y el disolvente eutéctico junto sus dos componentes,  $C_8OOH$  y timol antes y después del proceso de reextracción con ambos álcalis.



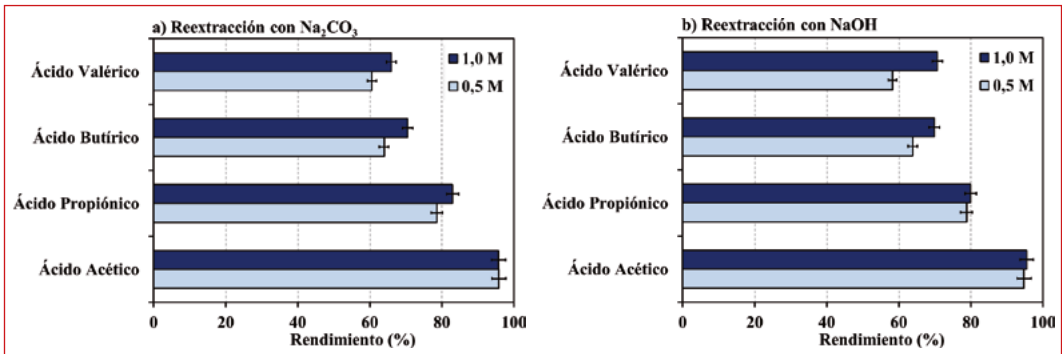
■ **Figura 3.** Espectros FTIR del geraniol (a, b, c); timol (d); ácido octanoico (e); y el disolvente eutéctico ( $C_8OOH$  + timol) (f,g,h) antes y tras la reextracción de VFAs con álcalis

Como se puede observar, las bandas del geraniol puro coinciden con las obtenidas tras los experimentos de reextracción, usando tanto hidróxido de sodio como carbonato de sodio 1,0 M. En cambio, las bandas del espectro del disolvente eutéctico ( $C_8OOH$  + timol) exhiben cambios notables tras realizar la reextracción con ambos álcalis. El cambio principal es la aparición de una banda a  $1600\text{ cm}^{-1}$ , debido a la formación del ión octanoato [4]. Podría ser debido a que el disolvente estuviese per-

diendo ácido octanoico mediante la formación de su sal. Esta pérdida del MCFA supondría un cambio en la composición del disolvente eutéctico. Por ello, el uso del disolvente eutéctico ( $C_8OOH$  + timol) no sería técnicamente viable con la reextracción con álcalis debido a que se tendría que reponer el ácido octanoico perdido en cada ciclo de extracción-reextracción. Por esta razón, se seleccionó el geraniol para la realización del resto de ensayos.

## 4.2. Selección del agente de reextracción

A continuación, se utilizaron diferentes disoluciones alcalinas para comprobar la recuperación de los VFAs del terpenoide geraniol. Los resultados que se muestran en la **Figura 4** indican que la regeneración del geraniol es posible con la reacción de los álcalis y los ácidos extraídos estudiados. Como se puede observar, el ácido acético es el VFA más reactivo con los álcalis, lo que permite obtener una alta recuperación del mismo. Según bibliografía consultada, podría ser posible llegar hasta una recuperación completa del ácido acético de la fase orgánica mediante el incremento de la relación álcali/ácido [42]. En el intervalo de concentración de álcali estudiado (0,5-1,0 M) este efecto no se aprecia con el ácido acético, ya que se obtienen valores de rendimiento de extracción cercanos al 100 % con ambos álcalis. Sin embargo, sí se observa con el resto de ácidos que al aumentar el ratio álcali/ácido se incrementa la recuperación, obteniéndose la mayor diferencia para el ácido valérico. La reextracción de los ácidos es menor a medida que aumenta la longitud de la cadena alquílica, es decir, al contrario que lo que ocurría durante la extracción. Por tanto, para conseguir una alta recuperación de los ácidos habría que operar con una relación álcali/ácido mayor [43]. Por otro lado, no se observan diferencias significativas entre el uso de carbonato de sodio o hidróxido de sodio como agentes de reextracción, ya que se obtienen rendimientos muy cercanos entre sí. Por razones de seguridad, se eligió el carbonato de sodio como el agente de reextracción para los ciclos de extracción, y a una concentración de 1,0 M para aumentar la recuperación de los ácidos valérico, butírico y propiónico de una disolución multicomponente.



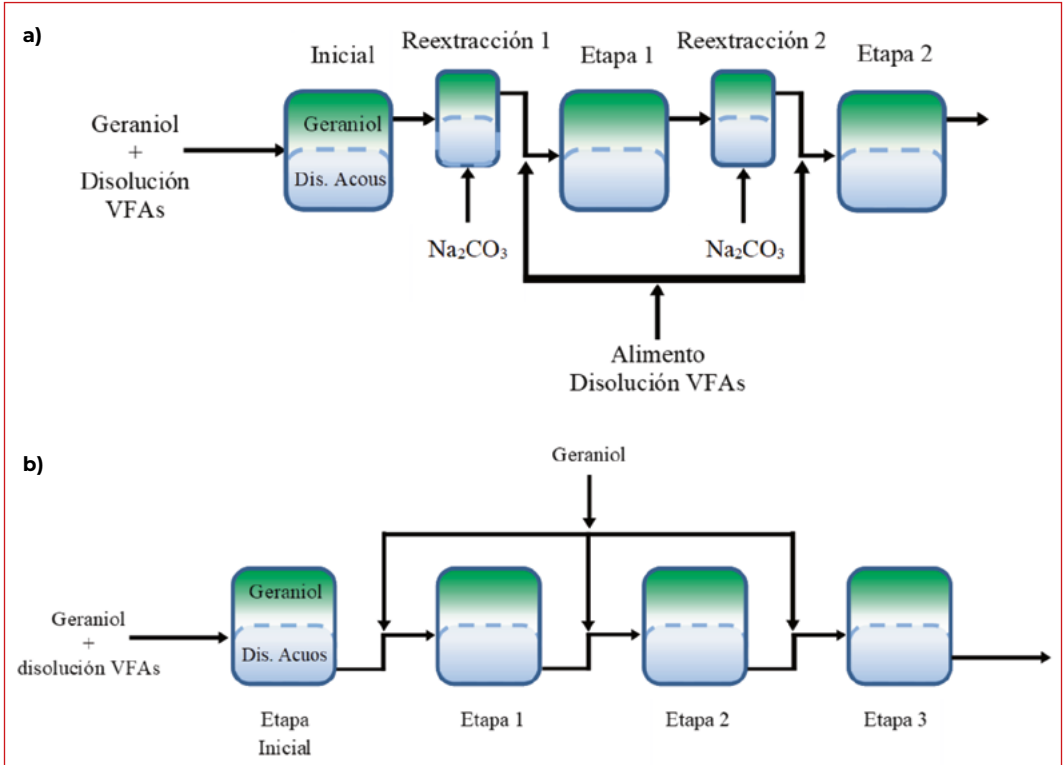
■ **Figura 4.** Rendimientos de reextracción de VFAs con a)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  b)  $\text{NaOH}$  usando geraniol como disolvente

## 5. CICLOS DE EXTRACCIÓN

Tras realizar una primera extracción multicomponente de VFAs con una concentración individual de 2 g/L con geraniol, se llevaron a cabo dos extracciones consecutivas con regeneraciones del disolvente intermedias para verificar la posibilidad de reutilizar el geraniol (ciclo extracción/reextracción). La regeneración del disolvente se realizó a las condiciones previamente seleccionadas: disolución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1,0 M. Los ciclos se realizaron empleando una relación S/F de 1,0, siguiendo el esquema de la **Figura 5a**.

Los rendimientos de extracción que se presentan en la **Tabla 2**, muestran que después de dos etapas de extracción, la capacidad de extracción del disolvente no disminuye, obteniéndose resultados similares a los de la etapa inicial. Por lo tanto, se puede confirmar que el proceso de reextracción con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  es efectivo para la recuperación de los VFAs sin que comprometa la eficacia de extracción del geraniol.

Por otro lado, tras la etapa inicial de extracción multicomponente, también se realizó una extracción con corriente cruzada de geraniol. El refinado se hace pasar por tres etapas de extracción consecutivas, en las cuales se añade geraniol fresco con el refinado, como se describe en el esquema de la **Figura 5b**. Las extracciones se realizaron con una relación S/F en volumen de 1,0. Los rendimientos de extracción, recogidos en la **Tabla 2**,



■ **Figura 5.** Ciclos de extracción con geraniol como disolvente con una relación S/F en volumen de 1,0. a) Extracción con geraniol y regeneración usando reextracción con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1 M. b) Extracciones con corriente cruzada utilizando geraniol fresco

**Tabla 2.** Rendimientos de ciclos de extracción de la disolución multicomponente usando geraniol con S/F en volumen de 1,0. Reextracción con S/F 1,0 y  $\text{NaOH}$  1 M

Etapa	Extracción/Reextracción			Extracción con corriente cruzada			
	Inicial	1	2	Inicial	1	2	3
Ácido acético	45,1	47,1	46,3	45,1	54,4	64,7	84,4
Ácido propiónico	67,7	65,8	68,0	67,7	84,2	91,0	91,9
Ácido butírico	83,7	82,2	85,9	83,7	92,9	93,1	93,2
Ácido valérico	92,0	91,9	92,4	92,0	95,9	95,9	96,0

muestran un incremento en cada etapa del rendimiento de extracción global de ácido acético.

En el caso del ácido propiónico, sólo se aprecia un incremento del rendimiento global en las primeras dos etapas, obteniendo valores cercanos al 92 %. En el caso de los ácidos butírico y valérico, los rendimientos de extracción del 93 y 96 %, respectivamente, se alcanzan tras la segunda etapa de extracción. Los resultados obtenidos en la extracción con corriente cruzada de disolvente confirman que se podrían obtener altos rendimientos de extracción de VFAs si se operase en un extractor en contracorriente utilizando geraniol como disolvente.

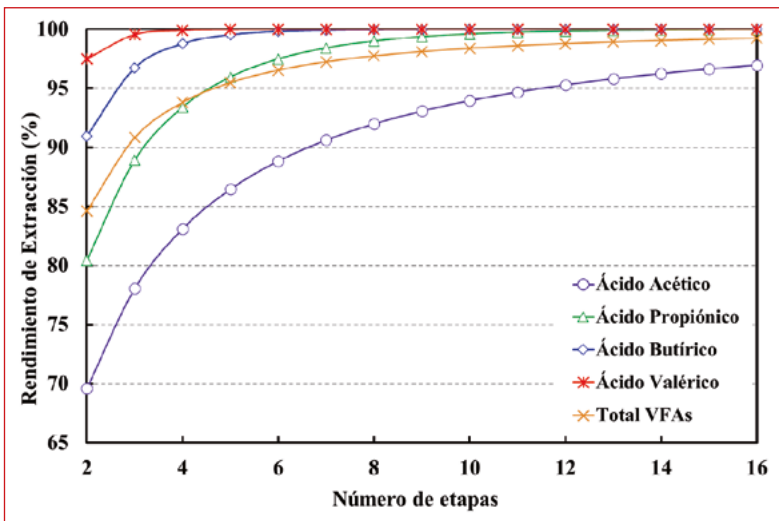
## 6. SIMULACIÓN DE UNA COLUMNA DE EXTRACCIÓN EN CONTINUO CON GERANIOL

Se realizó una simulación en columna en contracorriente mediante el método de Kremser, empleando un método iterativo implementado en Microsoft Excel aplicado anteriormente en la simulación de una columna de extracción en la separación de hidrocarburos aromáticos usando disolventes eutécticos y líquidos iónicos [44,45]. El método de Kremser permite simular una columna de extracción líquido-líquido si las fases de extracto y refinado son inmiscibles, y si los coeficientes de reparto de los solutos son constantes [46,47]. En la simulación, el alimento es una disolución multicomponente acuosa con una concentración inicial de 2 g/L de los ácidos acético, propiónico, butírico y valérico usando una relación S/F en volumen de 1,0. Los coeficientes de reparto usados fueron los obtenidos experimentalmente en la columna de relleno con una relación S/F en volumen de 1,0 y analizando tanto el refinado como el extracto. El número de etapas de equilibrio se ha variado de 2 hasta 20, determinando el rendimiento de extracción de cada VFA.

Con los datos experimentales de los coeficientes de reparto, se realizó la simulación de la columna de extracción en contracorriente. Ya que los ácidos acético y propiónico son los menos solubles en geraniol, la simulación estaba enfocada en la obtención de altos rendimientos de extracción de ambos VFAs. Se calculó un rendimiento global de extracción realizando una



media de los rendimientos de extracción de los cuatro VFAs en cada etapa de extracción. Como se puede apreciar en la **Figura 6**, los ácidos valérico y butírico pueden ser completamente eliminados de la corriente de refinado con un bajo número de etapas, mientras que el ácido acético necesita de un número alto de etapas para alcanzar un 95 % de rendimiento de extracción debido a su baja solubilidad en geraniol. Por otro lado, el rendimiento global de extracción de VFAs alcanza un valor asintótico del 99 % a las 16 etapas. Sin embargo, con 10 etapas



■ **Figura 6.** Rendimientos de extracción de VFAs en función del número de etapas en una simulación de columna en contracorriente usando geraniol con una relación S/F en volumen de 1,0 por el método de Kremser

sería suficiente para alcanzar un valor del 98 %. Se destaca que la solubilidad del geraniol en el refinado fue del 0,11 % en peso, por lo que las pérdidas del disolvente en el refinado son casi despreciables.

Considerando estos resultados, la estabilidad y posibilidad de reutilización del geraniol, éste se muestra como un disolvente con potencial para ser utilizado en la extracción de VFAs de corrientes acuosas de digestores anaerobios, con condiciones de operación suaves y usando un disolvente de origen natural. Además el precio actual del geraniol (6-12 \$/kg) [38] y su alta

producción anual mundialmente (varios miles de toneladas) [38] podrían asegurar la disponibilidad y un bajo coste para reutilizar procesos de extracción a gran escala.

## 7. REFERENCIAS

1. Akunna, J. C. *Anaerobic Waste-Wastewater Treatment and Biogas Plants : A Practical Handbook*, First.; CRC Press/Taylor & Francis Group: Boca Raton, 2018.
2. Tezel, U.; Tandukar, M.; Pavlostathis, S. G. Anaerobic Biotreatment of Municipal Sewage Sludge. In *Comprehensive Biotechnology*; Elsevier, 2011; Vol. 6, pp 447–461. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-088504-9.00329-9>.
3. Li, Z.; Chen, Z.; Ye, H.; Wang, Y.; Luo, W.; Chang, J. S.; Li, Q.; He, N. Anaerobic Co-Digestion of Sewage Sludge and Food Waste for Hydrogen and VFA Production with Microbial Community Analysis. *Waste Manag.* 2018, 78, 789–799. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.06.046>.
4. Lim, S.-J.; Choi, D. W.; Lee, W. G.; Kwon, S.; Chang, H. N. Volatile Fatty Acids Production from Food Wastes and Its Application to Biological Nutrient Removal. *Bioprocess Eng.* 2000, 22 (6), 543–545. <https://doi.org/10.1007/s004499900109>.
5. Esteban-Gutiérrez, M.; Garcia-Aguirre, J.; Irizar, I.; Aymerich, E. From Sewage Sludge and Agri-Food Waste to VFA: Individual Acid Production Potential and up-Scaling. *Waste Manag.* 2018, 77, 203–212. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.05.027>.
6. Atasoy, M.; Owusu-Agyeman, I.; Plaza, E.; Cetecioglu, Z. Bio-Based Volatile Fatty Acid Production and Recovery from Waste Streams: Current Status and Future Challenges. *Bioresour. Technol.* 2018, 268, 773–786. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.042>.
7. Liu, X.; Xu, Q.; Wang, D.; Yang, Q.; Wu, Y.; Yang, J.; Liu, Y.; Wang, Q.; Ni, B. J.; Li, X.; Li, H.; Yang, G. Enhanced Short-Chain Fatty Acids from Waste Activated Sludge by Heat-CaO 2 Advanced Thermal Hydrolysis Pretreatment: Parameter Optimization, Mechanisms, and Implications. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019, 7 (3), 3544–3555. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05799>.
8. Lee, W. S.; Chua, A. S. M.; Yeoh, H. K.; Ngoh, G. C. A Review of the Production and Applications of Waste-Derived Volatile Fatty Acids. *Chem. Eng. J.* 2014, 235, 83–99. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.002>.
9. Reyhanitash, E.; Kersten, S. R. A.; Schuur, B. Recovery of Volatile Fatty Acids from Fermented Wastewater by Adsorption. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017, 5 (10), 9176–9184. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02095>.
10. Longo, S.; Katsou, E.; Malamis, S.; Frison, N.; Renzi, D.; Fatone, F. Recovery of Volatile Fatty Acids from Fermentation of Sewage Sludge in Municipal Wastewater Treatment Plants. *Bioresour. Technol.* 2015, 175, 436–444. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.107>.

11. Rocha, M. A. A.; Raeissi, S.; Hage, P.; Weggemans, W. M. A.; van Spronsen, J.; Peters, C. J.; Kroon, M. C. Recovery of Volatile Fatty Acids from Water Using Medium-Chain Fatty Acids and a Cosolvent. *Chem. Eng. Sci.* 2017, 165, 74–80. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.02.014>.
12. Ayuso, M.; Navarro, P.; Palma, A. M.; Larriba, M.; Delgado-Mellado, N.; García, J.; Rodríguez, F.; Coutinho, J. A. P.; Carvalho, P. J. Separation of Benzene from Methylcycloalkanes by Extractive Distillation with Cyano-Based Ionic Liquids: Experimental and CPA EoS Modelling. *Sep. Purif. Technol.* 2020, 234 (May 2019), 116128. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116128>.
13. Zainal-Abidin, M. H.; Hayyan, M.; Hayyan, A.; Jayakumar, N. S. New Horizons in the Extraction of Bioactive Compounds Using Deep Eutectic Solvents: A Review. *Anal. Chim. Acta* 2017, 979, 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.05.012>.
14. Dai, Y.; van Spronsen, J.; Witkamp, G.-J. J.; Verpoorte, R.; Choi, Y. H. Natural Deep Eutectic Solvents as New Potential Media for Green Technology. *Anal. Chim. Acta* 2013, 766, 61–68. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.12.019>.
15. Paiva, A.; Craveiro, R.; Aroso, I.; Martins, M.; Reis, R. L.; Duarte, A. R. C. Natural Deep Eutectic Solvents – Solvents for the 21st Century. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2014, 2 (5), 1063–1071. <https://doi.org/10.1021/sc500096j>.
16. Liu, Y.; Friesen, J. B.; McAlpine, J. B.; Lankin, D. C.; Chen, S. N.; Pauli, G. F. Natural Deep Eutectic Solvents: Properties, Applications, and Perspectives. *J. Nat. Prod.* 2018, 81 (3), 679–690. <https://doi.org/10.1021/acs.jnatprod.7b00945>.
17. Florindo, C.; Romero, L.; Rintoul, I.; Branco, L. C.; Marrucho, I. M. From Phase Change Materials to Green Solvents: Hydrophobic Low Viscosity Fatty Acid-Based Deep Eutectic Solvents. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018, 6 (3), 3888–3895. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04235>.
18. Phelps, T. E.; Bhawawet, N.; Jurisson, S. S.; Baker, G. A. Efficient and Selective Extraction of <sup>99m</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> from Aqueous Media Using Hydrophobic Deep Eutectic Solvents. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018, 6 (11), 13656–13661. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03950>.
19. van Osch, D. J. G. P.; Dietz, C. H. J. T.; van Spronsen, J.; Kroon, M. C.; Gallucci, F.; van Sint Annaland, M.; Tuinier, R. A Search for Natural Hydrophobic Deep Eutectic Solvents Based on Natural Components. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019, 7 (3), 2933–2942. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03520>.
20. Schaeffer, N.; Martins, M. A. R. R.; Neves, C. M. S. S. S.; Pinho, S. P.; Coutinho, J. A. P. Sustainable Hydrophobic Terpene-Based Eutectic Solvents for the Extraction and Separation of Metals. *Chem. Commun.* 2018, 54 (58), 8104–8107. <https://doi.org/10.1039/C8CC04152K>.
21. Ribeiro, B. D.; Florindo, C.; Iff, L. C.; Coelho, M. A. Z. Z.; Marrucho, I. M. Menthol-Based Eutectic Mixtures: Hydrophobic Low Viscosity Solvents. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2015, 3 (10), 2469–2477. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00532>.
22. Bezold, F.; Minceva, M. Liquid-Liquid Equilibria of n-Heptane, Methanol and Deep Eutectic Solvents Composed of Carboxylic Acid and Monocyclic Terpenes. *Fluid Phase Equilib.* 2018, 477, 98–106. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.08.020>.

23. Verma, R.; Mohan, M.; Goud, V. V.; Banerjee, T. Operational Strategies and Comprehensive Evaluation of Menthol Based Deep Eutectic Solvent for the Extraction of Lower Alcohols from Aqueous Media. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018, 6 (12), 16920–16932. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04255>.
24. Boutekedjiret, C.; Vian, M. A.; Chemat, F. Terpenes as Green Solvents for Natural Products Extraction. In *Alternative Solvents for Natural Products Extraction. Green Chemistry and Sustainable Technology*; Springer Verlag Berlin Heidelberg: Berlin, Germany, 2014; pp 205–219. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-43628-8\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-662-43628-8_9).
25. Chen, W.; Viljoen, A. M. Geraniol — A Review of a Commercially Important Fragrance Material. *South African J. Bot.* 2010, 76 (4), 643–651. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2010.05.008>.
26. Lei, Y.; Fu, P.; Jun, X.; Cheng, P. Pharmacological Properties of Geraniol – A Review. *Planta Med.* 2019, 85 (01), 48–55. <https://doi.org/10.1055/a-0750-6907>.
27. Li, H.; Tamura, K. Ternary Liquid–Liquid Equilibria for (Water+terpene+1-Propanol or 1-Butanol) Systems at the Temperature 298.15K. *Fluid Phase Equilib.* 2008, 263 (2), 223–230. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.10.014>.
28. Dejoye Tanzi, C.; Abert Vian, M.; Ginies, C.; Elmaataoui, M.; Chemat, F. Terpenes as Green Solvents for Extraction of Oil from Microalgae. *Molecules* 2012, 17 (7), 8196–8205. <https://doi.org/10.3390/molecules17078196>.
29. Jeevan Kumar, S. P.; Vijay Kumar, G.; Dash, A.; Scholz, P.; Banerjee, R. Sustainable Green Solvents and Techniques for Lipid Extraction from Microalgae: A Review. *Algal Res.* 2017, 21, 138–147. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.11.014>.
30. Diedenhofen, M.; Eckert, F.; Klamt, A. Prediction of Infinite Dilution Activity Coefficients of Organic Compounds in Ionic Liquids Using COSMO-RS †. *J. Chem. Eng. Data* 2003, 48 (3), 475–479. <https://doi.org/10.1021/je025626e>.
31. González Miquel, M. Captura de Gases Sobre Líquidos Iónicos. Apicación a Los Casos Del CO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>, Universidad Complutense de Madrid, 2013.
32. Godbout, N.; Salahub, D. R.; Andzelm, J.; Wimmer, E. Optimization of Gaussian-Type Basis Sets for Local Spin Density Functional Calculations. Part I. Boron through Neon, Optimization Technique and Validation. *Can. J. Chem.* 1992, 70 (2), 560–571. <https://doi.org/10.1139/v92-079>.
33. Eckert, F.; Klamt, A. COSMOtherm. COSMOlogic GmbH& Co. KG, Leverkusen, Germany 2012.
34. Kojima, K.; Zhang, S.; Hiaki, T. Measuring Methods of Infinite Dilution Activity Coefficients and a Database for Systems Including Water. *Fluid Phase Equilib.* 1997, 131 (1–2), 145–179. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(96\)03210-4](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(96)03210-4).
35. Nkosi, N.; Tumba, K.; Ramsuroop, S. Activity Coefficients at Infinite Dilution of Various Organic Solutes in the Deep Eutectic Solvent (Tetramethylammonium Chloride + 1,6 Hexanediol in the 1:1 Molar Ratio). *South African J. Chem. Eng.* 2019, 27 (November 2018), 7–15. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2018.11.003>.

36. Mohammadi, F.; Mohammadinasab, E. Coefficient Partition Prediction of Saturated Monocarboxylic Acids Using the Molecular Descriptors. *J. Chil. Chem. Soc.* 2018, 63 (3), 4068–4071.
37. Alkaya, E.; Kaptan, S.; Ozkan, L.; Uludag-Demirer, S.; Demirer, G. N. Recovery of Acids from Anaerobic Acidification Broth by Liquid–Liquid Extraction. *Chemosphere* 2009, 77 (8), 1137–1142. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.08.027>.
38. Rähse, W. Chemical Technology of Cosmetics. Von Kirk-Othmer. *Chemie Ing. Tech.* 2013, 85 (10), 1644–1644. <https://doi.org/10.1002/cite.201390097>.
39. Alibaba Group [www.alibaba.com](http://www.alibaba.com) (accessed Jul 6, 2019).
40. EIA. *Petroleum Marketing Monthly*. August; 2019.
41. Ito, K.; Bernstein, H. J. The Vibrational Spectra of the Formate, Acetate, and Oxalate Ions. *Can. J. Chem.* 1956, 34 (2), 170–178. <https://doi.org/10.1139/v56-021>.
42. Ahsan, L.; Jahan, M. S.; Ni, Y. Recovery of Acetic Acid from the Prehydrolysis Liquor of Kraft Based Dissolving Pulp Production Process: Sodium Hydroxide Back Extraction from the Trioctylamine/Octanol System. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, 52 (26), 9270–9275. <https://doi.org/10.1021/ie401285v>.
43. Keshav, A.; Wasewar, K. L. Back Extraction of Propionic Acid from Loaded Organic Phase. *Chem. Eng. Sci.* 2010, 65 (9), 2751–2757. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.01.010>.
44. Larriba, M.; Ayuso, M.; Navarro, P.; Delgado-Mellado, N.; Gonzalez-Miquel, M.; García, J.; Rodríguez, F. Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents in the Dearomatization of Gasolines. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018, 6 (1), 1039–1047. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03362>.
45. Larriba, M.; Navarro, P.; García, J.; Rodríguez, F. Liquid–Liquid Extraction of BTEX from Reformed Gasoline Using Binary Mixtures of [4empy][Tf 2 N] and [Emim][DCA] Ionic Liquids. *Energy & Fuels* 2014, 28 (10), 6666–6676. <https://doi.org/10.1021/ef501671d>.
46. Henley, E. J.; Seader, J. D. *Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering*; John Wiley and Sons: New York, 1981.
47. Larriba Martínez, M. Extracción de Hidrocarburos Aromáticos de Naftas y Gasolinas de Reformado y Pirólisis Empleando Una Mezcla Binaria de Líquidos Iónicos Como Disolvente, Universidad Complutense de Madrid, 2015.



# RECUPERACIÓN DE FÓSFORO EN EFLUENTES PROCEDENTES DE UN PROCESO DE OXIDACIÓN HÚMEDA DE LODOS DE EDAR

## 1. INTRODUCCIÓN

La oxidación húmeda (*wet air oxidation*, WAO) es un proceso conocido para el tratamiento de residuos líquidos con un alto contenido en materia orgánica que resulta eficaz y rentable frente a aquellas tecnologías que son ineficientes aplicadas tanto a los residuos demasiado diluidos para ser incinerados, como en aquellos poco biodegradables [1]. En este marco se encuadran los lodos residuales, procedentes de aguas residuales de carácter municipal e industrial, sin necesidad de deshidratación y/o secado, con un contenido en sólidos de hasta un 5 % y de carácter principalmente orgánico.

El proceso de oxidación húmeda se ha estudiado en un intervalo de condiciones de operación muy amplio, respecto a la temperatura (100-330 °C) y presión (40-230 bar), siempre por debajo del punto crítico del agua [2]. La inyección de oxígeno puro en esas condiciones provoca, en fase líquida, la reacción de transformación de la materia orgánica inicial en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, además de en compuestos orgánicos de cadena corta fácilmente biodegradables, principalmente ácido acético [1]. La techno-

## ÍNDICE

### 1. INTRODUCCIÓN

### 2. MATERIALES Y MÉTODOS

- 2.1 Materiales
- 2.2 Ensayos de oxidación húmeda
- 2.3 Precipitación de estruvita
- 2.4 Métodos analíticos
- 2.5 Consideraciones previas

### 3. RESULTADOS

- 3.6 Ensayos preliminares
- 3.7 Diseño experimental

### 4. CONCLUSIONES

### 5. REFERENCIAS

## AUTORES

Javier Canas-Jiménez<sup>1,2</sup>

Carlos Ruiz-de León<sup>1,2</sup>

Silvia Álvarez-Torrellas<sup>1</sup>

Blanca Hermana Mendioroz<sup>2</sup>

Juan Garcia Rodriguez<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Grupo de Catálisis y procesos de separación.

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID, CIUDAD UNIVERSITARIA, MADRID (ESPAÑA).

<sup>2</sup>Ecolotum, Energía Recuperable, S. L.

CALLE DEL CIDRO, 3, 28044, MADRID, ESPAÑA (E-MAIL: JCANAS@UCM.ES).

logía OSCAR® es una implementación de este proceso, que opera en condiciones subcríticas y flujo continuo.

El efluente sólido obtenido, de carácter principalmente inorgánico, se encuentra estabilizado, concentrando la mayor parte de los metales contenidos en el lodo residual. Por su parte, el efluente líquido se encuentra libre de patógenos, conteniendo cantidades importantes de nutrientes (N y P) susceptibles de recuperación, mientras que el efluente gaseoso se encuentra libre de los compuestos tóxicos que generalmente se producen en la incineración. Por todo ello, la oxidación húmeda actualmente se encuentra instalada en cerca de 200 plantas a escala industrial en todo el mundo, para el tratamiento de lodos residuales, tanto de origen municipal como industrial [3].

El fósforo es un componente indispensable para la vida, ya que es necesario para la formación de las cadenas genéticas (ADN y ARN), constituye la membrana celular de los organismos y es clave en el metabolismo energético (ATP) de los mismos. Ampliamente utilizado como fertilizante agrícola, el fósforo es un recurso no renovable que se obtiene de las minas de roca fosfórica, de las que múltiples autores y organismos confirman su agotamiento a corto o medio plazo (30-200 años) [4,5]. Además, el vertido incontrolado de fósforo cada vez se encuentra más restringido desde el punto de vista legislativo, por el riesgo de eutrofización que entraña.

Todo ello ha impulsado la necesidad de su recuperación, en el marco de la economía circular, siendo los lodos de depuradora una fuente muy interesante para ello. Tras el descubrimiento de los depósitos de estruvita formados por precipitación espontánea en tuberías de diversas EDAR, este compuesto comenzó a suscitar gran interés, por su facilidad de recuperación y su interesante valor como fertilizante. Se trata de un compuesto de color blanco, con estructura cristalina y estructura ortorrómbica piramidal [6].

Las actuales vías de recuperación de fósforo en forma de estruvita se llevan a cabo, principalmente, sobre la fracción líquida resultante tras la digestión anaerobia de lodos, puesto



que concentra grandes cantidades de  $\text{P-PO}_4^{3-}$  así como de  $\text{N-NH}_4^+$  generados por los microorganismos. De forma general, el 90% del fósforo que entra en las EDAR sale en la línea de lodos, puesto que en el tratamiento primario, uno de los objetivos es precipitarlo junto con coagulantes metálicos para retirarlo de la línea de aguas [7,8]. Además, según caracterizaciones propias, se ha encontrado que el sólido presente en el lodo concentra casi 20 veces más de fósforo que la fracción líquida que lo acompaña, siendo analizado un lodo mixto procedente de una EDAR urbana. Es por ello que resulte de gran interés la recuperación de fósforo de todo el lodo y no sólo de la fracción líquida, tal como se lleva a cabo actualmente de forma mayoritaria.

Por ejemplo, el proceso SEABORNE, recupera el fósforo en forma de estruvita a partir de la fracción líquida resultante tras la digestión anaerobia de lodos de procedencia municipal [8]; lo mismo ocurre con el proceso PHOSPAQ, cuya materia prima son lodos residuales de carácter industrial [9]. Además, se ha estudiado la recuperación de estruvita en un proceso de oxidación húmeda de lodos de depuradora de carácter municipal, en condiciones de laboratorio [10].

La estruvita se obtiene según la ecuación 1 con relaciones equimolares de los tres compuestos principales, en medio acuoso.



La presencia de otros compuestos, principalmente calcio, puede competir en el proceso de precipitación de fosfatos a valores de pH básico, formándose compuestos como hidroxapatita o fosfato monocálcico [11,12]. La precipitación de estruvita se produce de forma espontánea a pH básico, siendo éste el principal parámetro de operación que lo gobierna, viéndose también afectada por el ratio de sobresaturación del medio, la velocidad de agitación o la temperatura. Además, para considerar la obtención de estruvita a escala industrial, se deben tener en cuenta otros parámetros propios de la formación y crecimiento de estructuras cristalinas, con objeto de obtener determinados tamaños de partícula [6]. Sin embargo, en este

trabajo no se tienen en cuenta estos factores, puesto que simplemente se pretende demostrar la viabilidad técnica para la recuperación de fósforo en forma de estruvita.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Materiales

Se recogieron lodos mixtos de una EDAR urbana, mezcla de los generados en el tratamiento primario y secundario, previos al proceso de digestión anaerobia. El proceso OSCAR® se realizó *in situ*, en un reactor propiedad de la empresa Ecolotum, Energía Recuperable S. L.

Los efluentes líquidos obtenidos en los diversos ensayos fueron recogidos y conservados en nevera a 5°C. Para los ensayos de precipitación de estruvita se utilizaron vasos de precipitados de borosilicato de 600 mL agitados en un equipo Jar-Test. Para la medición del pH se empleó un pHmetro modelo micro pH 2002 de CRISON. Asimismo, los reactivos empleados fueron  $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ , pureza 99%, proporcionado por Panreac y NaOH, calidad análisis, proporcionado por Merck y empleado como agente corrector del pH.

### 2.2. Ensayos de oxidación húmeda

Las condiciones de operación fueron subcríticas, específicas de la tecnología OSCAR®, con inyección de  $O_2$  puro en exceso entre 30-50% respecto al estequiométrico, para lodos con una carga inicial variable, según la demanda química de oxígeno ( $DQO = 14-21 gO_2 L^{-1}$ ) y un contenido en sólidos totales (ST) de 1-3%.

### 2.3. Precipitación de estruvita

Los efluentes resultantes de la oxidación húmeda del lodo en los distintos experimentos fueron filtrados por gravedad sobre

papel de filtro (0,45  $\mu\text{m}$ ) y, posteriormente, mezclados en uno solo, que será el líquido empleado para la obtención de estruvita. Todos los experimentos de precipitación se llevaron a cabo en vasos de precipitados agitados a 150 rpm durante 1h a temperatura ambiente. La adición de sal de magnesio se realizó directamente en forma sólida, mientras que la corrección de pH se llevó a cabo añadiendo disolución de NaOH 1M. La estruvita obtenida se separó del líquido por filtración a vacío sobre papel de filtro (0,45 $\mu\text{m}$ ) y, tras lavado con agua ultrapura, se secó a temperatura ambiente durante 24 h.

## 2.4. Métodos analíticos

Tanto los ST, por diferencia de pesada tras secar 25 mL de lodo fresco a 105 °C durante 12h, como la DQO, empleando viales comerciales por vía fotométrica a 605 nm siguiendo el método de oxidación con dicromato, se caracterizaron mediante métodos estándar [13]. También se analizó el N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> por método fotométrico a 720 nm empleando viales comerciales proporcionados por AQUALYTIC.

El carbono total (CT) se determinó en el equipo Shimadzu TOC-VCSH/CSN mediante la combustión completa de la muestra líquida empleando un caudal de aire de 150 mL min<sup>-1</sup> en un horno a 720 °C sobre un catalizador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El CO<sub>2</sub> generado se mide en un analizador equipado con un detector de infrarrojos no dispersivo, previamente calibrado. La determinación de nitrógeno total (NT) se lleva a cabo en el mismo equipo; en este caso, los gases de combustión se dirigen al detector TNM-1 donde se cuantifican mediante quimioluminiscencia tras su excitación con ozono.

En cuanto al precipitado de estruvita, su composición fue analizada mediante microanálisis elemental (AE), que proporciona su contenido en C, H y N, tras combustión de la muestra a 970 °C en un analizador LECO CHNS-932, equipado con células de infrarrojo y detector de conductividad térmica. El contenido de P y Mg, así como la posible presencia de otros compuestos inorgánicos o metales pesados, fue cuantificado median-

te espectrometría de emisión óptica con fuente de ionización empleando plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES). Además, la estructura cristalina de las muestras sólidas fue analizada mediante difracción de rayos-X (DRX) en un difractómetro modelo X'Pert MPD equipado con dos goniómetros con óptica Bragg-Bretano y tubo de rayos X de Cu. Todos estos ensayos fueron realizados en los Centros de Apoyo a la Investigación de la Universidad Complutense de Madrid.

De la fracción líquida, tanto previa como posterior a la precipitación, se analizó su contenido en fósforo, total y en forma de ortofosfato, mediante viales comerciales por fotometría según el método colorimétrico del ácido ascórbico a 720 nm [13]. Todos los ensayos fotométricos (DQO, P- $\text{PO}_4^{3-}$  y N- $\text{NH}_4^+$ ) se llevaron a cabo haciendo uso del equipo PF-11 de Macherey-Nagel.

## 2.5. Consideraciones previas

En primer lugar, se analiza el efluente líquido obtenido tras los diversos experimentos de oxidación húmeda, que será el empleado para la precipitación de estruvita. La caracterización completa de dicho efluente se muestra en la **Tabla 1**.

La presencia de amonio se encuentra en claro exceso respecto a la cantidad de ortofosfatos, que representan el 93% del fósforo total del efluente, con una presencia de magnesio prácti-

**Tabla 1.** Caracterización del efluente líquido previo a la precipitación de estruvita

Parámetro analizado	Valor
pH	7,15
DQO (g $\text{O}_2$ /L)	3,11
CT (g C/L)	1,55
Total, P (mg/L)	93,1
P- $\text{PO}_4^{3-}$ (mg P/L)	86,11
Total, N (mg/L)	975
N- $\text{NH}_4^+$ (mg N/L)	848
Mg (mg/L)	2,5
Ca (mg/L)	7,1

camente residual. Se toma la cantidad de fósforo en forma de ortofosfatos como reactivo limitante para el cálculo de la dosis necesaria de sal de magnesio a añadir.

En primer lugar, se llevan a cabo una serie de ensayos preliminares para conocer la influencia de los parámetros de operación objeto de estudio: pH y ratio molar Mg/P de forma orientativa para, tras ello, diseñar una serie de 16 experimentos que definirán los valores óptimos que proporcionan la mayor recuperación de fósforo posible. El intervalo de estudio de pH comprende valores desde 7,5 hasta 9,5, mientras que el ratio molar Mg/P estudiado fue de 1 a 4. Estos valores se establecen para cubrir un amplio intervalo de operación, basándose en bibliografía estudiada al respecto en diversos ensayos similares [14–16].

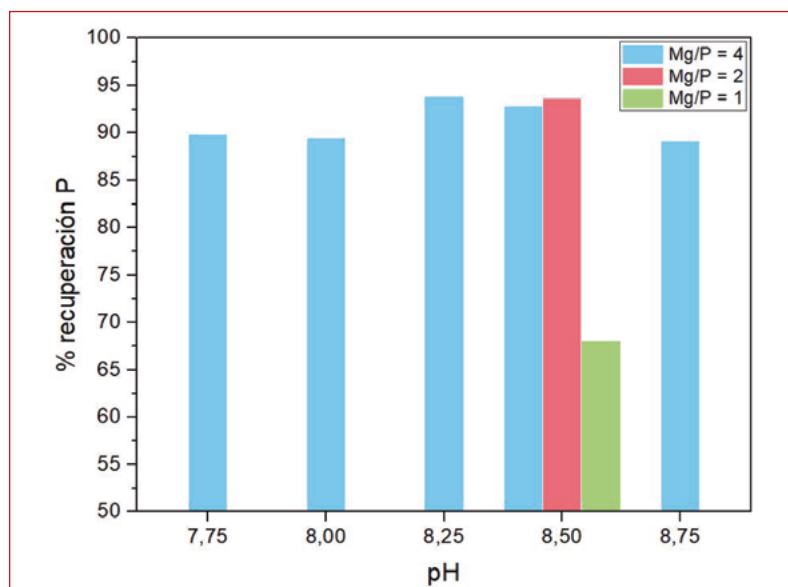
Los criterios llevados a cabo para establecer las condiciones óptimas para la recuperación de fósforo en forma de estruvita serán, en primer lugar, la cantidad de fósforo presente en el efluente líquido antes y después de la precipitación y, en segundo lugar, la cantidad de fósforo presente en el precipitado.

## 3. RESULTADOS

### 3.1. Ensayos preliminares

En la **Figura 1** se muestran los resultados de recuperación de P en los ensayos preliminares de recuperación de estruvita. Se trata de evaluar el valor de pH más adecuado con suficiente exceso de ratio molar Mg/P (4). Además, se añaden dos experimentos a pH 8,5 disminuyendo el ratio Mg/P, para observar si este parámetro influye de forma significativa.

Respecto al pH, se observa una recuperación de fósforo cercana o superior al 90% en todo el intervalo estudiado, empleando suficiente exceso de  $Mg^{2+}$ , por lo que no se puede definir un valor óptimo en esta fase preliminar. Respecto al ratio molar Mg/P, a pH 8,5, se observa que con una relación equimolar Mg/P apenas se alcanza el 70% de recuperación, mientras que en exceso de  $Mg^{2+}$  se obtiene casi el 95%. Además, se puede observar que



■ **Figura 1.** Recuperación de P en ensayos preliminares

aumentar el exceso de  $Mg^{2+}$  desde Mg/P de 2 a 4 no supone un beneficio en cuanto a recuperación de P. A partir de estos resultados, se propone un diseño de experimentos para conocer los valores óptimos de los parámetros. En cuanto al ratio molar Mg/P, las condiciones óptimas parecen encontrarse entre 1 y 2, siempre precisando un exceso de  $Mg^{2+}$ , por lo que se propone evaluar este parámetro en el intervalo 1,2-1,8. Respecto al pH, al observarse muy pocas diferencias en el intervalo estudiado, se propone un estudio más amplio, desde valores de pH de 7,5 a 9,5.

### 3.2. Diseño experimental

#### 3.2.1> Optimización de parámetros de operación

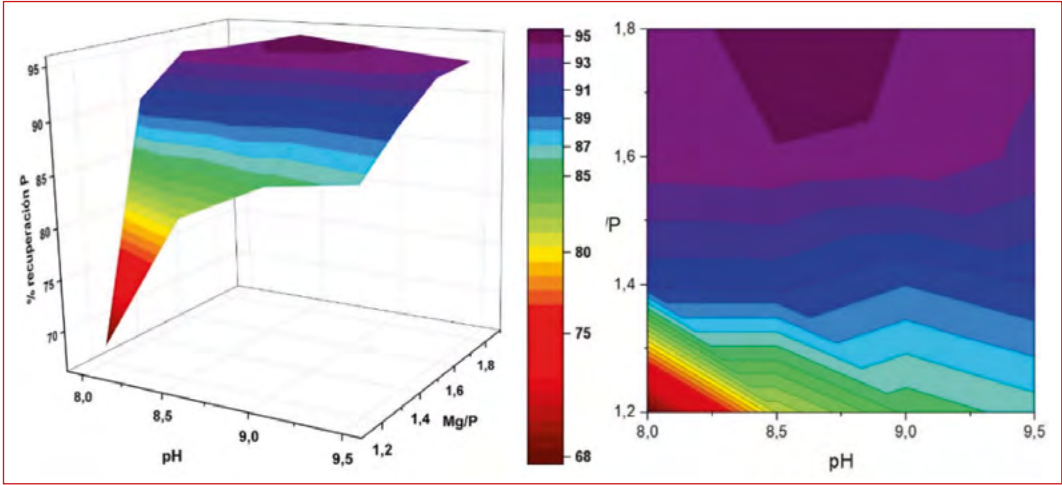
El diseño inicial proponía comenzar a un pH de 7,5, sin embargo, no se observó precipitado en esas condiciones, por lo que el intervalo de pH estudiado se ha comenzado en 8,0. En la **Tabla 2** se presentan las condiciones del diseño experimental, mientras que la **Figura 2** muestra los resultados de recuperación de fósforo obtenidos en dichos experimentos.

Se puede observar que la máxima recuperación de fósforo (95,24%) se obtuvo a pH 8,5 y ratio molar Mg/P de 1,8, lo que corresponde al experimento 8 mostrado en la **Tabla 2**.

Se puede observar que el pH es el parámetro limitante del proceso, teniendo en cuenta que a pH 7,5 no se obtuvo precipitado. Además, se observa que la recuperación de P aumenta hasta el valor de pH de 8,5, mientras que cuando se supera, la recuperación de P no aumenta, e incluso disminuye ligeramente. Por ello, se toma el valor de pH 8,5 como óptimo para la recuperación de P. Por su parte, el ratio molar Mg/P parece comportarse de forma más lineal, favoreciéndose siempre la recuperación de P cuando aumenta el exceso de Mg<sup>2+</sup>. Por ello, se compara la recuperación en función del ratio molar a pH 8,5, añadiendo

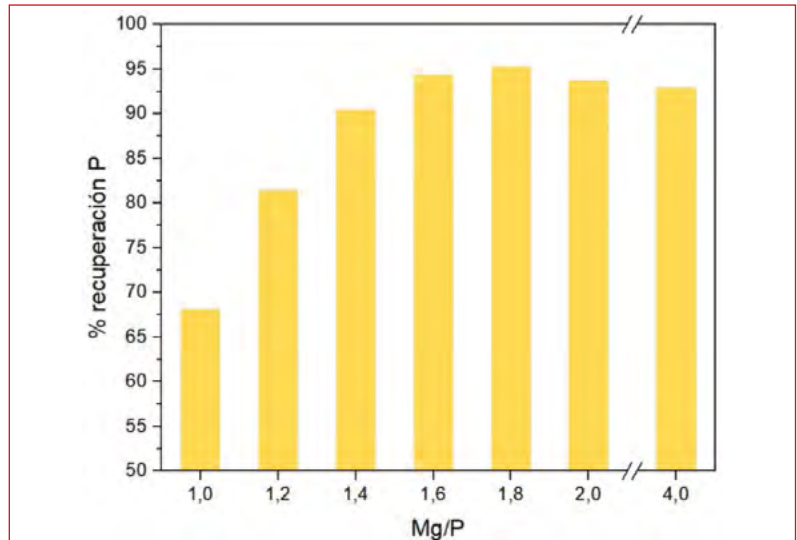
**Tabla 2.** Diseño de experimentos de precipitación de estruvita y resultados

Exp	Condiciones de operación			Valores de respuesta						
	pH	Ratio molar		LÍQUIDO TRAS PRECIPITAR		SÓLIDO PRECIPITADO (%)				
		N	P	Mg	P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg P/L)	% recup. P	P	Mg	N	C
1	8		1,2	27,84	67,67	11,70	6,50	5,20	0,12	5,88
2	8		1,4	26,26	69,51	11,70	7,20	5,20	0,17	5,94
3	8		1,6	17,40	79,79	11,60	7,30	5,21	0,14	5,93
4	8		1,8	14,10	83,63	11,70	7,30	5,21	0,10	5,91
5	8,5		1,2	15,98	81,45	11,60	7,30	5,14	0,17	5,88
6	8,5		1,4	8,24	90,43	11,60	7,30	5,13	0,18	5,84
7	8,5		1,6	4,90	94,31	11,60	7,20	5,12	0,17	5,83
<b>8</b>	<b>8,5</b>		<b>1,8</b>	<b>4,10</b>	<b>95,24</b>	<b>11,65</b>	<b>7,20</b>	<b>5,14</b>	<b>0,22</b>	<b>5,89</b>
9	9	22	1	12,6	85,37	11,40	7,20	5,12	0,20	5,87
10	9		1,4	9,34	89,15	11,30	7,20	5,09	0,20	5,91
11	9		1,6	5,10	94,08	11,10	7,10	5,00	0,26	5,84
12	9		1,8	4,85	94,37	11,00	6,90	4,97	0,28	5,84
13	9,5		1,2	11,60	86,53	11,10	6,80	5,10	0,33	5,96
14	9,5		1,4	8,48	90,15	11,00	6,80	4,99	0,33	5,83
15	9,5		1,6	5,96	93,08	11,10	7,00	4,96	0,35	5,87
16	9,5		1,8	5,57	93,54	11,10	6,60	5,00	0,35	5,87
Referencia ( <i>Struvite Mineral Data</i> , n.d.) [17] estruvita pura						12,62	9,9	5,71	0	6,57



■ **Figura 2.** Recuperación de P en el diseño experimental

para ello los ensayos preliminares descritos anteriormente, tal y como se muestra en la **Figura 3**. Así, la recuperación alcanza un máximo cuando el ratio molar Mg/P es de 1,8, aumentando de forma clara desde 1, para pasar a disminuir ligeramente en valores superiores, correspondientes a 2 y 4. Por tanto, se considera el valor 1,8 como el óptimo.



■ **Figura 3.** Recuperación de P a pH 8,5 variando el ratio molar Mg/P



El contenido tanto de fósforo, magnesio como nitrógeno en la estruvita disminuyen cuando se aumenta el pH de operación, mientras que el contenido en carbono aumenta, con una variación muy ligera. Los experimentos realizados a pH 8 (sobre todo los exp. 2, 3 y 4) son los que mayor contenido en los tres compuestos principales de la estruvita presentan (P, N y Mg); sin embargo, la recuperación de fósforo del líquido no es máxima, como sí lo es en el caso de los experimentos realizados a pH 8,5 (sobre todo el exp. 8). Por ello, es éste último el considerado óptimo, al ser el precipitado que mayor fósforo recupera del efluente líquido, y, a su vez, presenta una composición en P, N y Mg próxima a la máxima.

La estruvita obtenida a condiciones óptimas, correspondiente al experimento 8, en relación a su composición, respecto de los tres componentes principales mencionados, tiene una pureza del 85%, en comparación con la estruvita pura.

### 3.2.2> Caracterización del precipitado obtenido

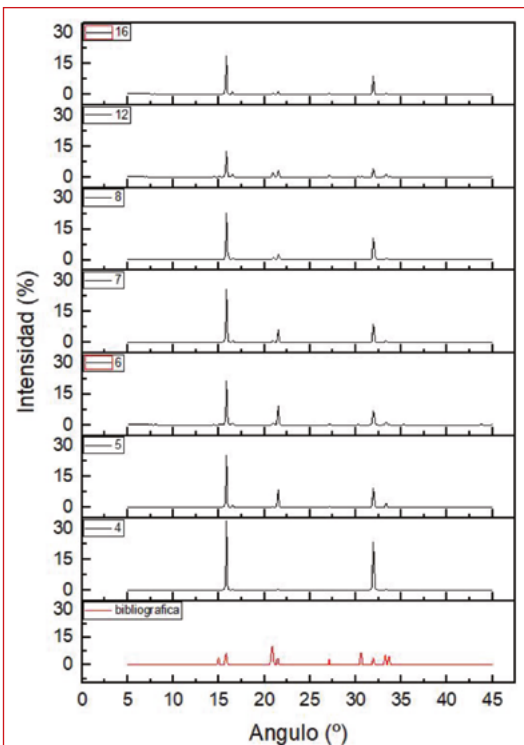
La composición de la estruvita obtenida fue caracterizado tanto mediante AE como por ICP-OES. Los valores obtenidos se muestran en la **Tabla 3**.

En la **Tabla 3** se presenta el análisis del contenido de compuestos inorgánicos y metales pesados, determinado mediante ICP-OES, correspondiente a los valores óptimos de operación, esto es, en la estruvita obtenida según el experimento 8. Predomina la presencia de micronutrientes como Si, Al, Fe, Mn o Zn, así como la ausencia de metales pesados tóxicos incluso a pequeñas concentraciones, como Cd, Pb o Hg. La presencia de As, sin embargo, es demasiado elevada, aunque se debe mencionar que puede deberse a un vertido puntual en la EDAR, que no debería producirse en condiciones normales, por lo que será objeto de estudio en futuros ensayos.

Por último, se analiza la estructura cristalina de algunos de los precipitados obtenidos, para verificar la presencia de estruvita. En la **Figura 4** se muestran los resultados de los difractogra-

**Tabla 3.** Composición de compuestos inorgánicos y metales pesados en la estruvita obtenida

Compuesto	Composición (µg/g)
Si	19255
Al	1687
Fe	563,5
As	123,5
S	72
Mn	46,5
Zn	29
Cu	13,6
Cr	12,2
Cd	
Mo	
Ni	<10
Pb	(por debajo del límite de detección)
Hg	

**Figura 4.** Difractogramas de diversas muestras de estruvita

mas de las muestras correspondientes a los experimentos 4-8, 12 y 16 y su comparación con el difractograma de la estruvita pura obtenido en bibliografía [18].

Los precipitados reflejan una clara estructura cristalina, puesto que los difractogramas muestran picos bien definidos y nulas señales en el resto del ángulo de análisis. Pese a que no se observan coincidencias exactas, sobre todo en relación a la intensidad de los picos, sí se aprecia, en algunas muestras más que en otras, que los picos de señal de los sólidos precipitados coinciden con los recogidos en bibliografía para la estruvita. Por todo ello, podemos concluir que el precipitado obtenido se trata de estruvita, atendiendo a su estructura cristalina y tras analizar su composición.

## 4. CONCLUSIONES

La recuperación de fósforo en forma de estruvita a partir del efluente líquido obtenido tras el tratamiento mediante la tecnología OSCAR® de lodos de depuradora es viable desde el punto de vista técnico. Los parámetros de operación óptimos para ello fueron un pH de 8,5 y un ratio molar Mg/P de 1,8, alcanzándose una recuperación de fósforo -en forma de ortofosfatos- ( $\text{P-PO}_4^{3-}$ ) - del 95,3% respecto del efluente de partida. El análisis de la estructura cristalina del precipitado confirma la existencia de estruvita, cuya pureza obtenida, respecto a su cantidad de fósforo, magnesio y nitrógeno, alcanzó el 85%, mientras que el análisis de otros compuestos presentes, proporciona un bajo contenido en materia orgánica (inferior al 0,35% de C) y una cantidad de compuestos inorgánicos donde predomina el Si. La importancia de la integración de la recuperación de fósforo en el proceso de oxidación húmeda de lodos reside, en primer lugar, en aportar valor al propio proceso de oxidación húmeda, pero, sobre todo, es clave en el marco de la economía circular, irrumpiendo en la modificación del ciclo de vida del fósforo, dado que se aprovecha un residuo, como son los lodos de depuradora, para generar un producto que, además, es un recurso no renovable en la actualidad.

## 5. REFERENCIAS

1. Foussard, J.-N.; Debellefontaine, H. y Besome-Vailhe, J. Efficient elimination of organic liquid wastes: Wet Air Oxidation. *J. Environ. Eng.* vol. 115, no. 2, pp. 367–385, 1989.
2. Van Amstel, P. *The oxidation of sewage sludge in the liquid water phase at elevated temperatures and pressures*. Universidad Tecnológica de Eindhoven (Holanda), 1971.
3. Slavik, E.; Galessi, R.; Rapisardi, A.; Salvetti, R.; Bonzagni, P.; Bertanza, G.; Menoni, L.; Orhon, D. y Sözen, S. Wet Oxidation as an Advanced and Sustainable Technology for Sludge Treatment and Management: Results from Research Activities and Industrial-Scale Experiences. *Dry. Technol.*, vol. 33, no. 11, pp. 1309–1317, 2015. DOI:10.1080/07373937.2015.1036282.
4. Ohtake, H. y Tsuneda, S. *Phosphorus Recovery and Recycling*. Singapur, ed. Springer 2019. ISBN 978-981-10-8030-2.
5. Cooper, J.; Lombardi, R.; Boardman, D. y Carliell-Marquet, C. The future distribution and production of global phosphate rock reserves, *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 57, no. January, pp. 78–86, 2011.

6. Le Corre, K.S.; Valsami-Jones, E.; Hobbs, P. y Parsons, S.A. Phosphorus Recovery from Wastewater by Struvite Crystallization: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology.*, vol 39:6, pp. 433-477, 2009, DOI: 10.1080/10643380701640573.
7. Butusov, M. y Jernelöv, A. *Phosphorus: An Element that could have been called Lucifer*. Springer, 2013. ISSN: 2191-5555.
8. Cornel, P. y Schaum, C. Phosphorus recovery from wastewater: Needs, technologies and costs. *Water Sci. Technol.*, vol. 59, no. 6, pp. 1069-1076, 2009, DOI: 10.2166/wst.2009.045.
9. Schaum, C. *Phosphorus: Polluter and Resource of the Future - Removal and Recovery from Wastewater*. IWA Publishing, vol. 17, Londres, UK, 2018. ISSN: 9781780408354.
10. Munir, M.T.; Li, B.; Mardon, I.; Young, B. R. y Baroutian, S. Integrating wet oxidation and struvite precipitation for sewage sludge treatment and phosphorus recovery. *J. Clean. Prod.*, vol. 232, pp. 1043-1052, 2019, DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.06.007.
11. Hao, X.D.; Wang, C.C., Lan, L. y Van Loosdrecht, M.C.M. Struvite formation, analytical methods and effects of pH and Ca 2+. *Water Sci. Technol.*, vol. 58, no. 8, pp. 1687-1692, 2008, DOI: 10.2166/wst.2008.557.
12. Le Corre, K.S.; Valsami-Jones, E.; Hobbs, P. y Parsons, S.A. Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity. *J. Cryst. Growth* vol. 283, no. 3-4, pp. 514-522, 2005, doi: 10.1016/j.jcrysgr.2005.06.012.
13. Eaton, A.D.; Baird, R.B. y Rice, E.W. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21st edition, American Public Health Association, American Water Works Association y Water Environment Federation, Washington, DC, USA, 2017.
14. Munir, B.; Li, B.; Boiarkina, I.; Baroutian, S.; Yu, W. y Young, B.R. Phosphate recovery from hydrothermally treated sewage sludge using struvite precipitation. *Bioresour. Technol.*, vol. 239, pp. 171-179, 2017, DOI: 10.1016/j.biortech.2017.04.129.
15. Rashmi, H.R. y Devatha, C.P. Phosphorus recovery as induced struvite from deep dewatered liquors using magnesium chloride as a magnesium source. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 561, no. 1, pp. 1-6, 2019, DOI: 10.1088/1757-899X/561/1/012010.
16. Daneshgar, S.; Buttafava, A.; Capsoni, D.; Callegari, A. y Capodaglio, G. Impact of pH and ionic molar ratios on phosphorous forms precipitation and recovery from different wastewater sludges, *Resources*, vol. 7, no. 4, 2018, DOI: 10.3390/resources7040071.
17. RRUF. Struvite Mineral Data, 2021, Accedido 12-01/2021. Web.: <https://rruff.info/Struvite/R050540>.
18. Whitaker, B.Y.A. y Jeffery J.W. The crystal structure of struvite,  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ . *Acta Cryst.*, vol B26, pp. 1429-1440, 1969, DOI: 10.1107/S0567740870004284.



Este libro reúne una recopilación de capítulos de trabajos de investigación centrados en el desarrollo de procesos avanzados de tratamiento de aguas residuales dentro del consorcio REMTAVARES constituido por 4 grupos de investigación de Universidades Públicas de la Comunidad de Madrid. Los resultados incluidos forman parte del programa científico del proyecto Red Madrileña de tratamientos para la reutilización de aguas residuales y valorización de fangos (S2018/EMT-4341) concedido por el Programa de actividades de I+D entre grupos de investigación de la Comunidad de Madrid en Tecnologías 2018 cofinanciado con los programas operativos del Fondo Social Europeo y del Fondo Europeo de Desarrollo Regional de la Comunidad de Madrid.

El consorcio REMTAVARES se originó dentro de un programa CONSOLIDER y cuenta con más de 12 años de trayectoria en la investigación y desarrollo de tecnologías de tratamiento de aguas residuales habiendo sido germen también de numerosos proyectos de investigación entre grupos nacionales y europeos. La experiencia desarrollada a lo largo de estos años ha permitido a REMTAVARES abordar retos importantes en el ciclo integral del agua como la mejora de los procesos de depuración, el máximo aprovechamiento en términos de reutilización de un bien cada vez más escaso y la eliminación de contaminantes de preocupación emergente como compuestos de higiene personal (fragancias, cosméticos...), fármacos (antibióticos, analgésicos, anti-depresivos...), disruptores endocrinos (plaguicidas, fungicidas, anticonceptivos, aditivos...), contrastes de rayos X o bacterias con resistencia a los antibióticos.

La capacidad científico-técnica del consorcio REMTAVARES viene avalada por la financiación continuada lograda, adaptándose a los retos que ha ido demandando la sociedad, contando con más de 130 publicaciones en revistas científicas de alto índice de impacto (base de datos Journal Citation Reports), numerosas citas recibidas por artículos recogidos en la colección principal de la Web of Science (WoS), y cientos de comunicaciones en congresos internacionales y nacionales.

Los trabajos presentados en este libro son una muestra de los avances alcanzados por REMTAVARES en tecnologías avanzadas de tratamiento de aguas basadas en sistemas biológicos, bioelectroquímicos, procesos catalíticos de oxidación avanzada e hidrodechloración, procesos fotocatalíticos y procesos de separación.



Dirección General de Investigación  
e Innovación Tecnológica  
CONSEJERÍA DE EDUCACIÓN,  
UNIVERSIDADES, CIENCIA  
Y PORTAVOCÍA

