

tecnologías
de **tratamiento**
de **aguas** para su
reutilización
Programa Consolider Tragua



www.consolider-tragua.com

tecnologías
de **tratamiento**
de aguas para su
reutilización
Programa Consolider Tragua



w w w . c o n s o l i d e r - t r a g u a . c o m

EDITA

Consolider Tragua

DISEÑO Y MAQUETACIÓN

base 12 diseño y comunicación

ISBN

978-84-695-3985-9

Índice

Capítulo 1

[Aplicación del proceso fenton a la depuración de efluentes industriales y contaminantes emergentes](#) [5]

J.J. Rodríguez, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.A. Zazo, G. Pliego y S. Blasco

[Tratamiento de contaminantes farmaceuticos emergentes mediante procesos foto- y sono-Fenton heterogéneos](#) [21]

R. Molina, F. Martínez, Y. Segura, J.A. Melero y M.I. Pariente

Capítulo 2

[Uso de Ozono: Ozono, Ozono/H₂O₂](#) [41]

J.B. Carbajo, A. Rodríguez, R. Rosal, P. Letón y E. García Calvo

[Uso de catalizadores en procesos de ozonación de contaminantes emergentes del agua](#) [59]

F.J. Beltrán, F.J. Rivas, O. Gimeno y P.M. Álvarez

Capítulo 3

[Fotocatálisis solar mediante TiO₂ inmovilizado](#) [89]

M.I. Maldonado, S. Suárez, N. Miranda-García y B. Sánchez

[Regeneración y reutilización de agua mediante fotocátalisis solar homogénea \(Foto-Fenton\)](#) [109]

S. Malato, N. Klammerth, A. Agüera y A.R. Fernández-Alba

Capítulo 4

[Procesos electroquímicos: Electrocoagulación y Electrooxidación](#) [129]

P. Cañizares, M.A. Rodrigo, C. Sáez, E. Lacasa, A. de Lucas, A. Pérez,

J. Villaseñor, I. Ortiz, R. Ibáñez y A. Urtiaga

Capítulo 5

[Oxidación húmeda](#) [155]

S. Rodríguez y A. Santos

Capítulo 6

[Adsorción con nuevos materiales](#) [169]

J.L. Sotelo, G. Ovejero, A. Rodríguez, M. Mestanza, S. Álvarez y J. García

Capítulo 7

[Tecnología de membranas: ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa](#) [183]

Urtiaga, R. Ibáñez, I. Ortiz, J.L. Acero, F. Teva y F.J. Benítez

tecnologías
de **tratamiento**
de **aguas** para su
reutilización
Programa Consolider Tragua

Capítulo 1

Fenton

Aplicación del proceso fenton a la depuración de efluentes industriales y contaminantes emergentes

J.J. Rodríguez, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.A. Zazo, G. Pliego y S. Blasco

Sección de Ingeniería Química. Universidad Autónoma de Madrid, Carretera de Colmenar, km 15, 28049 Madrid

1. Procesos de oxidación avanzada

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) fueron definidos por Glaze et al. (1987) como aquellos procesos y tratamientos de aguas a presión y temperatura cercanas a las condiciones ambientales, que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad sufi-

ciente para interactuar con los compuestos orgánicos del medio. Se trata de una familia de métodos en los que se incluyen todos los procesos catalíticos y no catalíticos que utilizan la elevada capacidad oxidante del radical hidroxilo y que se diferencian entre sí en la forma en la que generan dicho radical. La figura 1 recoge la clasificación de los POAs en dos grandes

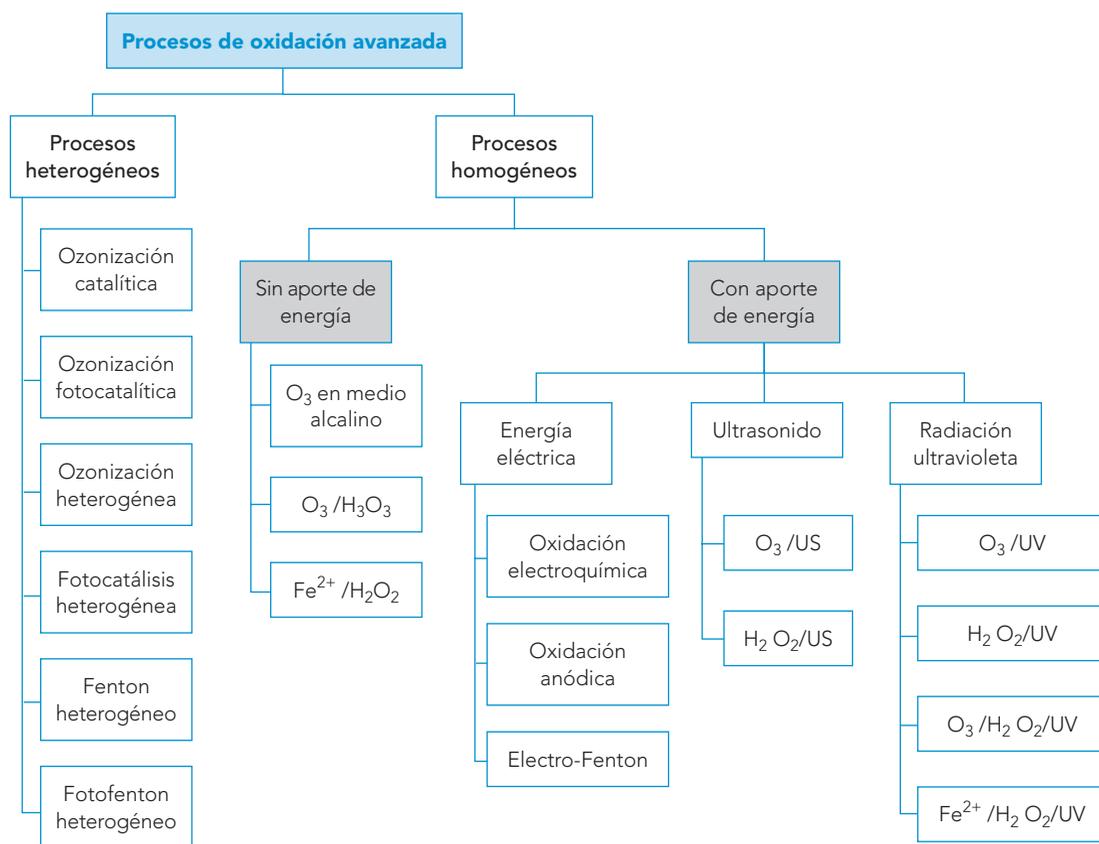


Figura 1. Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada.

Tabla 1. Principales reacciones descritas en el proceso Fenton

Reacción	k (M ⁻¹ s ⁻¹)	Referencia	
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \cdot\text{OH}$	76	Wailing (1975)	(1.1)
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \cdot\text{OOH}$	0,01	Wailing (1975)	(1.2)
$\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$3,2 \times 10^8$	Stuglik yZagorski (1981); Buxton et al. (1988)	(1.3)
$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OOH} + \text{H}_2\text{O}$	$2,7 \times 10^7$	Buxton et al. (1988);Christensen et al. (1982)	(1.4)
$\cdot\text{OOH} \rightarrow \text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}^+$	$1,58 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	Bielski et al. (1985)	(1.5)
$\text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}^+ \rightarrow \cdot\text{OOH}$	$1,0 \times 10^{10}$	Bielski et al. (1985)	(1.6)
$\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OOH} \xrightarrow{+\text{H}^+} \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,2 \times 10^6$	Jayson et al. (1969); Rush y Bielski (1985)	(1.7)
$\text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{O}_2$	$3,1 \times 10^5$	Rush y Bielski (1985)	(1.8)
$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1,0 \times 10^{10}$	Sehested et al. (1969)	(1.9)
$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$4,29 \times 10^9$	Sehested et al. (1969)	(1.10)
$\cdot\text{OOH} + \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8,23 \times 10^5$	Bielski et al. (1985)	(1.11)
$\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$	$5,0 \times 10^7$	Rothschild y Allen (1958)	(1.12)
$\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2^{\cdot-} \xrightarrow{+\text{H}^+} \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,0 \times 10^7$	Rush y Bielski (1985)	(1.13)
$\cdot\text{OH} + \text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$1,0 \times 10^{10}$	Sehested et al. (1969)	(1.14)
$\cdot\text{OOH} + \text{O}_2^{\cdot-} \xrightarrow{+\text{H}^+} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$9,7 \times 10^7$	Bielski et al. (1985)	(1.15)
$\text{RH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{R}^{\cdot} + \text{H}_2\text{O}$		Beltrán de Heredia et al. (2001)	(1.16)
$\text{R}^{\cdot} + \text{Fe}^{2+} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{RH} + \text{Fe}^{3+}$		Beltrán de Heredia et al. (2001)	(1.17)
$\text{R}^{\cdot} + \text{R}^{\cdot} \rightarrow \text{R} - \text{R}$		Beltrán de Heredia et al. (2001)	(1.18)
$\text{R}^{\cdot} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{R}^+ + \text{Fe}^{2+}$		Beltrán de Heredia et al. (2001)	(1.19)

bloques, los procesos homogéneos y los procesos heterogéneos, distinguiéndose a su vez entre los que operan con un aporte externo de energía y los que no lo emplean.

En general, se trata de procesos que utilizan reactivos costosos tales como el agua oxigenada o el ozono, por lo que su utilización se restringe al tratamiento de efluentes con valores de Demanda Química de Oxígeno (DQO) inferiores a 5 g/L. Para mayores concentraciones, el elevado consumo de agente oxidante y la mejora en el balance energético del proceso, hacen preferibles las técnicas de oxidación directa tales como lo oxidación húmeda.

2. El proceso Fenton

Entre los tratamientos de oxidación avanzada, destaca por su efectividad el proceso Fenton, descrito a

finales del siglo XIX por H.J.H. Fenton, quien comprobó que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas eran capaces de oxidar los ácidos tartárico y málico y otros compuestos orgánicos (Domelech et al., 2001). El mecanismo de reacción que engloba el proceso Fenton es muy complejo, existen multitud de reacciones involucradas que se recogen en la tabla 1.

En presencia de materia orgánica, los radicales generados pueden oxidarla (1.16), obteniéndose radicales (R[•]) altamente reactivos que pueden seguir reaccionando, bien con Fe²⁺ (1.17), entre sí (1.18) formándose dímeros o productos de reacciones de desproporción, o con Fe³⁺ (1.19), lo que regenera el catalizador.

Cabe destacar que no todos los compuestos orgánicos reaccionan a la misma velocidad con el radical $\cdot\text{OH}$, sino que la reactividad del sistema es función de la naturaleza de los compuestos orgánicos presentes.

Valores típicos de la velocidad de reacción de los radicales $\bullet\text{OH}$ con la materia orgánica se sitúan entre 10^7 - $10^{10} \text{ M}^*\text{s}^{-1}$ (Benítez et al., 2000).

Ambos radicales, el $\bullet\text{OH}$ y el $\bullet\text{OOH}$ reaccionan indiscriminadamente con la materia orgánica, pero el segundo suele ser menos reactivo. La constante de velocidad para la reacción (1.1) es alta, y el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} en cuestión de segundos en exceso de H_2O_2 . Se cree por ello que la eliminación de residuos por el reactivo Fenton se debe, en su mayor parte, a un proceso de destrucción catalizado por el sistema $\text{Fe}^{3+}\text{-H}_2\text{O}_2$ (Domenech et al., 2011).

La eficiencia y la velocidad inicial de mineralización aumentan cuando se parte de Fe^{2+} . Sin embargo, el grado de mineralización depende tanto de la reducción de Fe^{2+} a Fe^{3+} , que regenera el catalizador, como del pH, concentración de catalizador, agua oxigenada y temperatura.

La regeneración del catalizador por parte de los intermedios de reacción, presenta gran importancia ya que devuelve el Fe^{2+} al ciclo catalítico. La eficacia del proceso Fenton depende de la presencia de Fe^{2+} y, por lo tanto, del poder reductor de los intermedios de oxidación (Al-Hayek et al., 1985). Por otro lado, existen intermedios de reacción, como el ácido oxálico, que en lugar de reducir el Fe^{3+} forman complejos con él, eliminándolo del ciclo $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, y por lo tanto, reduciendo y/o inhibiendo la oxidación (Dudney et al., 1998).

El pH tiene una gran influencia sobre la marcha del proceso. Su efecto está relacionado con el estado de oxidación en el que se encuentra el catalizador y que, a su vez, influye en la generación de radicales (Reacción 1.1). El pH establecido como óptimo para el proceso Fenton es 3 (Zazo, 2004), algunos autores fijan este valor en 2,8 (Pignatello et al., 1992; Neyens y Baeyens, 2003). A valores superiores de pH, el Fe^{3+} precipita como $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que descompone el H_2O_2 en O_2 y H_2O (Szpyrkowicz et al., 2001). Por otro lado, a pH muy ácido, y a partir de $\text{Fe}(\text{II})$, se produce la formación de $\text{Fe}(\text{OOH})^{2+}$ que reacciona muy lentamente con el H_2O_2 obstaculizando la generación de $\bullet\text{OH}$, asimismo la reacción entre $\bullet\text{OH}$ y H^+ empieza a ser importante

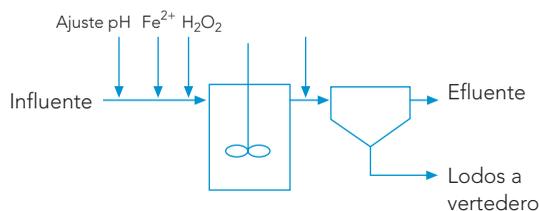


Figura 2. Esquema de una instalación para el tratamiento de aguas residuales mediante el proceso Fenton.

en estas condiciones, donde se ha formado la especie $\text{Fe}(\text{OOH})^{2+}$, y la regeneración del catalizador por el H_2O_2 se ve inhibida (Pignatello y Dark, 1992).

La dosis de catalizador empleada (Fe^{2+}) y la concentración de H_2O_2 son dos factores que presentan gran importancia en la cinética del proceso, estando ambas variables relacionadas entre sí. Mientras que el catalizador determina la velocidad de la reacción, la cantidad de agua oxigenada determina la extensión de la misma. Un aumento en la dosis de Fe^{2+} supondrá un aumento en la velocidad de degradación de la materia orgánica, mientras que un aumento en la concentración de H_2O_2 incrementará el grado de mineralización. Sin embargo, se debe tener en cuenta que una elevada concentración de catalizador y/o un exceso de radicales en el medio puede disminuir la eficiencia del proceso al favorecerse las reacciones competitivas en las que los radicales no reaccionarían con la materia orgánica (Reacciones 1.4, 1.9, 1.10 y 1.11).

Según Martínez y López (2001), a presión atmosférica, el intervalo recomendable de operación está entre 40°C y 50°C , ya que si se sobrepasa los 50°C , se acelera la descomposición térmica de H_2O_2 hacia O_2 y H_2O . Operando a presiones de hasta 3 atm, se pueden alcanzar temperaturas superiores a los 100°C sin riesgo de descomposición de H_2O_2 .

El proceso Fenton presenta una serie de ventajas frente a otro tipo de tratamientos debido a la abundancia y bajo coste del hierro y, por otro lado, la facilidad de manejo del H_2O_2 y su descomposición en productos inocuos para el medio ambiente (Jones, 1999). Además, destaca las simples condiciones de operación y equipamiento (Azbar et al., 2004; Esplugas et al., 2002). En la figura 2 se recoge un esquema tipo de ins-

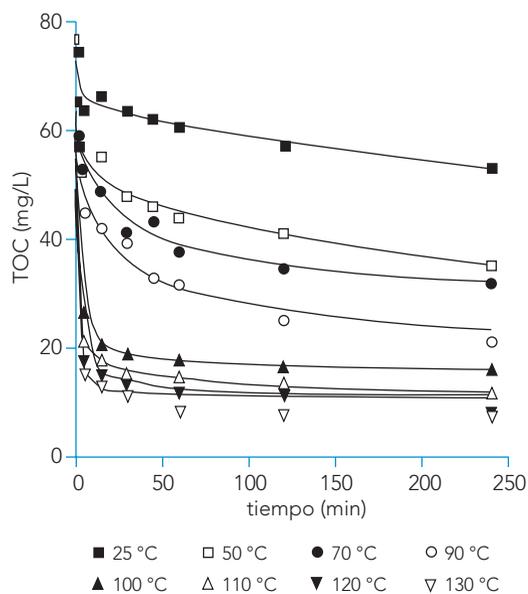


Figura 3. Influencia de la temperatura en la eliminación de fenol empleando reactivo Fenton. (Condiciones de operación: TOC: 76,6 mg/L. H_2O_2 : 500 mg/L. Fe^{2+} : 10 mg/L).

talación para el tratamiento de aguas residuales mediante el proceso Fenton.

La aplicación del proceso Fenton al tratamiento de aguas residuales industriales ha sido, hasta ahora, limitado debido a los altos requerimientos tanto de H_2O_2 , lo que supone un elevado coste operacional, como de hierro, que implica la generación de importantes volúmenes de lodos de $Fe(OH)_3$ tras la etapa de neutralización previa a su vertido (Barrault et al., 2000; Cañizares et al., 2009).

Algunas de estas desventajas pueden resolverse mediante la combinación del proceso Fenton con el tratamiento biológico (Mantzavinos et al., 2004; Tantanak et al., 2006; Oller et al., 2007; Rodrigues et al., 2009). El efluente se trata primero mediante oxidación química reduciendo la toxicidad y aumentando la biodegradabilidad hasta unos límites asimilables para el posterior tratamiento biológico, minimizando de esta forma el consumo de H_2O_2 . Otras posibilidades se basan en una adición continua de H_2O_2 (Mohanty et al., 1993; Zazo et al., 2009) o integrando el proceso

fenton con la coagulación-floculación (Peres et al., 2004). Por otro lado, el empleo de catalizadores heterogéneos (Carriazo et al., 2005; Molina et al., 2006; Melero et al., 2009; Bautista et al., 2010), en el que el hierro se fija en la superficie del soporte, se plantea como una alternativa viable para evitar la formación de lodos de $Fe(OH)_3$ en el vertido final, siendo además el catalizador fácilmente recuperable tras finalizar el proceso.

Recientes estudios (Zazo et al., 2011) han puesto de manifiesto la viabilidad de operar a altas temperaturas (alrededor de 100°C), aumentando significativamente la velocidad de reacción y el grado de mineralización, y reduciendo las concentraciones de reactivos necesarias, lo que puede considerarse como una vía de intensificación de este tratamiento. En la figura 3 se recogen los resultados obtenidos en la oxidación de fenol, expresado como Carbono Orgánico Total (COT) mediante Reactivo Fenton en el intervalo de temperaturas 25-130°C.

3. Aplicación del proceso fenton al tratamiento de efluentes industriales

En la bibliografía existen numerosos trabajos en los que se estudia la oxidación de diferentes efluentes industriales en agua mediante el proceso Fenton. Las actuales líneas de investigación se centran en el tratamiento de las corrientes residuales de industrias como la textil, papelera, farmacéutica, química, procesado del corcho, lixiviados de vertederos, etc., contaminadas con compuestos de diversa naturaleza y con valores de COT y DQO muy diferentes.

3.1. La industria química

La industria química contribuye en gran medida al problema asociado con las aguas residuales industriales, no sólo en términos de volúmenes de vertido, sino también en relación al carácter tóxico de muchos de los contaminantes presentes en este tipo de efluentes.

Bautista et al. (2007) estudiaron la eficacia del proceso Fenton para el tratamiento de aguas residuales proce-

dentes de la industria cosmética. Trabajando a pH 3, con 200 mg/L de Fe^{2+} y la cantidad de H_2O_2 estequiométrica con respecto a la DQO, consiguieron una reducción de DQO del 60% a 50°C. Por su parte, Perdigón-Melón *et al.* (2010) trataron efluentes procedentes de una industria cosmética de Madrid mediante la aplicación de un proceso de coagulación previo al tratamiento Fenton. Para ello emplearon el hierro que no precipitó en la etapa de coagulación como catalizador en el proceso Fenton. Adicionando 2000 mg/L de H_2O_2 , consiguieron reducir el COT de 1220 mg/L hasta 40 mg/L. La duración de la reacción de oxidación fue de tan sólo 15 min.

Barbusinski y Filipek (2001) analizaron la eficacia del proceso Fenton en el tratamiento de las aguas residuales procedentes de la producción de pesticidas en el sureste de Polonia. La mayoría de los pesticidas fueron completamente degradados usando 2,5 g/L de H_2O_2 , que se corresponde a 5 veces la cantidad teórica estequiométrica referida a la DQO inicial del agua. La eficacia de eliminación de los pesticidas organoclorados fue superior al 90%, mientras que la de los organofosforados fueron degradados en un 97-100%. La toxicidad del efluente para la bacteria bioluminiscente *Vibrio fischeri* se redujo drásticamente.

El proceso Fenton se ha aplicado satisfactoriamente en el tratamiento de aguas residuales procedentes de la fabricación de pinturas. Kurt *et al.* (2006) obtuvieron un 80% de reducción de DQO al tratar este tipo de efluentes mediante reactivo Fenton, empleando como catalizador el Fe presente en el agua residual. Oliveira *et al.* (2007) compararon la eficacia del proceso Fenton y foto-Fenton en el tratamiento de aguas residuales con resinas alquídicas de una planta de fabricación de pinturas en Brasil. La aplicación del proceso Fenton redujo la DQO en un 60%, mientras que con foto-Fenton se alcanzaron valores de reducción de DQO del 95%.

Coelho *et al.* (2006) trataron aguas procedentes de una refinera de petróleo mediante la combinación de la oxidación Fenton y foto-Fenton. Trabajando en discontinuo, el proceso Fenton fue muy rápido y a los pocos minutos se alcanzó la máxima conversión de COT, entre 13% y 27%, dependiendo de la dosis de

Fe^{2+} empleada. Al aplicar radiación durante una hora de reacción más, se obtuvo una conversión final de COT del 87%. En los ensayos en continuo, obtuvieron un porcentaje de eliminación de COT del 94% para un tiempo de residencia hidráulico de 1200 min, mientras que para tiempos menores (60-120 min) la reducción de COT alcanzó el 75%.

El tratamiento de los efluentes del curtido del cuero mediante la combinación de procesos de oxidación química y biológica ha sido estudiado por Vidal *et al.* (2004). En dicho estudio la oxidación Fenton fue usada como un pre-tratamiento en discontinuo. Las relaciones $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (molar) y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$ (máscica) empleadas fueron 9 y 4, respectivamente, alcanzándose una reducción de la DQO próxima al 90%. Posteriormente, el efluente oxidado fue alimentado a un sistema de lodos activos, obteniéndose una eliminación del 35-60% y 60-70% de DQO y DBO, respectivamente. Este tratamiento combinado incrementó, por tanto, la eliminación global de DQO por encima del 95%, frente al 60% alcanzado sin el pre-tratamiento. Sin embargo, los bioensayos de toxicidad realizados con *Daphnia magna* y *Daphnia pulex* mostraron que este tipo de tratamiento sólo logra una eliminación parcial de la toxicidad de estos efluentes. Resultados similares obtuvieron Schrank *et al.* (2005), quienes pese a lograr una reducción del 56% y un 49% de la DQO y el COT, respectivamente, observaron que en los bioensayos realizados *Daphnia magna* y *Vibrio fischeri* apenas se redujo la toxicidad del efluente.

3.2. La industria de la aceituna y del aceite de oliva

El sector de la industria alimentaria basado en la extracción de aceite de oliva y la producción de aceituna es importante para muchas regiones de la zona del mar Mediterráneo (Mantzavinos y Kalogerakis, 2005). Asimismo, las aguas residuales generadas por dicha actividad presentan gran complejidad (Dogruel *et al.*, 2009) y sus características dependen de múltiples factores como el método de extracción, el tipo y madurez de las olivas, región de origen, condiciones climáticas y los métodos de cultivo y procesado (Paraskeva y Diamadopoulos, 2006). En general, los vertidos de efluentes procedentes de la industria pro-

ductora de aceitunas y aceite de oliva, se caracterizan por presentar una elevada carga orgánica (hasta 200 g/L de DQO y 100 g/L de DBO), sólidos en suspensión (1-9 g/L), gran concentración de compuestos recalcitrantes como ligninas y taninas, que confieren la coloración oscura característica de este tipo de aguas, así como polifenoles y ácidos orgánicos de cadena corta que son tóxicos para microorganismos y plantas (Paixao et al., 1999).

Dado que este tipo de industria generalmente consiste en plantas de procesamiento pequeñas con caudales bajos y estacionales de aguas residuales, la adopción de tecnologías de tratamiento biológico no resulta viable (Dogruel et al., 2009), sin embargo una pequeña unidad de tratamiento mediante reactivo Fenton, podría ser suficiente para tratar eficazmente los efluentes producidos (Mantzavinos y Kalogerakis, 2005).

Gomec et al. (2007) trataron efluentes procedentes de una planta de procesamiento de aceite de oliva en Turquía, mediante la aplicación de distintos métodos físico-químicos como pre-tratamiento y estudiaron la mejora en la reducción de la DQO al incluir una etapa de oxidación Fenton de las aguas pre-tratadas. De este modo, la eliminación de la DQO aumentó del 74% a casi el 90%. Por su parte, Lucas y Peres (2009) redujeron en un 70% la DQO de los efluentes de una planta de Portugal, mediante la aplicación del proceso Fenton y realizaron un estudio cinético en el que la reducción de la DQO se ajustaba a un modelo de pseudo-primer orden.

Una alternativa al empleo del proceso Fenton como único tratamiento es la combinación de POAs con un tratamiento biológico. En este sentido, Beltrán et al. (2001) compararon la ozonización y el reactivo Fenton como tratamiento de efluentes procedentes de una planta de fabricación de aceite de oliva en Badajoz, con valores de DQO y DBO de 95 g/L y 52 g/L respectivamente, y un contenido en polifenoles de 1,5 g/L, y evaluaron su posterior combinación con un proceso biológico aerobio. Los mejores resultados los obtuvieron con una primera etapa de oxidación mediante reactivo Fenton seguido de un tratamiento biológico aerobio, consiguiéndose valores de reducción de

DQO y polifenoles superiores al 70% y 90% respectivamente.

3.3. La industria textil

La industria textil se caracteriza por su elevado consumo de agua, así como por la gran cantidad y variedad de compuestos usados en las diferentes operaciones. Dichos efluentes se presentan generalmente elevados valores de DQO, altas temperaturas, alto contenido en color, pH inestable, sólidos en suspensión y compuestos orgánicos clorados (Papadopoulos et al., 2007; Rodrigues et al., 2009). La naturaleza biorefractaria de las aguas residuales de la industria textil se atribuye principalmente al uso extensivo de tintes y aditivos químicos, como polivinil, alcohol, surfactantes, etc. (Bautista et al., 2008).

El proceso Fenton ha sido aplicado con éxito a este tipo de efluentes industriales. Flaherty y Huang (1994) evaluaron la eficiencia de la oxidación Fenton para el tratamiento de cuatro efluentes de tinción procedentes de una planta textil de Estados Unidos. Hicieron ensayos en discontinuo y en continuo, alcanzando conversiones de DQO del 60 y 30%, respectivamente y reduciéndose significativamente, en todos los casos, el color del agua tratada. Además, estos autores realizaron ensayos añadiendo Fe^{3+} al medio (pseudo-Fenton), y los resultados obtenidos mostraron que el Fe^{3+} tiene propiedades catalíticas comparables al Fe^{2+} tradicionalmente usado. Asimismo, señalaron que en aplicaciones industriales puede resultar más práctico utilizar Fe^{3+} , como FeCl_3 o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, ya que estos compuestos poseen propiedades ácidas fuertes, lo que supondría un ahorro en reactivos para acidificar el agua.

Meriç et al. (2005) compararon la eficacia de la oxidación Fenton y O_3 con un proceso de coagulación-floculación para reducir la toxicidad, el color y la DQO de las aguas residuales generadas en una industria textil de Estambul. Las condiciones de operación para cada proceso se fijaron en base a la completa reducción de la toxicidad para *Daphnia magna*. Los resultados obtenidos indicaron que la oxidación Fenton elimina la DQO en una mayor extensión (59%) que el O_3

(33%), alcanzando en ambos casos una reducción del color similar (89 y 91%, respectivamente). Con el tratamiento de coagulación-floculación se consigue una eliminación de la DQO y el color próxima a la alcanzada mediante la oxidación Fenton, pero se genera un mayor volumen de lodos con compuestos recalcitrantes (tintes, aditivos, etc.).

Papadopoulos *et al.* (2007) evaluaron la eficacia del proceso Fenton para la reducción de la materia orgánica de las aguas residuales de una industria textil en Atenas. La contaminación orgánica inicial del agua a tratar era de 1.200 mg/L de DBO, 8.100 mg/L de DQO y 3.010 mg/L de COT. La baja relación DBO/DQO (0,148) indica que esta materia orgánica es en su mayoría no biodegradable. Los resultados experimentales obtenidos mostraron que la DQO se redujo en un 45% en 4 h. La máxima eliminación de color alcanzada fue del 71%.

3.4. La industria farmacéutica

La composición de las aguas residuales procedentes de la industria farmacéutica depende tanto de las materias primas empleadas como del proceso de manufacturación utilizado. Se trata, por tanto, de efluentes con una gran variedad de compuestos e importantes fluctuaciones en su concentración. Además, estos compuestos presentan una estructura química compleja siendo resistentes a la degradación biológica (Bautista *et al.*, 2008; Klavarioti *et al.*, 2009).

Los POAs son capaces de eliminar completamente los contaminantes presentes en las aguas residuales de la industria farmacéutica, más aún, la oxidación Fenton permite mineralizar una gran parte de estos compuestos, dando lugar a efluentes con una menor toxicidad y más fácilmente biodegradables por un tratamiento biológico posterior.

En este sentido, el proceso Fenton ha resultado ser un pre-tratamiento adecuado para las aguas residuales de la industria farmacéutica con elevados niveles de materia orgánica (DQO igual a 362 g/L) y baja biodegradabilidad (DBO/DQO, de 0,008) (San Sebastian *et al.*, 2003). Los resultados obtenidos muestran que más

del 90% de la eliminación total de la DQO (56%) se alcanza en los primeros 10 min de reacción, lo que supone una ventaja a la hora de aplicar la oxidación Fenton a nivel industrial, puesto que permite una reducción significativa de la DQO en periodos de tiempo cortos.

Esta ventaja frente a otros procesos de oxidación avanzada también ha sido puesta de manifiesto por Höfl *et al.* (1997), quienes compararon la eficiencia de tres POAs (H_2O_2/UV , O_3/UV y Fenton) en la eliminación de compuestos orgánicos halogenados (AOX) y de la DQO de dos efluentes de la industria farmacéutica. Los tres tratamientos resultaron ser adecuados para la degradación de los AOX y DQO, sin embargo, la oxidación Fenton es menos selectiva que la radiación UV en la degradación de los AOX, pero es considerablemente más efectiva en la eliminación de la DQO.

Kulik *et al.* (2008), por su parte, combinaron un proceso de coagulación con la oxidación Fenton para aumentar la conversión de DQO y la biodegradabilidad de tres efluentes, de composición variable, procedentes de una planta de producción de una pomada médica. Todos ellos presentaban elevados valores de DQO (16,5 g/L, 24,5 g/L y 13,1 g/L) y DBO (4.800 mg/L, 9.900 mg/L y 7090 mg/L) y baja biodegradabilidad (0,29, 0,41 y 0,49, respectivamente). Tras la etapa de coagulación y posterior oxidación Fenton, consiguieron altas reducciones de DQO (87, 94 y 96%, respectivamente) y DBO (79, 92 y 95%, respectivamente), por lo que la calidad y biodegradabilidad del efluente aumentó, pudiéndose alcanzar los límites de vertido establecidos.

3.5. La industria papelera

La industria papelera genera volúmenes considerables de aguas residuales, llegando a identificar más de 250 compuestos en los efluentes generados en las diferentes etapas de la fabricación del papel. Mientras algunos de ellos son compuestos naturales, extraídos de la madera (taninos, lignina, etc.), otros son xenobióticos, provenientes en su mayoría del proceso de fabricación y blanqueo de las pastas celulósicas como

ligninas cloradas, fenoles, dioxinas y furanos, entre otros. Estos efluentes se caracterizan, por tanto, por un elevado color y contenido en materia orgánica, pudiendo alcanzar en algunos casos más de 10 g/L de DQO (Bautista *et al.*, 2008).

Catalkaya y Kargi (2007) compararon la efectividad de diferentes AOPs (H_2O_2 , H_2O_2/Fe^{2+} , UV, UV/ H_2O_2 , UV/ H_2O_2/Fe^{2+} , O_3 y O_3/H_2O_2) en la reducción del color, COT y AOX (compuestos orgánicos halogenados) de aguas residuales procedentes de la planta de tratamiento biológico de una industria papelera de Turquía. Estos efluentes presentaban 400 mg/L de DQO, 240 mg/L de COT y 110 mg/L de AOX, y entre todos los tratamientos aplicados, el proceso Fenton resultó ser el más efectivo, consiguiéndose una reducción del 85% del color, 88% de COT y 89% de AOX en los primeros 30 min de reacción a pH 5.

Tambosi *et al.* (2006) evaluaron la eficacia del proceso pseudo-Fenton con posterior coagulación para el tratamiento de las aguas residuales de una fábrica de papel en Brasil, con el objetivo de reducir la DQO, el color, el olor y los compuestos aromáticos. Llevaron a cabo ensayos en discontinuo para determinar las condiciones de operación óptimas (Temperatura ambiente, pH = 2,5 (oxidación) y 5 (coagulación), $[H_2O_2]_0 = 1$ g/L, $[Fe^{3+}]_0 = 400$ mg/L, tiempo de reacción = 1 h), con las que se alcanzó una eliminación de la DQO, color y aromáticos del 75, 98 y 95%, respectivamente. Basándose en estos resultados llevaron a cabo experimentos a escala piloto, consiguiendo una elevada eficacia en términos de mineralización. Algunos terpenos identificados en el agua de partida fueron completamente eliminados con este tratamiento.

Los efluentes procedentes del blanqueo de la pasta de papel pueden tratarse de manera eficaz mediante la combinación de los procesos Fenton y foto-Fenton (Pérez *et al.*, 2002a; Torrades *et al.*, 2003). Torrades *et al.* (2003) observaron que el empleo de irradiación solar en el proceso Fenton es muy eficaz para este tipo de aguas residuales, alcanzándose conversiones de COT del 93% en tan sólo 15 min de tratamiento. Por su parte, Karimi *et al.* (2009) obtuvieron una gran eficacia en la eliminación del color en los efluentes de una industria papelera en Irán, mediante la combina-

ción de procesos enzimáticos y una posterior oxidación Fenton y foto-Fenton.

Pérez *et al.* (2002b) realizaron un estudio económico de la aplicación de diferentes POAs (UV, TiO_2 , TiO_2/UV , H_2O_2/Fe^{2+} , H_2O_2/Fe^{3+} , UV/ H_2O_2/Fe^{2+}) para el tratamiento de aguas residuales procedentes de la etapa de cloración del proceso de blanqueamiento convencional de la lignina Kraft. El proceso Fenton, pseudo-Fenton y foto-fenton fueron los más eficaces en la reducción de COT y los que menor coste de operación presentaban.

3.6. La industria del corcho

La principal fuente de contaminación en la industria del procesado del corcho proviene de la etapa de cocción del mismo. Los elevados volúmenes de aguas residuales de color oscuro producidos (400 L/t de corcho) se caracterizan por contener polifenoles, 2,4,6-tricloroanisol y pentaclorofenol (Vilar *et al.*, 2009), así como elevados valores de DQO y DBO, de unos intervalos en torno a 4,5-5,5 g/L, y 1,1-1,8 g/L respectivamente. Los efluentes procedentes de la industria del corcho presentan una elevada toxicidad (Mendonça *et al.*, 2007).

Varios autores han propuesto diversos sistemas de tratamiento para las aguas residuales procedentes de la industria del procesado del corcho, consistiendo principalmente en métodos físico-químicos. Guedes *et al.* (2003) emplearon la oxidación Fenton como el pre-tratamiento de las aguas residuales de la industria del corcho con el fin de mejorar su biodegradabilidad. El agua residual a tratar presentaba una elevada contaminación orgánica (5.000 mg/L de DQO, 1.505 mg/L de COT), con un bajo índice de biodegradabilidad (DBO/DQO igual a 0,27). Realizaron un estudio cinético del proceso y seleccionaron las mejores condiciones de operación, para las cuales alcanzaron conversiones de DQO del 87%. Estos autores observaron que el COT presente en las aguas residuales disminuía rápidamente en los primeros minutos, reduciéndose luego más lentamente. La velocidad del proceso se ajusta bien a una cinética potencial de pseudosegundo orden durante los primeros 2 min, siguiendo una cinética de orden cero a partir de entonces.

Debido a la complejidad de estos efluentes, algunos autores han sugerido el empleo de metodologías combinadas para tratar este tipo de aguas residuales. En este sentido, Peres *et al.* (2004) compararon dos métodos para el tratamiento de las aguas residuales de la industria del corcho: coagulación-floculación y oxidación Fenton seguida de coagulación-floculación. Con este último tratamiento integrado consiguieron reducir la DQO, polifenoles totales y compuestos aromáticos presentes en el efluente en un 74, 99 y 98%, respectivamente, lo que supone una considerable mejoría en comparación con la primera alternativa. Beltrán de Heredia *et al.* (2004) también compararon estos dos métodos, llegando a conclusiones similares.

Dias-Machado *et al.* (2006) estudiaron, como etapa previa a un tratamiento biológico, la aplicación de la oxidación Fenton a este tipo de efluentes. Con ello se consigue aumentar la biodisponibilidad de los polifenoles totales presentes en el agua residual, ya que estos compuestos se oxidan parcialmente mediante el proceso Fenton a especies más simples, aumentando su biodegradabilidad. Estos autores observaron que la reducción del COT mediante la oxidación Fenton es muy rápida en los primeros momentos de la reacción (79% en los primeros 6 min), confirmando la conclusión previa de Guedes *et al.* (2003) de que los primeros 3-5 min son suficientes para alcanzar un alto grado de mineralización. Mediante este tratamiento combinado se alcanzaron reducciones del COT de más del 90%, 20 puntos mejor que las obtenidas si sólo se emplea la oxidación química. La principal ventaja de este tratamiento integrado es que se requieren pequeñas cantidades de reactivos en el proceso Fenton, menos de la mitad que las recomendadas por otros autores como óptimas para el tratamiento de este tipo de efluentes.

3.7. Lixiviados de vertedero

Entre los factores que influyen en las características del lixiviado de un vertedero (precipitación, variaciones climáticas, tipo y composición de los residuos, etc.), la edad del mismo desempeña un papel fundamental. Los lixiviados procedentes de un vertedero joven se caracterizan por altos valores de DBO (4-13

g/L) y DQO (30-60 g/L) y elevada biodegradabilidad (DBO/DQO entre 0,4 y 0,7) (Li *et al.*, 2001). Por encima de 10 años, se trata de un vertedero viejo con lixiviados estabilizados que presentan DQO y DBO relativamente bajas (menos de 4 g/L), baja biodegradabilidad (DBO/DQO menor de 0,1) y compuestos de elevado peso molecular (Rivas *et al.*, 2004). De forma general, los lixiviados de los vertederos contendrán grandes cantidades de materia orgánica, donde los constituyentes de tipo húmico son un grupo importante, amonio, metales pesados, compuestos organoclorados y sales inorgánicas (Renou *et al.*, 2008). Asimismo, los ensayos de toxicidad realizados confirman el potencial riesgo de este tipo de efluentes (Bernard *et al.*, 1997).

López *et al.* (2004) evaluaron la aplicación del proceso Fenton como pretratamiento de los lixiviados de un vertedero municipal al sur de Italia con valores de DQO de 10540 mg/L, con el objetivo de mejorar su biodegradabilidad, de manera que la relación DBO/DQO se situara por encima de 0,5, permitiendo así un posterior tratamiento biológico. La máxima reducción de la DQO que se pudo alcanzar con este pretratamiento fue del 60% aproximadamente, empleando una concentración inicial de H_2O_2 de 10 g/L (menos de la mitad de la cantidad estequiométrica referida a la DQO) y una dosis de Fe^{2+} de 830 mg/L.

Kang y Hwang (2000) estudiaron la eficiencia del proceso Fenton con una posterior coagulación en la oxidación de los compuestos orgánicos no biodegradables presentes en los lixiviados de un vertedero situado en Corea, con valores de DQO de 1500 mg/L. La máxima reducción de DQO se alcanza a un pH alrededor de 3,5 en el proceso de oxidación, disminuyendo drásticamente por encima de 5. La eficiencia en la eliminación de la DQO aumenta con la dosis de H_2O_2 y de $FeSO_4$.

Rivas *et al.* (2004) trataron los lixiviados de edad media (7400 mg/L de DQO y 474 mg/L de DBO) procedentes de un vertedero en Badajoz mediante coagulación-floculación, seguido de una oxidación pseudo-Fenton con posterior precipitación. En primer lugar obtuvieron un descenso del 25% en la DQO por simple acidificación del efluente. Posteriormente, tras la

Tabla 2. Intervalo de concentración de diversos contaminantes emergentes en agua (Pal et al., 2008)

Compuesto	Intervalo de concentración (ng/l)		PNEC (ng/l)
	Efluente depuradora	Aguas superficiales	
Antibióticos			
Trimetropin	99-1.264	0-78,2	1.000
Ciprofloxacina	40-3.353	—	20
Analgésicos y antiinflamatorios			
Ibuprofeno	134-7.100	14-44	5.000
Ketoprofeno	225-954	0,5-14	15,6 · 106
Ácido salicílico	40-190	0,3-302	—
β-bloqueadores			
Ácido clofibrato	27-120	1-14	12.000
Bezafibrato	233-340	16-363	100.000

etapa de coagulación-floculación, redujeron la DQO en un 40% (referida a la DQO del sobrenadante obtenido tras la acidificación previa) y, tras la oxidación Fenton, empleando 10 mg/L de Fe (III) y 1000 mg/L de H₂O₂, eliminaron el 80% de la DQO. Con la etapa final de precipitación, que consistió en la neutralización del efluente, la conversión de DQO alcanzó el 90%.

Primo et al. (2008) analizaron el tratamiento a escala piloto de los lixiviados de un vertedero municipal en Cantabria, con valores de DQO de 2100 mg/L, mediante la combinación del proceso Fenton y la filtración con membranas. Dicha planta piloto podía operar tanto en continuo como en discontinuo, siendo la secuencia del tratamiento: oxidación Fenton, neutralización del efluente tratado y ultrafiltración con membranas sumergidas. El efluente final carecía de sólidos, color y Fe, llegando a alcanzar una reducción de la DQO en torno al 80%. Este tratamiento integrado resultó, por tanto, muy eficaz para la eliminación de contaminantes recalcitrantes al tratamiento biológico, ya que consiguió un aumento de la relación DBO/DQO de 0,08 a 0,36.

Kochany et al. (2009) compararon la precipitación mediante estruvita con el proceso Fenton para el tratamiento de lixiviados de un vertedero municipal con una DQO inicial de 5700 mg/L y un índice de biodegradabilidad de 0,63. Para la oxidación Fenton emple-

aron 650 mg/L de H₂O₂ y 56 mg/L de Fe que estaban presentes en el lixiviado. La precipitación con estruvita permitió una reducción del 24% en la DQO e incrementó la biodegradabilidad hasta 0,82, mientras que el proceso Fenton redujo la DQO en un 66% y mejoró la biodegradabilidad hasta una relación DBO/DQO de 0,88.

4. Aplicación del proceso fenton para la eliminación de contaminantes emergentes

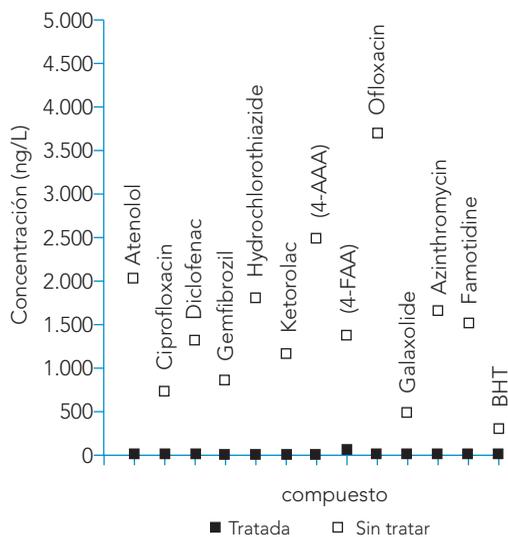
En los últimos años, los avances en los métodos analíticos han permitido la detección de concentraciones muy bajas (del orden de ng) de diversos compuestos en aguas que hasta ahora no se analizaban. Entre estos contaminantes se incluyen compuestos farmacéuticos, productos de cuidado personal, hormonas, desinfectantes, surfactantes, aditivos de gasolinas y sus productos de transformación (Kümmerer, 2001; Farré et al., 2008; Pal et al., 2010). Si bien estos compuestos, denominados emergentes, aún no están sometidos a las regulaciones existentes sobre calidad de aguas, sus efectos potencialmente nocivos, sobre todo combinados, para la salud humana y el medio ambiente hacen conveniente su eliminación (Gagné et al., 2006). No obstante en la bibliografía se pueden encontrar diversos parámetros (mínima concentración inhibitoria, mínima concentración predecible que no

produce efectos negativos sobre el medio ambiente, umbral de toxicidad) con los que se pretende establecer la peligrosidad que tienen estos compuestos (Lin *et al.*, 2008; Schriks *et al.*, 2010).

La gran concentración poblacional en grandes urbes y los altos niveles de consumo de dichos compuestos hace que estos contaminantes vayan a parar a las aguas naturales vía aguas residuales urbanas y depuradoras, y ya desde hace varios años vienen siendo detectados en efluentes de depuradoras, aguas continentales, marinas, subterráneas e incluso en agua de consumo humano (Rosal *et al.*, 2010). Dentro del grupo de contaminantes emergentes, destaca el caso de los compuestos fármacéuticos, que son liberados al medio a través de las aguas residuales industriales, domésticas y hospitalarias (Heberer, 2002; Jones *et al.*, 2004). En la siguiente tabla 2 (Pal *et al.*, 2010) se recoge el intervalo de concentración detectado de numerosos contaminantes emergentes en aguas, tanto depuradas como superficiales, comparando este valor con la concentración mínima predecible que no produce efectos negativos sobre el medio ambiente (PNEC).

El riesgo asociado con la presencia de estos contaminantes en el medio ambiente no se debe tanto a su toxicidad aguda sino a su genotoxicidad, el desarrollo de resistencia a patógenos y alteraciones endocrinas debido a la exposición continuada de los organismos acuáticos a estos contaminantes (Halling-Sørensen *et al.*, 1998). Dos efectos contribuyen a aumentar el riesgo. Por un lado, la mayoría de estos productos no son destruidos en su totalidad en las plantas de tratamiento convencional de aguas residuales. Por otro lado, la degradación metabólica y ambiental de estos compuestos puede conducir a la formación de una gran variedad de metabolitos y productos de degradación, aumentando la complejidad del agua a tratar. La existencia de efectos de matriz sugiere la necesidad de considerar los efectos combinados incluso para las sustancias menos tóxicas (Cleuvers, 2003).

Por ello, se hace necesaria la utilización de otras tecnologías para la eliminación de estos compuestos. Dentro de estas tecnologías, los procesos de oxidación avanzada presentan un elevado potencial de



4-AAA: N-acetol-4amino-antipirina
 4-FA: N-formil-4amino-antipirina

Figura 4. Eliminación de contaminantes emergentes presentes en el efluente de una depuradora.

aplicación, principalmente derivado de la elevada reactividad y escasa selectividad de los radicales hidroxilo. No obstante, la presencia de materia orgánica natural y la baja concentración de estos microcontaminantes son factores a considerar a la hora de aplicar estos tratamientos, ya que ambos sustratos son oxidados por los radicales $\cdot\text{OH}$. Además, la mayor velocidad de reacción de estos radicales con los microcontaminantes no tiene necesariamente que suponer una mayor eficiencia del proceso (Lee y von Gunten, 2010).

A continuación se recogen los resultados obtenidos en el tratamiento del efluente de la depuradora de Alcalá Oeste (Alcalá de Henares, Madrid) aplicando el proceso Fenton. Los valores iniciales de DQO y COT son 26,2 y 8,2 mg/L respectivamente. Los experimentos se llevaron a cabo a 25°C empleando la cantidad estequiométrica de H_2O_2 (56,7 mg/L) y 10 mg/L de Fe^{2+} .

Los datos recogidos en la figura 4 ponen de manifiesto la viabilidad de emplear el proceso Fenton para la eliminación de estos compuestos. En todos los casos, salvo en el de 4-FAA (reducción superior al 93%), la con-

centración de los contaminantes emergentes se reduce hasta niveles no detectables. Además, se consigue una reducción de la carga orgánica superior al 50%.

5. Nomenclatura

- 4-AAA: N-acetil-4-amino-antipirina.
4-FAA: N-formil-4-amino-antipirina.
AOX: Compuestos Orgánicos Halogenados.
COT: Carbono Orgánico Total.
DBO: Demanda Biológica de Oxígeno.
DQO: Demanda Química de Oxígeno.
PNEC: Concentración mínima predecible que no produce efectos negativos sobre el medio ambiente.
POAs: Procesos de Oxidación Avanzada.

6. Bibliografía

- Al-Hayek, N.; Eymery, J.P.; Dore, M., 1985, Catalytic oxidation of phenols with hydrogen peroxide. Structural study of iron/alumina and iron-copper/alumina catalysts by Moessbauer spectroscopy. *Water Res.*, 19, 657-666.
- Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R., 1999, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53, 51-59.
- Azbar, N.; Yonar, T.; Kestioglu, K., 2004, Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*, 55, 35-43.
- Barbusinski, K. and Filipek, K., 2001, Use of Fenton's reagent for removal of pesticides from industrial wastewater. *Pol. J. Environ. Stud.*, 10, 207-212.
- Barrault, J.; Abdellaoui, M.; Bouchoule, C.; Majesté, A.; Tatibouët, J.M.; Louloudi, A.; Papayannakos, N.; Gangas, N.H., 2000, Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays. *Appl. Catal., B*, 27, L225-L230.
- Bautista, P.; Mohedano, A.F.; Casas, J.A.; Zazo, J.A.; Rodríguez, J.J., 2010, Oxidation of cosmetic wastewaters with H₂O₂ using a Fe/γ-Al₂O₃ catalyst. *Water Sci. Technol.*, 61, 1631-1636.
- Bautista, P.; Mohedano, A.F.; Casas, J.A.; Zazo, J.A.; Rodríguez, J.J., 2008, An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 83, 1323-1338.
- Bautista, P.; Mohedano, A.F.; Gilarranz, M.A.; Casas, J.A.; Rodríguez, J.J., 2007, Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *J. Hazard. Mater.*, 143, 128-134.
- Beltrán De Heredia, J.; Torregrosa, J.; Domínguez, J.R.; Peres, J.A., 2001, Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent. *Chemosphere*, 45, 85-90.
- Beltrán-Heredia, J.; Domínguez, J.R.; López, R., 2004, Advanced oxidation of cork-processing wastewater using Fenton's reagent: kinetics and stoichiometry. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 79, 407-412.
- Beltrán-Heredia, J.; Torregrosa, J.; García, J.; Domínguez, J.R.; Tierno, J.C., 2001, Degradation of olive mill wastewater by the combination of Fenton's reagent and ozonation processes with an aerobic biological treatment. *Water Sci. Technol.*, 44, 103-108.
- Benítez, F.J.; Beltrán-Heredia, J.; Acero, J.L.; Rubio, F.J., 2000, Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 41, 1271-1277.
- Bernard, C.; Colin, J.R.; Anne, L.D., 1997, Estimation of the hazard of landfills through toxicity testing of leachates: 2. Comparison of physico-chemical characteristics of landfill leachates with their toxicity determined with a battery of tests. *Chemosphere*, 35, 2783-2796.
- Bielski, B.H.J.; Cabelli, D.E.; Arudi, R.L.; Ross, A.B., 1985, Reactivity of perhydroxyl/superoxide radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 14, 1041-1100.
- Buxton, G.V.; Greenstock, C.L.; Helman, W.P.; Ross, A.B., 1988, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (*OH/*O) in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17, 513-886.
- Cañizares, P.; Paz, R.; Sáez, C.; Rodrigo, M.A., 2009, Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: A comparison with ozonation and Fenton oxidation processes. *J. Environ. Manage.*, 90, 410-420.
- Carriazo, J.; Guélou, E.; Barrault, J.; Tatibouët, J.M.; Molina, R.; Moreno, S., 2005, Catalytic wet peroxi-

- de oxidation of phenol by pillared clays containing Al-Ce-Fe. *Water Res.*, 39, 3891-3899.
- Catalkaya, E.C. and Kargi, F., 2007, Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. *J. Hazard. Mater.*, 139, 244-253.
- Christensen, H.; Sehested, K.; Corfitzen, H., 1982, Reactions of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures. *J. Phys. Chem.*, 86, 1588-1590.
- Coelho, A.; Castro, A.V.; Dezotti, M.; Sant'Anna, J., 2006, Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. *J. Hazard. Mater.*, 137, 178-184.
- de Oliveira, I.S.; Viana, L.; Verona, C.; Fallavena, V.L.V.; Azevedo, C.M.N.; Pires, M., 2007, Alkydic resin wastewaters treatment by fenton and photo-Fenton processes. *J. Hazard. Mater.*, 146, 564-568.
- De, A.K.; Chaudhuri, B.; Bhattacharjee, S., 1999, A kinetic study of the oxidation of phenol, o-chlorophenol and catechol by hydrogen peroxide between 298 K and 333 K: the effect of pH, temperature and ratio of oxidant to substrate. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 74, 162-168.
- Dias-Machado, M.; Madeira, L.M.; Nogales, B.; Nunes, O.C.; Manaia, C.M., 2006, Treatment of cork boiling wastewater using chemical oxidation and biodegradation. *Chemosphere*, 64, 455-461.
- Dogruel, S.; Olmez-Hanci, T.; Kartal, Z.; Arslan-Alaton, I.; Orhon, D., 2006, Effect of Fenton's oxidation on the particle size distribution of organic carbon in olive mill wastewater. *Water Res.* 2009, 43, 3974-3983.
- Domenech, X.; Jardim, W.F.; Litter M. I., 2001, Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED)*, 3-26.
- Dudney, A.W.L. and Tarasova, I.I., 1998, Photochemical decomposition of trisoxalatoiron(III): A hydrometallurgical application of daylight. *Hydrometallurgy*, 47, 243-257.
- Eisenberg, G.M., 1943, Colorimetric determination of hydrogen peroxide. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 15, 327-328.
- Esplugas, S.; Giménez, J.; Contreras, S.; Pascual, E.; Rodríguez, M., 2002, Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Res.*, 36, 1034-1042.
- Flaherty, K.A.J. and Huang, C.P., 1994, Batch and continuous flow applications of Fenton's reagent and Fenton-like chemistry for the treatment of refractory textile wastewaters. *Chem. Oxid.*, 3, 112-133.
- Glaze, W.H.; Kang, J.W.; Chapin, D.H., 1987, The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone: Sci. Eng.*, 9, 335-352.
- Gomec, C.Y.; Erdim, E.; Turan, I.; Aydin, A.F.; Ozturk, I., 2007, Advanced oxidation treatment of physico-chemically pre-treated olive mill industry effluent. *J. Environ. Sci. Health, Part B*, 42, 741-747.
- Guedes, A.M.F.M.; Madeira, L.M.P.; Boaventura, R.A.R.; Costa, C.A.V., 2003, Fenton oxidation of cork cooking wastewater—overall kinetic analysis. *Water Res.*, 37, 3061-3069.
- Höfl, C.; Sigl, G.; Specht, O.; Wurdack, I.; Wabner, D., 1997, Oxidative degradation of aox and cod by different advanced oxidation processes: A comparative study with two samples of a pharmaceutical wastewater. *Water Sci. Technol.*, 35, 257-264.
- Jayson, G.G.; Keene, J.P.; Stirling, D.A.; Swallow, A.J., 1969, Pulse radiolysis study of some unstable complexes of iron. *Trans. Faraday Soc.*, 65, 2453-2464.
- Jones, C.W., 1999, Applications of hydrogen peroxide and derivatives. *Royal Society of Chemistry*.
- Kang, Y.W. and Hwang, K., 2000, Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Res.*, 34, 2786-2790.
- Karimi, S.; Abdulkhani, A.; Ghazali, A.H.B.; Ahmadun, F.; Karimi, A., 2009, Color remediation of chemimechanical pulping effluent using combination of enzymatic treatment and Fenton reaction. *Desalination*, 249, 870-877.
- Klavarioti, M.; Mantzavinos, D.; Kassinos, D., 2009, Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ. Int.*, 35, 402-417.
- Kochany, J. and Lipczynska-Kochany, E., 2009, Utilization of landfill leachate parameters for pretreatment by Fenton reaction and struvite precipitation. A comparative study. *J. Hazard. Mater.*, 166, 248-254.
- Kulik, N.; Trapido, M.; Goi, A.; Veressinina, Y.; Munter, R., 2008, Combined chemical treatment of pharma-

- ceutical effluents from medical ointment production. *Chemosphere*, 70, 1525-1531.
- Kurt, U.; Avsar, Y.; Talha Gonullu, M., 2006, Treatability of water-based paint wastewater with Fenton process in different reactor types. *Chemosphere*, 64, 1536-1540.
- Li, W.; Zhou, Q.; Hua, T., 2010, Removal of organic matter from landfill leachate by advanced oxidation processes: a review. *Int. J. Chem. Eng.*, No pp. given.
- López, A.; Pagano, M.; Volpe, A.; Claudio Di Pinto, A., 2004, Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. *Chemosphere*, 54, 1005-1010.
- Lucas, M.S. and Peres, J.A., 2009, Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study. *J. Hazard. Mater.*, 168, 1253-1259.
- Mantzavinos, D. and Kalogerakis, N., 2005, Treatment of olive mill effluents: Part I. Organic matter degradation by chemical and biological processes: an overview. *Environ. Int.*, 31, 289-295.
- Mantzavinos, D. and Psillakis, E., 2004, Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 79, 431-454.
- Martínez, E. and López, G., 2004, Proceso fenton intensificado para la destrucción de contaminantes orgánicos. *Congreso Argentino de Saneamiento y Medio Ambiente*.
- Martínez, E.C. and López, G.D., 2001, Tratamiento químico de contaminantes orgánicos. El proceso Fenton. *Ing. Qca.*, 375, 149-153.
- Melero, J.A.; Martínez, F.; Botas, J.A.; Molina, R.; Pariente, M.I., 2009, Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation systems for the treatment of an industrial pharmaceutical wastewater. *Water Res.*, 43, 4010-4018.
- Mendonça, E.; Picado, A.; Silva, L.; Anselmo, A.M., 2007, Ecotoxicological evaluation of cork-boiling wastewaters. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 66, 384-390.
- Meriç, S.; Selçuk, H.; Belgiorno, V., 2005, Acute toxicity removal in textile finishing wastewater by Fenton's oxidation, ozone and coagulation-flocculation processes. *Water Res.*, 39, 1147-1153.
- Mijangos, F.; Varona, F.; Villota, N., 2006, Changes in Solution Color During Phenol Oxidation by Fenton Reagent. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 5538-5543.
- Mohanty, N.R. and Wei, I.W., 1993, Oxidation of 2,4-dinitrotoluene using Fenton's reagent: reaction mechanisms and their practical applications. *Hazard. Waste Hazard. Mater.*, 10, 171-183.
- Molina, C.B.; Casas, J.A.; Zazo, J.A.; Rodríguez, J.J., 2006, A comparison of Al-Fe and Zr-Fe pillared clays for catalytic wet peroxide oxidation. *Chem. Eng. J.*, 118, 29-35.
- Neyens, E. and Baeyens, J., 2003, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater.*, 98, 33-50.
- Oliver, J.M., 1999, Oxidación química para depurar aguas residuales industriales. *Ing. Qca.*, 301, 373-381.
- Oller, I.; Malato, S.; Sánchez-Pérez, J.A.; Maldonado, M.I.; Gernjak, W.; Pérez-Estrada, L.A., 2007, Advanced oxidation process-biological system for wastewater containing a recalcitrant pollutant. *Water Sci. Technol.*, 55, 229-235.
- Paixao, S.M.; Mendonca, E.; Picado, A.; Anselmo, A.M., 1999, Acute toxicity evaluation of olive oil mill wastewaters: a comparative study of three aquatic organisms. *Environ. Toxicol.*, 14, 263-269.
- Papadopoulos, A.E.; Fatta, D.; Loizidou, M., 2007, Development and optimization of dark Fenton oxidation for the treatment of textile wastewaters with high organic load. *J. Hazard. Mater.*, 146, 558-563.
- Paraskeva, P. and Diamadopoulos, E. Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 81, 1475-1485.
- Perdigon-Melon, J.A.; Carbajo, J.B.; Petre, A.L.; Rosal, R.; García-Calvo, E., 2010, Coagulation-Fenton coupled treatment for ecotoxicity reduction in highly polluted industrial wastewater. *J. Hazard. Mater.*, 181, 127-132.
- Peres, J.A.; Beltrán de Heredia, J.; Domínguez, J.R., 2004, Integrated Fenton's reagent: coagulation / flocculation process for the treatment of cork processing wastewaters. *J. Hazard. Mater.*, 107, 115-121.
- Pérez, M.; Torrades, F.; Domenech, X.; Peral, J., 2002b, Removal of organic contaminants in paper pulp effluents by POAs: an economic study. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 77, 525-532.
- Pérez, M.; Torrades, F.; García-Hortal, J.A.; Domènech, X.; Peral, J., 2002a, Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fen-

- ton and photo-Fenton conditions. *Appl. Catal., B*, 36, 63-74.
- Pignatello, J.J.; Dark, D., 1992, and photoassisted iron(III)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 944-951.
- Pignatello, J.J.; Oliveros, E.; MacKay, A., 2006, Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 36, 1-84.
- Poerschmann, J. and Trommler, U., 2009, Pathways of advanced oxidation of phenol by Fenton's reagent. Identification of oxidative coupling intermediates by extractive acetylation. *Journal of Chromatography A*, 1216, 5570-5579.
- Primo, O.; Rueda, A.; Rivero, M.J.; Ortiz, I., 2008, An Integrated Process, Fenton Reaction-Ultrafiltration, for the Treatment of Landfill Leachate: Pilot Plant Operation and Analysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 946-952.
- Renou, S.; Givaudan, J.G.; Poulain, S.; Dirassouyan, F.; Moulin, P., 2008, Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *J. Hazard. Mater.*, 150, 468-493.
- Riggs, W.M. and Bricker, C.E., 1971, Thermal decomposition of iron(III) oxalates. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 33, 1635-1647.
- Rivas, F.J.; Beltrán, F.; Carvalho, F.; Acedo, B.; Gimeno, O., 2004, Stabilized leachates: sequential coagulation-flocculation + chemical oxidation process. *J. Hazard. Mater.*, 116, 95-102.
- Rodrigues, C.S.D.; Madeira, L.M.; Boaventura, R.A.R., 2009, Treatment of textile effluent by chemical (Fenton's Reagent) and biological (sequencing batch reactor) oxidation. *J. Hazard. Mater.*, 172, 1551-1559.
- Rosal, R.; Rodríguez, A.; Perdigon-Melon, J.A.; Petre, A.; García-Calvo, E.; Gómez, M.J.; Aguera, A.; Fernández-Alba, A.R., 2010, Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Research*, 44, 578-588.
- Rothschild, W.G. and Allen, A.O., 1958, The radiolysis of ferrous sulfate solutions. III. Air-free solutions at higher pH. *Radiat. Res.*, 8, 101-110.
- Rush, J.D. and Bielski, B.H.J., 1985, Pulse radiolytic studies of the reaction of perhydroxyl/superoxide O_2^- with iron(II)/iron(III) ions. The reactivity of HO_2/O_2^- with ferric ions and its implication on the occurrence of the Haber-Weiss reaction. *J. Phys. Chem.*, 89, 5062-5066.
- San Sebastián Martínez, N.; Fernández, J.F.; Segura, X.F.; Ferrer, A.S., 2003, Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent. *J. Hazard. Mater.*, 101, 315-322.
- Schrank, S.G.; José, H.J.; Moreira, R.F.P.M.; Schröder, H.F., 2005, Applicability of Fenton and H_2O_2/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters. *Chemosphere*, 60, 644-655.
- Sehested, K.; Bjergbakke, E.; Rasmussen, O.L.; Fricke, H., 1969, Reactions of hydrogen sesquioxide H_2O_3 in the pulse-irradiated $Fe(II)-O_2$ system. *J. Chem. Phys.*, 51, 3159-3166.
- Stuglik, Z. y Zagorski, Z.P., 1981, Pulse radiolysis of neutral iron(II) solutions: oxidation of ferrous ions by hydroxyl radicals. *Radiat. Phys. Chem.*, 17, 229-233.
- Szpyrkowicz, L.; Juzzolino, C.; Kaul, S.N., 2001, A Comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and fenton reagent. *Water Res.*, 35, 2129-2136.
- Talinli, I. and Anderson, G.K., 1992, Interference of hydrogen peroxide on the standard cod test. *Water Res.*, 26, 107-110.
- Tambosi, J.L.; Di Domenico, M.; Schirmer, W.N.; Jose, H.J.; Moreira, R.d.F.P.M., 2006, Treatment of paper and pulp wastewater and removal of odorous compounds by a fenton-like process at the pilot scale. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 81, 1426-1432.
- Tantak, N.P. and Chaudhari, S., 2006, Degradation of azo dyes by sequential Fenton's oxidation and aerobic biological treatment. *J. Hazard. Mater.*, 136, 698-705.
- Torrades, F.; Pérez, M.; Mansilla, H.D.; Peral, J., 2003, Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. *Chemosphere*, 53, 1211-1220.
- Vidal, G.; Nieto, J.; Mansilla, H.D.; Bornhardt, C., 2004, Combined oxidative and biological treatment of separated streams of tannery wastewater. *Water Sci. Technol.*, 49, 287-292.
- Vilar, V.J.P.; Maldonado, M.I.; Oller, I.; Malato, S.; Boaventura, R.A.R., 2009, Solar treatment of cork boiling and bleaching wastewaters in a pilot plant. *Water Res.*, 43, 4050-4062.

- Walling, C., 1975, Fenton's reagent revisited. *Acc. Chem. Res.*, 8, 125-131.
- Zazo, J., 2004, Oxidación de fenol de aguas residuales mediante H_2O_2/Fe^{2+} /Carbón activo. *Tesis doctoral*.
- Zazo, J.A.; Casas, J.A.; Mohedano, A.F.; Gilarranz, M.A.; Rodríguez, J.J., 2005, Chemical Pathway and Kinetics of Phenol Oxidation by Fenton's Reagent. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 9295-9302.
- Zazo, J.A.; Casas, J.A.; Mohedano, A.F.; Rodríguez, J.J., 2009, Semicontinuous Fenton oxidation of phenol in aqueous solution. A kinetic study. *Water Res.*, 43, 4063-4069.
- Zazo, J.A.; Casas, J.A.; Molina, C.B.; Quintanilla, A.; Rodríguez, J.J., 2007, Evolution of ecotoxicity upon Fenton's oxidation of phenol in water. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 7164-7170.

Tratamiento de contaminantes farmacéuticos emergentes mediante procesos foto- y sono-Fenton heterogéneos

R. Molina, F. Martínez, Y. Segura, J.A. Melero y M.I. Pariente

Departamento de Tecnología Química y Ambiental. Universidad Rey Juan Carlos, 28933, Móstoles, Madrid

1. Introducción

1.1. Los procesos foto- y sono-Fenton heterogéneos

El proceso Fenton para la eliminación de contaminantes orgánicos de aguas residuales es una alternativa viable y aplicada ya en algunos sectores industriales. Sin embargo, presenta algunos inconvenientes derivados del empleo de sales de hierro como catalizador para la descomposición del peróxido de hidrógeno a radicales hidroxilo oxidantes. Por un lado, es necesaria una enorme cantidad de estas sales de hierro disueltas, lo que encarece el proceso. Por otro lado, las directivas de la Unión Europea en materia de calidad del agua permiten una concentración de hierro disuelto en los efluentes muy reducida, lo que obliga a introducir tratamientos de eliminación de las sales de hierro después del proceso Fenton. Estos procesos adicionales, normalmente procesos físico-químicos de coagulación-floculación, producen grandes cantidades de fangos metálicos como residuo, que también hay que gestionar adecuadamente. Estos inconvenientes del proceso Fenton convencional han promovido el desarrollo de nuevos sistemas, que permitan minimizar la presencia de especies de hierro disueltas en el medio, sin afectar de forma crítica a la eficacia del proceso. Pueden distinguirse tres grandes conjuntos de alternativas para conseguir este objetivo (Navalon y col., 2010). Por un lado, se plantean alternativas tecnológicas que aceleren la regeneración de especies de hierro (II), principal responsable de la descomposición del peróxido de hidrógeno y la generación de radicales hidroxilo, a partir de hierro (III). Esto

reduciría la cantidad de hierro (II) necesaria en el medio de reacción. Es el caso de la combinación del proceso Fenton con radiación ultravioleta cercana-visible o con ondas acústicas de ultrasonidos de baja frecuencia, en lo que se conoce como procesos foto-Fenton y sono-Fenton. Por otro lado, se ha investigado en el desarrollo de catalizadores sólidos para procesos Fenton, de elevada actividad y estabilidad, que minimizarían la presencia de sales de hierro disueltas en el medio, además de facilitar la recuperación y reutilización del catalizador. Finalmente, la combinación de ambas alternativas en procesos foto-Fenton y sono-Fenton heterogéneos presenta ventajas adicionales al ser sistemas que acelerarían la reacción y minimizarían la presencia del catalizador en el efluente tratado. Se van a repasar a continuación los conceptos más importantes relacionados con los sistemas foto- y sono-Fenton y los catalizadores heterogéneos tipo Fenton más empleados en ambos procesos.

1.2. El proceso foto-Fenton heterogéneo

La combinación del reactivo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) o sistemas Fenton heterogéneos con radiación UV-Visible ha sido ampliamente estudiada para la eliminación de contaminantes orgánicos. La radiación lumínica permite la excitación de las especies de Fe^{3+} hidratadas que se forman durante el proceso Fenton (reacción 1), que por transferencia de un electrón genera un radical hidroxilo adicional, regenerando el ión Fe^{2+} (reacción 2), principal responsable de la descomposición del peróxido de hidrógeno en el reactivo Fenton. La energía para producir esta reacción no es muy eleva-

da, necesitando una radiación lumínica con longitud de onda superior a 360 nm (Nadtochenko et al., 1998).



En este sistema se han empleado diversos tipos de catalizadores sólidos tipo Fenton, debido a que los procesos homogéneos requieren una concentración de sales de hierro en disolución que se encuentra por encima de los límites máximo de vertido (entre 2 y 10 ppm) que marca la normativa de la Unión Europea. Una gran variedad de estos catalizadores tipo Fenton heterogéneos han sido probados en procesos de eliminación de compuestos modelo. Por un lado, destacan como uno de los primeros catalizadores heterogéneos para procesos foto-Fenton las membranas de Nafion con especies Fe^{3+} inmovilizadas (Fernández y col., 1998; Sabhi y. Kiwi, 2001). Este material también se ha utilizado en reactores de lecho fijo, mediante su conformado en extruidos o pellets (Li Puma y Yue, 2000), lo que permite trabajar con corrientes continuas de aguas contaminantes y presenta resultados de degradación comparables a las membranas de Nafion. Sin embargo, el principal problema que plantean los catalizadores basados en Nafion es el elevado coste de los mismos. También se han soportado los cationes de hierro sobre diferentes materiales, como carbones activos (Yuranova y col., 2004; Ramirez y col., 2007), resinas (Liou y col., 2005), alúminas o diferentes zeolitas (Bossmann y col., 2001; Noorjahan y col., 2005). Aunque los problemas más comunes de estos catalizadores han sido la elevada concentración de peróxido de hidrógeno necesaria en las reacciones, y el relativamente reducido efecto catalítico del

sólido empleado como catalizador. Por último, también se han empleado sólidos preparados a partir de partículas de óxidos de hierro (Fe_2O_3) intercaladas en arcillas tanto naturales como artificiales (laponita, bentonita). Este catalizador se ha empleado fundamentalmente para el tratamiento de compuestos modelo (fenol, entre otros), tintes y colorantes en disolución acuosa, aunque el principal problema planteado suele ser la baja reproducibilidad de los materiales preparados (Feng y col., 2003; Iurascu y col., 2009).

1.3. El proceso sono-fenton heterogéneo

El proceso sono-Fenton es la combinación de la sonoquímica producida por las ondas de ultrasonidos con el reactivo Fenton, y requiere una descripción un poco más detallada que el proceso anterior. La sonoquímica es la química inducida por ondas de presión generadas, por ultrasonidos (cavitación acústica) o mediante sistemas hidrodinámicos (cavitación hidrodinámica), en el seno de un medio líquido. La cavitación acústica se basa en la aplicación de ondas sonoras de baja frecuencia en un medio acuoso, que provocan la formación, crecimiento y consecuente colapso de microburbujas o cavidades, en un corto intervalo de tiempo (milisegundos). Este proceso se genera por la formación durante la propagación de la onda acústica de ciclos de compresión y descompresión. Si la presión durante el ciclo de descompresión es demasiado baja, el líquido puede separarse y producir pequeñas burbujas. Estas burbujas están sujetas al estrés inducido por las ondas sonoras, lo que provoca que las burbujas crezcan durante la fase de descompresión y se contraigan o produzcan una

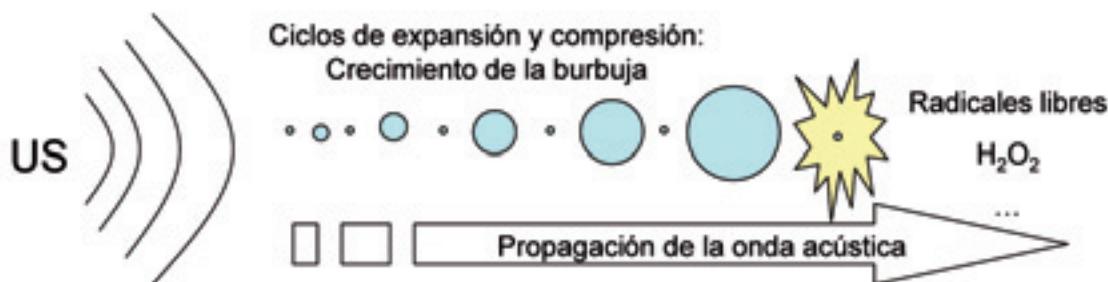


Figura 1. Esquema de la formación de cavidades durante la propagación de la onda acústica en el seno de un líquido.

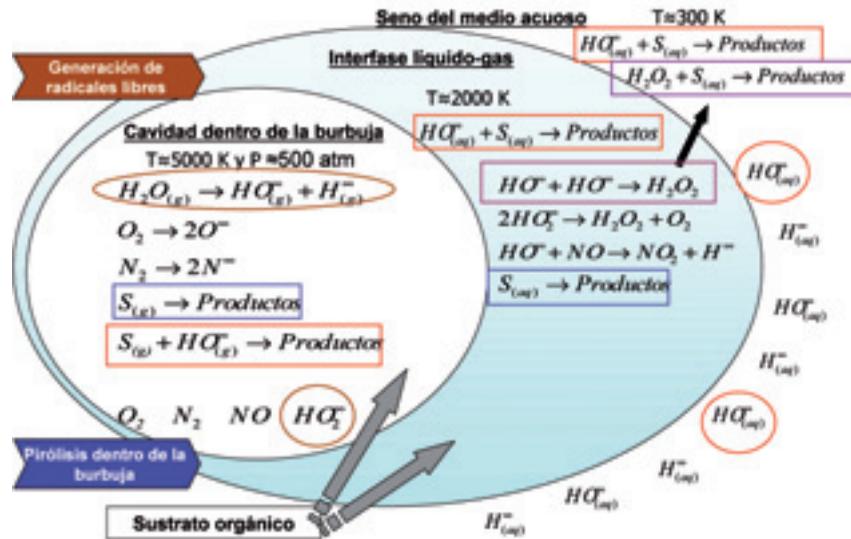


Figura 2. Esquema de los procesos químicos que ocurren en la cavidad en el momento de su implosión: Teoría de los "hot-spots".

implosión en la fase de compresión, tal y como se muestra de forma esquemática en la figura 1. En este proceso, se libera una gran cantidad de energía en millones de puntos localizados en el medio de reacción, favoreciendo el rendimiento de las reacciones químicas que puedan estar ocurriendo. Además, se mejoran los fenómenos de transporte, aumentando la transferencia de masa debido a la turbulencia generada por el flujo de las microcavidades acústicas (Pandit y col., 2001; Gogate y Pandit, 2004).

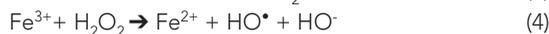
La teoría más generalizada para la explicación del efecto químico de la cavitación en la mayoría de los estudios de sonoquímica medioambiental se relaciona con los denominados "hot spots" o "zonas calientes" (Suslick y col., 1990; Gogate y Pandit, 2004). Dicha teoría considera los puntos de colapso de las cavidades formadas como puntos de microreacción, en donde se generan un gran número de radicales libres a consecuencia de la elevada energía que se desprende. De este modo, la oxidación de los contaminantes mediante un proceso sonoquímico puede describirse mediante dos mecanismos, que transcurren simultáneamente: el *ataque de los radicales libres* formados y la *pirólisis o descomposición térmica del compues-*

to orgánico, debido a la elevada energía desprendida en el momento de la implosión (figura 2). El mecanismo controlante de la degradación depende, en su mayor parte, de la naturaleza del contaminante (carácter hidrófilo o hidrófobo, y volatilidad) y de las condiciones de operación (Gogate y Pandit, 2004). Por ejemplo, en el caso de compuestos hidrófobos y volátiles, su degradación estará controlada principalmente por las reacciones de pirólisis que se producen en el momento de la implosión de las microburbujas, mientras que los compuestos hidrófilos y menos volátiles, tenderán a permanecer en la disolución, por lo que se degradarán preferentemente a través de la oxidación inducida por los radicales oxidantes formados (Pétrier y col., 2007).

En bibliografía aparece el efecto beneficioso de combinar la cavitación acústica con el peróxido de hidrógeno como oxidante, ya que en el sistema puede producirse la descomposición sonolítica del peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo adicionales para el proceso de oxidación de contaminantes orgánicos (Neppolian y col., 2004; Molina y col., 2006). Además, la presencia de ultrasonidos en sistemas catalíticos heterogéneos presenta múltiples ventajas dado que

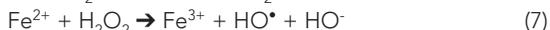
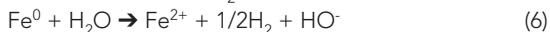
las partículas se convierten en núcleos de cavitación. Este aumento del número de discontinuidades presentes en el líquido ante la presencia de partículas, conduce a una mayor producción de radicales libres. Así mismo, las partículas pueden actuar como barrera para la transmisión de las microburbujas, produciendo la ruptura asimétrica de las éstas en otras de menor tamaño pero en mayor número. Las partículas además, pueden actuar de adsorbente de los contaminantes, que son degradados al producirse el colapso de las microburbujas sobre la superficie de éstas (Keck y col., 2002, Tuziuti y col., 2005). Finalmente, la presencia de ultrasonidos produce también una menor desactivación del catalizador por ensuciamiento debido al grado de turbulencia generado por el impacto de las burbujas de cavitación sobre la superficie del sólido, mientras que se reducen los problemas difusionales en el transporte de reactivos a los centros activos del catalizador (Gogate y Pandit, 2004).

Existen numerosos ejemplos de sistemas sono-Fenton heterogéneos, que combinen reacciones tipo Fenton con la presencia de ultrasonidos, para el tratamiento de contaminantes modelo. Diferentes óxidos de hierro como la goetita o la hematita han sido utilizados para el tratamiento de contaminantes como el ácido p-clorobenzoico (Neppolian y col., 2004) y el tratamiento de efluentes de industrias textiles contaminados con diferentes tintes (Muruganandham y col., 2007). Sin embargo, parte de la actividad se basa en la capacidad de los ultrasonidos para disolver parcialmente el óxido de hierro en hidróxidos solubles (Fe^{3+}) que proporcionen iones Fe^{2+} , principales responsables de la descomposición del peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo (reacciones 3 y 4).



Por otro lado, la inmovilización de hierro en diferentes soportes también ha sido propuesta para el proceso sono-Fenton, destacando los estudios realizados con arcillas pilareadas (Al-Fe, FAZA) de elevada actividad y estabilidad (Nikolopoulos y col., 2006). Por otro lado, una variante muy interesante del proceso sono-Fenton es la combinación de la cavitación acústica con el proceso Fenton Avanzado (Namkung y col., 2008), en

el que se emplea Fe^0 en medio ácido para promover su oxidación a Fe^{2+} , clave del proceso Fenton como se ha mencionado anteriormente (reacciones 5 a 8).



La presencia de ultrasonidos limpia la superficie del hierro metálico de óxidos, dejando libre más superficie de Fe^0 disponible para la reacción (Hardcastle y col., 2000). Este proceso se ha empleado para el tratamiento de fenol y clorofenol, así como diferentes tintes (Namkung y col., 2008; Liang y col., 2007; Zhang y col., 2009).

1.4. Catalizador de hierro soportado sobre sílice mesoporosa para procesos foto- y sono-Fenton

El Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos propuso en el 2002 un nuevo catalizador para sistemas tipo Fenton heterogéneos, preparado a partir de la incorporación de óxidos de hierro sobre un material de sílice tipo SBA-15, con un

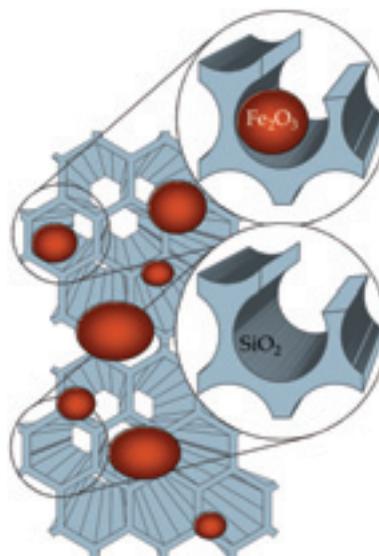


Figura 3. Esquema de la estructura del catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$.

contenido en hierro de hasta aproximadamente un 19% en peso. Este catalizador heterogéneo tipo Fenton está compuesto por diferentes óxidos de hierro, fundamentalmente hematita, soportados en un material de sílice mesoporosa tipo SBA-15 (Lazar y col., 2004). El tamaño medio de partícula es de 14 micras, con una superficie específica de 495 m²/g y una distribución de tamaño de poro estrecha y centrada en 7 nm. En la figura 3 se muestra un esquema de la estructura del material. Este catalizador ha sido eficaz en el tratamiento de compuestos aromáticos modelo tanto en procesos foto-Fenton como en procesos sono-Fenton. (Martínez y col., 2005; Molina y col., 2006; Bremner y col., 2009; Segura y col., 2009), obteniendo elevados grados de mineralización del contaminante y de aprovechamiento del peróxido de hidrógeno, en diversas condiciones de pH y con una elevada estabilidad de las especies de hierro soportadas a la lixiviación en el medio de reacción.

1.5. Degradación de contaminantes emergentes mediante procesos foto- y sono-fenton heterogéneos

Recientemente, se han detectado una gran variedad de derivados orgánicos procedentes de fármacos en los efluentes de salida de las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR). Entre estas sustancias se encuentran estimulantes (nicotina, cafeína), antiinflamatorios (ibuprofeno), antiulcerosos (omeoprazol), antidepresivos (prozac), etc. Aparecen en una concentración muy baja del orden de mg/L a ng/L, por lo que los métodos convencionales no son capaces de eliminar este tipo de compuestos emergentes. Se ha demostrado que los procesos de oxidación avanzada (AOP's), resultan una alternativa para la degradación de estos contaminantes hacia compuestos más biodegradables o incluso hacia su mineralización total.

A principios de 2009, Klavarioti y col. publicaron una recopilación de los diferentes trabajos dedicados a la eliminación de fármacos mediante procesos de oxidación avanzada, y alrededor del 10% correspondían a procesos foto-Fenton homogéneos, mientras que el 4% correspondía a procesos de sonólisis por cavitación acústica (Klavarioti et al., 2009). En estos trabajos,

se ha comprobado la gran influencia de la matriz en la que se encuentren los contaminantes a degradar (Sánchez-Prado et al., 2008) y el incremento de la biodegradabilidad de los productos intermedios (Kajitvichyanukuly y col., 2006). Sin embargo, la combinación de ultrasonidos con un tratamiento Fenton, no ha sido aún evaluada.

Más recientemente, han aparecido trabajos relacionados con procesos foto-Fenton heterogéneos para la eliminación de fármacos en agua pura, utilizando como catalizador diferentes especies de hierro soportadas en resinas o materiales poliméricos (Yaping y col., 2010, González-Bahamón y col., 2010). A continuación en la tabla 1 se recoge una revisión general de todos estos trabajos, exceptuando aquellos relacionados con la radiación solar (procesos foto-Fenton solares) que se comentarán por separado en otro capítulo.

Entre los trabajos relacionados con el tratamiento foto-Fenton heterogéneo de fármacos, el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos, junto con los grupos de los Departamentos de Biología y Geología y de Salud Pública, Medicina Preventiva, Microbiología e Inmunología de la misma Universidad, han publicado un estudio relacionado con la presencia y eliminación de fármacos en diferentes ríos de la Comunidad de Madrid (Rodríguez-Gil y col., 2010). Como resultado de este trabajo, se ha podido comprobar la eficacia del sistema foto-Fenton heterogéneo con el catalizador Fe₂O₃/SBA-15 para la eliminación de fármacos de aguas fluviales donde se han detectados estos contaminantes en niveles de concentración de trazas. Además de la eliminación de fármacos, se ha estudiado el efecto que tiene el proceso sobre la toxicidad aguda mediante bioensayos con esporas de helechos.

2. Equipos

2.1. Instalación experimental para el sistema sono-fenton

El Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos cuenta con 3 sonicadores de

Tabla 1. Revisión de trabajos relacionados con el tratamiento de fármacos mediante procesos sono-químicos y procesos foto-Fenton en los últimos 5 años (no incluye procesos basados en luz solar)

Referencia	Fármaco / Catalizador	Matriz	Resultados obtenidos
FOTO-FENTON HOMOGÉNEO			
Kajitvichyanukul y col., 2006	Aguas residuales de hospitales (laboratorios y análisis)	Aguas residuales reales	Incremento de la biodegradabilidad y disminución de la ecotoxicidad
Shemer 2006	Metronidazol (1 mg/L)	Agua desionizada	Elevada degradación con respecto a Fenton y col., convencional. Cinética de segundo orden
González y col., 2007	Sulfametoxazol (200 mg/L)	Agua destilada	Aumento de la biodegradabilidad. Los metabolitos no presentan ecotoxicidad después de tratamiento
Durán y col., 2010	Acetaminofeno (10 mg/L)	Efluente de depuradora sintético	En condiciones óptimas se llega a mineralizar el 71% del COT. Gran influencia de la matriz acuosa.
FOTO-FENTON HETEROGENEO			
Yaping y col., 2010	17 β -estradiol (275 μ g/L) β FeOOH en resina (5 g/L)	Agua ultra pura	Eliminación del compuesto en un amplio rango de pH, sin formación de productos intermedios con actividad estrógena.
González-Bahamón y col., 2010	Resorcinol (91 mM) / hierro soportado en películas poliméricas de polietileno, prolipropileno, poliestireno y polimetilmetacrilato	Agua desionizada	Eliminación completa y 50% de mineralización. Bajo grado de lixiviación (inferior a 1 mg/L)
Rodríguez-Gil y col., 2010	56 fármacos de diferente naturaleza en concentración natural (ng/L- μ g/L) Fe ₂ O ₃ /SBA-15 (0,6 g/L)	Aguas de río	Mineralización de COT del 70%, eliminación completa de fármacos, a excepción de la nicotina, cafeína y el ácido salicílico. Disminución de la toxicidad aguda y crónica a esporas.
ULTRASONIDOS SIN CATALIZADOR (CAVITACION ACÚSTICA)			
Emery y col., 2005	Óxido de Trifenilfosfamina (10-350 mg/L)	Agua desionizada	La conversión de COT está muy influenciada por la T ^a (menor a mayor temperatura). Los productos intermedios presentan mayor toxicidad que el compuesto inicial.
Hartmann 2008	Diclofenaco (50-100 mg/L)	Agua destilada	90% de degradación después de 1 h de y col., tratamiento.
Sánchez-Prado y col., 2008	Triclosan (5 mg/L)	Agua desionizada, de mar y efluentes de EDAR	Eliminación completa tras 2 h de tratamiento. Gran influencia de la matriz acuosa en la velocidad de degradación.
Méndez-Arriaga y col., 2008	Ibuprofeno (2-21 mg/L)	Agua ultrapura	Eliminación del 98% en 30 min. Eficacia especialmente elevada a pH ácido.
Naddeo y col., 2009	Diclofenaco, amoxicilina, carbamazepina (2,5-10 mg/L)	Efluente de EDAR	Eliminación de hasta el 60% de fármacos. Disminución de la toxicidad e incremento de la biodegradabilidad.
Quesada-Peñate y col., 2009	Levodopa y paracetamol (25-150 mg/L)	Agua ultrapura	Degradaciones del 90% a altas frecuencias de sonicación (860 kHz). Gran influencia de la concentración inicial de H ₂ O ₂ , si este se emplea como oxidante adicional.

la casa Misonix (2 de ellos modelo 3000 y otro modelo 4000) de 20 kHz de frecuencia, potencia variable mediante control de la amplitud de la onda acústica y capaz de emitir de forma constante o en pulsos programados. En concreto, la aplicación de ultrasonidos en los tratamientos sono-Fenton de fármacos se llevó a cabo con un equipo Sonicator 3000 de 20 kHz, equipado con una sonda con punta de titanio de 1,3 cm de diámetro. El modo de operación que normalmente se emplea es por pulsos de 4 segundos de encendido y 2 segundos de apagado, para reducir el calentamiento del medio y así facilitar el control de la temperatura a 22°C. La potencia suministrada al medio acuoso, determinada mediante calorimetría, es de 0,13 W/mL. En la figura 4 se muestra una representación esquemática de la instalación experimental utilizada para los ensayos sono-Fenton.

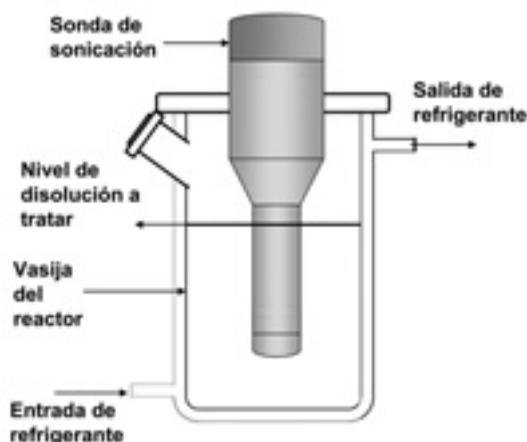


Figura 4. Esquema de la instalación experimental utilizada para los ensayos sono-Fenton.

2.2. Instalaciones experimentales para el sistema foto-fenton

La instalación utilizada para los tratamientos foto-Fenton heterogéneos se muestra en la figura 5. La radiación UV-Vis se suministra mediante una lámpara de luz de media presión de mercurio de 150 W, modelo TQ-150 de la casa Heraeus, sumergida en el medio de reacción. La lámpara se encuentra rodeada por una camisa de cuarzo por la que circula una disolución de sulfato de cobre, que actúa de refrigerante y filtro de longitudes de onda inferiores a 313 nm. La temperatura de reacción no se controló durante el proceso.

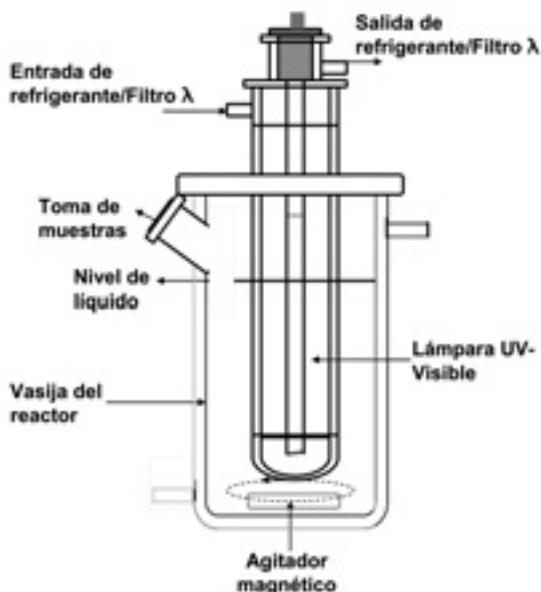


Figura 5. Esquema de la instalación experimental para los ensayos foto-Fenton con catalizador en polvo.

La utilización de catalizadores heterogéneos solventa la necesidad de eliminar los iones de hierro del agua tratada, y la consecuente generación de lodos metálicos en los procesos de coagulación-floculación que suelen emplearse para este fin. Sin embargo, la recuperación del propio catalizador sólido del efluente obligaría a introducir otras etapas físicas posteriores de sedimentación, filtración, etc. Por este motivo, dentro del marco del proyecto Consolider, el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental ha trabajado en la preparación de foto-reactores de pared en los que el catalizador sólido se ha impregnado o soportado en la propia pared del reactor. Se ha utilizado un método

descrito en bibliografía para impregnar TiO_2 en la pared de un foto-reactor tubular anular de vidrio (van Grieken y col., 2009), empleando en esta caso partículas de goetita, hematita y el propio catalizador de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SBA-15}$. La lámpara, de idénticas características a las descritas anteriormente, se sitúa en el centro del

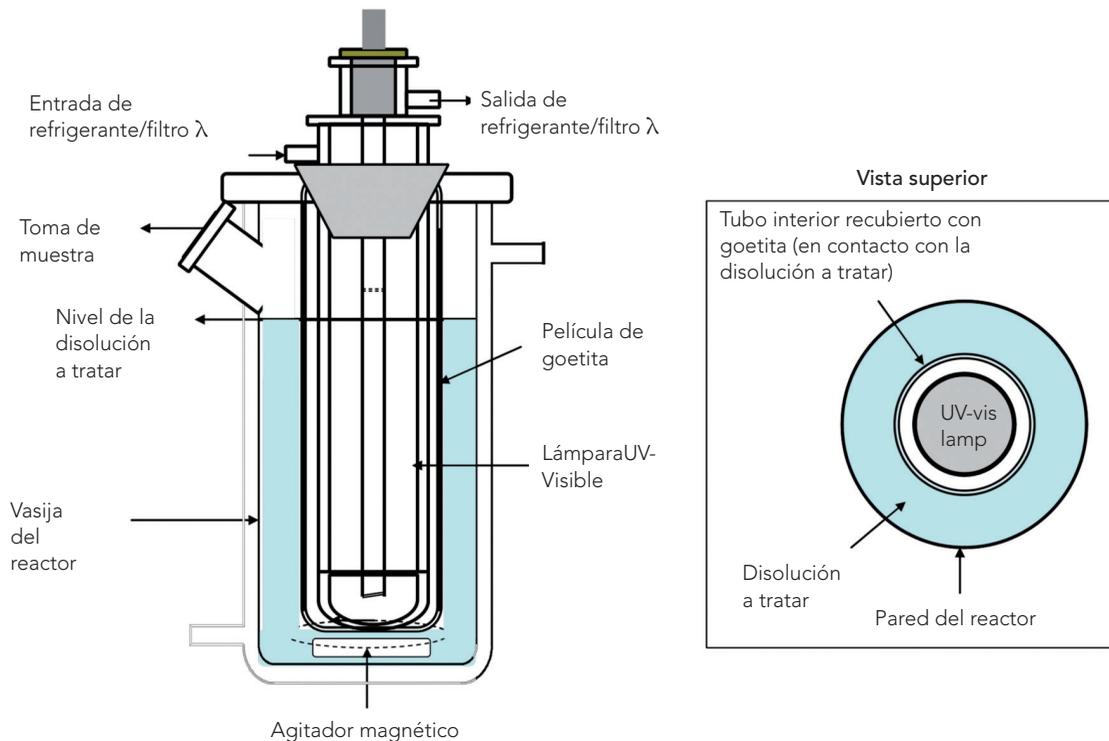


Figura 6. Foto-reactor anular con catalizador inmovilizado sobre la pared del reactor.

eje coaxial del foto-reactor anular de tubos concéntricos. La figura 6 muestra un esquema del foto-reactor anular empleado para los ensayos foto-Fenton en discontinuo, empleando el catalizador heterogéneo inmovilizado sobre la pared del reactor.

3. Resultados de procesos foto- y sono-Fenton heterogéneos para la eliminación de fármacos dentro del marco del proyecto consolidar

3.1. Tratamientos foto y sono-Fenton con catalizador en polvo

En esta sección se describen los resultados más relevantes obtenidos del tratamiento de un efluente de una Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) en la eliminación de fármacos. La caracterización del efluente tomado a la salida del tratamiento

biológico de la EDAR se muestra en la tabla 2. Se detectaron hasta 56 fármacos formando parte de la composición del efluente. Estos fármacos, de diferente naturaleza (antipiréticos, β-bloqueantes, analgésicos, antiinflamatorios, antibióticos, etc) se encuentran en concentración variada desde ng/L a mg/L.

De todos los fármacos detectados, se seleccionaron 5 de ellos representativos de diferentes familias para el estudio de la eficacia de la degradación de los procesos foto- y sono-Fenton heterogéneos con el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$. La tabla 3 muestra la estructura molecular de cada uno de estos compuestos según su naturaleza.

Para evaluar la eficacia de los procesos tipo Fenton heterogéneos en la eliminación de estos fármacos se llevó a cabo el tratamiento de diversas aguas problema preparadas en el laboratorio mediante la disolución de los 5 fármacos en concentración de 10 mg/L cada uno,

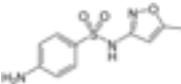
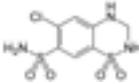
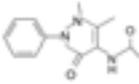
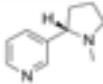
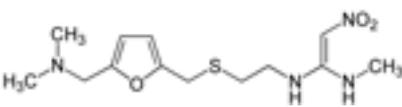
Tabla 2. Caracterización del efluente de salida de la EDAR

Propiedades físico-químicas		
COT (mg/L)		24
DQO (mg O ₂ /L)		52
Temperatura (°C)		22
Fármacos mayoritarios detectados (ng/L)		
Antipiréticos	4-AAA	11200
	4-FAA	2845
Analgésicos y antiinflamatorios	Diclofenaco	1283
	Codeína	830
	Ketoprofeno	694
β-bloqueantes	Ácido fenofibrico	13802
	Atenolol	1721
Anticonvulsiantes	Carbamazepina	195
Reguladores lípidos	Gemfibrozil	13045
Diuréticos	Hidroclorotiazida	3776
Antibióticos	Sulfametoxazol	302
	Cefotaxime	406
Estimulantes	Nicotina	376
Antiácidos	Ranitidina	1494

tanto en agua desionizada como en muestras reales del efluente del tratamiento biológico de la depuradora. Esta concentración, aunque superior a la real del efluente de la EDAR, permite una evaluación de la eficacia de los tratamientos más sencilla tanto en la preparación de las aguas problema como en los métodos de análisis empleados. Por otro lado, la comparación de los resultados obtenidos en el caso de disoluciones en agua desionizada o en el propio efluente de la depuradora, permite evaluar la influencia de la matriz acuosa en la eficacia de ambos tratamientos. Finalmente, el efluente real de la depuradora se trató con ambos procesos, estudiando la eficacia de los mismos en la eliminación todos los fármacos detectados.

En ambos tratamientos, sono- y foto-Fenton heterogéneos con Fe₂O₃/SBA-15, se utilizó una concentración de 0,6 g/L de catalizador en 400 mL de agua desionizada o real. También se realizó un ajuste inicial de pH hasta pH 3 utilizando H₂SO₄ 0,1 M. La cantidad de peróxido de hidrógeno añadida fue ajustada en función de la carga orgánica inicial del agua a tratar en cada caso, estando en un rango de concentraciones de 50 a 200 mg/L, que corresponden aproximadamente a un 25% y un 100% de la cantidad

Tabla 3. Estructura molecular y aplicación de los fármacos seleccionados

Fármaco	Estructura molecular	Peso molecular (g·mol ⁻¹)	Acción
Sulfametoxazol		253.3	Antibiótico
Hidroclorotiazida		297.7	Diurético
4-AAA		245.3	Antipirético
Nicotina		162.2	Estimulante
Ranitidina clorhidrato		350.9	Antiácido

estequiométrica necesaria para la mineralización completa del carbono orgánico total inicial (COT) según la reacción 9.



Durante el tratamiento, se analizó la concentración de fármacos mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con un detector de diodo de array, el contenido en carbono orgánico total mediante analizador de combustión catalítica Shimadzu V y el peróxido de hidrógeno remanente mediante valoración iodométrica, previa filtración de la muestra con un filtro de celulosa de 0,22 μ m. Los resultados más relevantes se resumen a continuación.

3.1.1. Estudio de la degradación de fármacos en disoluciones de agua desionizada en el rango de mg/L

En este apartado, se evalúa la eficacia del proceso catalítico sono y foto-Fenton respecto a sistemas no catalíticos de ultrasonidos o de radiación UV-Visible. En la tabla 4 se recogen los resultados de eliminación de fármacos en los procesos de fotolisis y sonolisis, irradiación en presencia de peróxido de hidrógeno (200 mg/L) y procesos foto y sono-Fenton con 200 mg/L de peróxido de hidrógeno.

La utilización de ultrasonidos presenta una elevada eficacia en la eliminación de los fármacos, excepto la nicotina. La presencia de peróxido de hidrógeno apenas influye en la degradación. Sin embargo, el proceso sono-Fenton presenta mayor eficacia de degradación que la sonolisis, alcanzándose porcentajes de eliminación entre el 80 y el 98%. La única excepción es la nicotina, que parece ser el compuesto más refractario al tratamiento, alcanzándose tan solo un 20% de eliminación trascurridas 6 horas.

La eliminación de fármacos mediante fotolisis es prácticamente nula salvo para la ranitidina y el hidroclorotiazida. La adición de peróxido de hidrógeno incrementa el grado de eliminación del proceso y el proceso foto-Fenton heterogéneo consigue eliminar entre un 80% y un 98% de los fármacos en tres horas, siendo la eliminación

prácticamente total trascurridas 6 horas de tratamiento. Así mismo, las velocidades iniciales de degradación son más rápidas para el sistema foto-Fenton, y el grado de eliminación es muy superior tanto en la primera hora como en la tercera hora de tratamiento.

3.1.2. Estudio de la degradación de fármacos en muestras reales de edar en el rango de mg/L

Una vez comprobada la eficacia de los sistemas para la eliminación de fármacos, comparados con sonolisis, fotolisis o ambos en presencia de peróxido de hidrógeno, se llevó a cabo un estudio de la influencia de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno en los procesos foto y sono-Fenton. En este caso, las disoluciones de fármacos de 10 mg/L se prepararon con el agua procedente del efluente de salida de la EDAR. Al mismo tiempo que se evaluó la influencia de la concentración inicial de oxidante, este estudio también permitió evaluar la influencia de las características de la matriz acuosa en la eficacia de ambos procesos. Los resultados de degradación de fármacos para los procesos foto- y sono-Fenton se muestran en las tablas 5 y 6, respectivamente.

Como puede verse en la tabla 5, la concentración inicial de peróxido de hidrógeno tiene un efecto muy importante en el sistema foto-Fenton, de manera que, al aumentar la misma, se incrementa la cinética del proceso, alcanzando mayores degradaciones a menores tiempos de tratamiento. Sin embargo, el aumento de la concentración inicial de oxidante en el tratamiento sono-Fenton no permite aumentar la actividad significativamente. Esto está relacionado con el escaso consumo de oxidante que se produce durante el proceso al aumentar la cantidad del mismo en el medio de reacción. Es decir, el aprovechamiento del oxidante es mucho menor que en el caso del sistema foto-Fenton (figura 7).

El consumo de oxidante es crítico a la hora de plantear una posible aplicación de estos procesos como tratamiento de efluentes de depuradora para la eliminación de fármacos, puesto que un consumo bajo del mismo en el proceso, o lo que es lo mismo la presencia de una concentración relativamente elevada de peróxido en el efluente tratado, puede causar proble-

Tabla 4. Porcentaje de degradación de fármacos en disoluciones de agua desionizada (Intervalo de confianza de $\pm 2\%$)

t _{Tratamiento}	Ranitidina	4-AAA	Hidroclorotiazida	Sulfametoxazol	Nicotina
FOTOLISIS: UV-Visible					
1 h	<2	7	<2	<2	<2
3 h	18	8	20	<2	9
6 h	47	12	52	3	8
FOTOLISIS CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO: UV-Vis / H₂O₂					
1 h	20	<2	<2	2	<2
3 h	43	7	23	10	<2
6 h	77	44	73	53	36
FOTO-FENTON: Fe₂O₃/SBA-15 / UV-Vis / H₂O₂					
1 h	51	46	24	42	<2
3 h	84	>98	>98	>98	83
6 h	>98	>98	>98	>98	>98
SONOLISIS: US, 20 kHz					
1 h	17	6	<2	8	8
3 h	55	21	3	30	9
6 h	94	43	45	61	16
SONOLISIS CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO: US / H₂O₂					
1 h	21	11	7	14	5
3 h	58	29	19	33	6
6 h	92	33	21	42	18
SONO-FENTON: Fe₂O₃/SBA-15 / US / H₂O₂					
1 h	27	<2	<2	<2	3
3 h	79	54	53	63	3
6 h	83	94	94	97	21

mas posteriores en el receptor natural de la corriente. Desde este punto de vista, el proceso foto-Fenton sería mucho más adecuado que el sono-Fenton para esta aplicación, siendo este último una alternativa válida, empleando solamente ultrasonidos o bajas concentraciones de oxidante, para producir una eliminación parcial de los fármacos.

3.1.3. Estudio degradación de fármacos en muestras reales de edar en el rango natural de concentraciones

Una vez estudiados ambos procesos para la degradación de los fármacos seleccionados en niveles de concentración de mg/L, con agua desionizada y el propio

Tabla 5. Porcentaje de degradación en el tratamiento foto-Fenton del efluente de EDAR dopado con 10 mg/L de fármacos

$[H_2O_2]_{2\text{inicial}}$	Ranitidina	4-AAA	Hidroclorotiazida	Sulfametoxazol	Nicotina
1 h de reacción					
0 mg/L	28	15	9	6	<2
50 mg/L	49	26	10	23	6
200 mg/L	51	44	17	38	4
3 h de reacción					
0 mg/L	41	7	10	7	4
50 mg/L	96	62	65	70	9
200 mg/L	68	78	81	89	16
6 h de reacción					
0 mg/L	63	12	27	25	21
50 mg/L	>98	92	97	98	35
200 mg/L	>98	>98	>98	>98	>98

Tabla 6. Porcentaje de degradación en el tratamiento sono-Fenton del efluente de EDAR dopado con 10 mg/L de fármacos

$[H_2O_2]_{2\text{inicial}}$	Ranitidina	4-AAA	Hidroclorotiazida	Sulfametoxazol	Nicotina
1 h de reacción					
0 mg/L	34	6	2	16	15
50 mg/L	19	3	0	3.5	5
200 mg/L	<2	<2	<2	<2	<2
3 h de reacción					
0 mg/L	73	22	16	49	6
50 mg/L	77	18	14	27	<2
200 mg/L	60	28	30	43	2
6 h de reacción					
0 mg/L	87	32	26	66	6
50 mg/L	72	67	80	91	7
200 mg/L	68	73	73	85	12

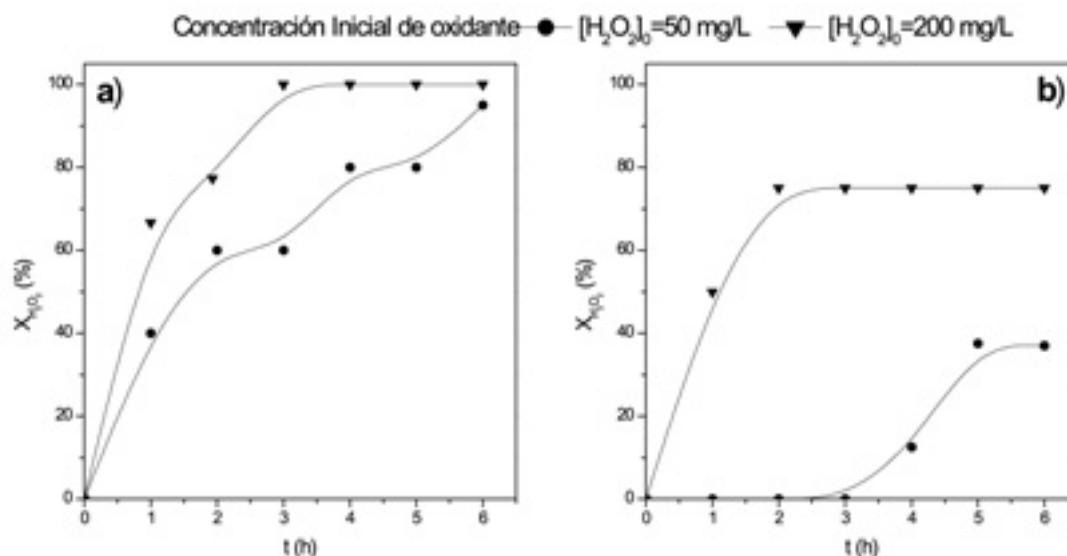


Figura 7. Consumo de peróxido de hidrógeno en los tratamientos a) foto-Fenton y b) sono-Fenton del efluente de EDAR dopado con 10 mg/L.

Tabla 7. Características principales del efluente de la EDAR antes y después de los tratamientos tipo Fenton heterogéneos

Propiedades físico-químicas	Efluente de EDAR	Después del tratamiento foto-Fenton	Después del tratamiento sono-Fenton
COT (mg/L)	24	6	11
H ₂ O ₂ residual(mg/L)	—	10	100
Temperatura (°C)	22	30	22
Fármacos mayoritarios (ng/L)			
Antipiréticos	4-AAA	11200	<49.9
	4-FAA	2845	<16.8
Analgésicos y antiinflamatorios	Diclofenaco	1283	<0.6
	Codeína	830	<5.1
	Ketoprofeno	694	<52.7
β-bloqueantes	Ácido fenofibríco	13802	<3.8
	Atenolol	1721	<3.0
Anticonvulsiantes	Carbamazepina	195	<0.6
Reguladores lípidos	Gemfibrozil	13045	<0.1
Diuréticos	Hidroclorotiazida	3776	<1.3
Antibióticos	Sulfametoxazol	302	<7.6
	Cefotaxime	406	<28.4
Estimulantes	Nicotina	376	<36.0
Antiácidos	Ranitidina	1494	<76.0

efluente de la EDAR, el siguiente paso fue el tratamiento de dicho efluente de la depuradora directamente. Como ya se ha mencionado, un análisis minucioso de la composición de dicho efluente reveló la presencia de hasta 56 fármacos de diferente naturaleza en concentración variada desde ng/L a mg/L. Para el tratamiento del efluente, se utilizó una concentración inicial de peróxido de hidrógeno de 135 mg/L, que corresponden a la cantidad teórica para mineralizar todo el carbono orgánico presente en el agua a CO_2 y agua, según la reacción 9. La concentración de fármacos antes y después de los tratamientos se analizó mediante cromatografía líquida seguida de espectrometría de masas y los análisis se realizaron en el Departamento de Química Analítica de la Universidad de Almería. Las principales características del efluente, una vez tratado mediante los sistemas foto-Fenton y sono-Fenton heterogéneos, se muestran en la tabla 7.

Ambos tratamientos presentan una elevada eficacia en la eliminación de fármacos, consiguiéndose una eliminación de todos ellos tras 6 horas de reacción. El sistema foto-Fenton permite obtener una mineralización de COT de un 74%, pasando de 24 a 6 mg/L, con un consumo casi total del peróxido de hidrógeno empleado. Este resultado demuestra que el tratamiento del efluente mediante el proceso foto-Fenton heterogéneo propuesto no solo elimina los fármacos presentes (que contribuyen parcialmente al contenido orgánico del agua), si no que es capaz de oxidar otro tipo de materia orgánica presente en la muestra. En comparación, el tratamiento sono-Fenton permite una eliminación completa de fármacos, pero con un grado de mineralización de COT a dióxido de carbono y agua, menor, entorno al 50%, y lo que es más importante, un consumo del peróxido de hidrógeno inicial de tan solo el 23%.

3.2. Tratamiento foto-fenton con catalizador en polvo inmovilizado en forma de película en fotoreactor

Este estudio se realizó con disoluciones de 10 mg/L de cada uno de los fármacos seleccionados en agua desionizada. El volumen de reacción fue de 400 mL, mientras que el tubo interior del reactor contiene una can-

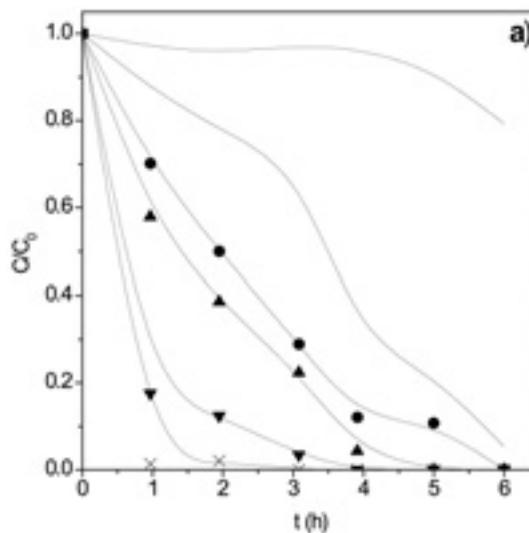


Figura 8. Degradación de fármacos en el reactor anular con goetita inmovilizada (■ Ranitidina, ● 4-AAA, ▲ Hidroclorotiazida, ▼ Sulfametoxazol, o Nicotina, x Diclofenaco), $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} = 100 \text{ mg/L}$.

cantidad de goetita inmovilizada de 17,4 mg, formando una fina película uniforme en su superficie. En la figura 8 se muestran los resultados de degradación obtenidos. La concentración inicial de peróxido de hidrógeno fue de 100 mg/L y el pH del medio se modificó con ácido sulfúrico hasta alcanzar un pH de 3.

Al finalizar el tratamiento, se consigue una eliminación prácticamente completa de todos los fármacos a excepción de la nicotina, que es el compuesto más refractario al tratamiento de los estudiados. Cabe destacar, que estos resultados corresponden a una cantidad de catalizador de 17,4 mg, lo que representaría una concentración de 0,044 g/L, en caso de ser un catalizador en polvo suspendido en el medio de reacción. En un experimento de prueba realizado en el mismo sistema, pero sustituyendo el catalizador inmovilizado por goetita en polvo, se obtuvieron resultados muy similares a los presentados en a figura 8, demostrando que el proceso de inmovilización no afecta significativamente a la actividad del catalizador. Finalmente, tras la reacción, el tubo impregnado se recupera íntegramente, pudiendo ser reutilizado de forma sencilla en tratamientos posteriores.

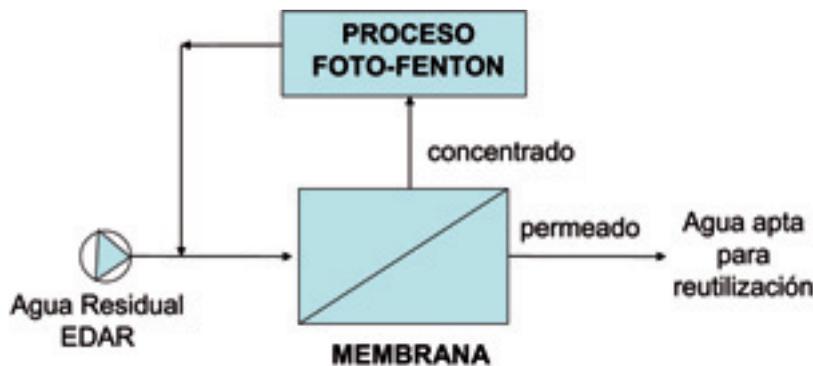


Figura 9. Esquema del proceso integrado de tratamiento de efluentes de EDAR con membranas y foto-Fenton heterogéneo.

3.3. Sistema acoplado de tratamiento de fármacos mediante reconcentración con membranas y eliminación con proceso foto-Fenton

Los procesos foto-Fenton heterogéneos con $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ han mostrado habitualmente una elevada eficacia para el tratamiento de contaminantes modelo o aguas residuales diluidas hasta concentraciones de aproximadamente 1.000 mg/L. Por otra parte, las membranas de ultra- y nanofiltración pueden ser unas excelentes candidatas para la separación selectiva de los contaminantes farmacéuticos, proporcionando una corriente rechazo reconcentrada en dichos contaminantes. Estos datos hacen pensar en la posibilidad de sistemas acoplados de reconcentración y posterior oxidación para el tratamiento de efluentes que contienen estos contaminantes emergentes (figura 9). Por este motivo, se ha probado un tratamiento acoplado de separación con membranas y posterior degradación con un proceso foto-Fenton heterogéneo de una disolución acuosa que contiene cinco compuestos farmacéuticos con una concentración de 5 mg/L cada uno.

En la primera etapa del tratamiento, utilizando una membrana de nanofiltración, se obtuvo una corriente de permeado con niveles de concentración de fármacos por debajo de 0,5 mg/L, límite de cuantificación del equipo de análisis, y una corriente de rechazo con concentraciones de hasta 22,5 mg/L (figura 10).

El tratamiento posterior de dicha corriente de rechazo con un proceso foto-Fenton heterogéneo permitió

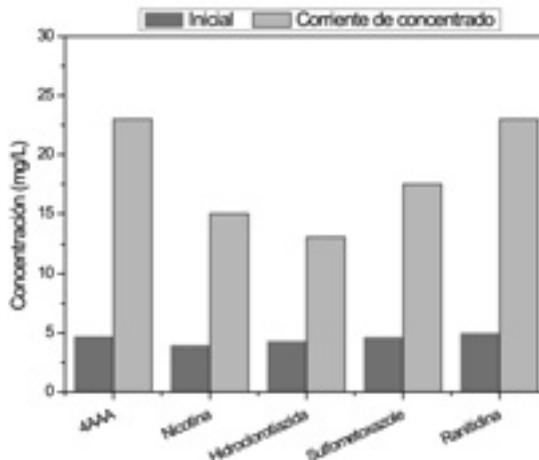


Figura 10. Concentración de los fármacos en la corriente de alimento y en la de rechazo (o concentrado).

alcanzar la eliminación completa de los fármacos estudiados hasta concentraciones por debajo de 0,5 mg/L, a excepción de la nicotina que alcanzó un máximo de degradación del 80%.

4. Conclusiones

Del estudio realizado se ha demostrado que el proceso foto-Fenton heterogéneo con un catalizador de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ es capaz de eliminar contaminantes farmacéuticos emergentes en un amplio rango de concentraciones con una destacada velocidad de degra-

dación, siendo necesaria una cantidad relativamente pequeña de oxidante. Todo esto indica que el proceso foto-Fenton heterogéneo puede ser una alternativa no solo viable como tratamiento terciario para el tratamiento de aguas residuales de una EDAR, sino también como tratamiento de aguas residuales de origen no urbano que presenten altos contenidos en fármacos, como aguas residuales de hospitales o incluso efluentes procedentes de industrias farmacéuticas. En cuanto al proceso sono-Fenton con el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$, su actividad ha resultado inferior a la obtenida con el proceso foto-Fenton, aunque de los resultados obtenidos se puede destacar una elevada tasa de eliminación de los fármacos seleccionados simplemente con ultrasonidos, lo cual abre esta posibilidad como otra interesante alternativa que no requeriría de oxidante adicional ni catalizadores específicos.

5. Abreviaturas

AOP's	Procesos de oxidación avanzada
COT	Carbono Orgánico Total (mg/L)
DQO	Demanda Química de Oxígeno (mg/L)
EDAR	Estación depuradora de aguas residuales

6. Bibliografía

- Bossmann S. H., Oliveros E., Kantor M., Göppent A., Lei L., Ye P. L. y Braun A. M., 2001, Degradation of polyvinyl alcohol (PVA) by homogeneous and heterogeneous photocatalysis applied to the photochemically enhanced Fenton reaction, *Water Science and Technology*, 44, 257-262.
- Bremner D. H., Molina R., Martínez F., Melero J. A. y Segura Y., 2009, Degradation of phenolic aqueous solutions by high frequency sono-Fenton systems ($\text{US-Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15-H}_2\text{O}_2$), *Applied Catalysis B: Environmental*, 90, 380-388.
- Durán A., Monteagudo J.M., Carnicer, A., Ruiz-Murillo M., 2010, Photo-Fenton mineralization of synthetic municipal wastewater effluent containing acetaminophen in a pilot plant, *Desalination*, in press.
- Emery R. J., Papadaki M., Freitas dos Santos L. M., Mantzavinos D., 2005, Extent of sonochemical degradation and change of toxicity of a pharmaceutical precursor (triphenylphosphine oxide) in water as a function of treatment conditions, *Environmental International*, 31, 2, 207-211.
- Feng H. E., Xue-you S. y Le-Cheng L., 2003, Photochemically enhanced degradation of phenol using heterogeneous Fenton-type catalysts, *Journal of Environmental Sciences*, 15, 351-355.
- Fernández J., Bandara J., López A., Albers P, y Kiwi J., 1998, Efficient photo-assited Fenton catalysis mediated by Fe ions on Nafion membranes active in the abatement of non-biodegradable azo-dye, *Chemical Communications*, 14, 1493-1494.
- Gogate P.R. y Pandit A. B., 2004, A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods, *Advances in Environmental Research*, 8, 553-597.
- González O., Sans C., Esplugas S., 2007, Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton: toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates, *J. of hazardous materials*, 146, 3, 459-464.
- González-Bahamón L., Mazille F., Benítez L., Pulgarín C., 2011, Photo-Fenton degradation of resorcinol mediated by catalysts based on iron species supported on polymers, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 217, 1, 201-206.
- Hardcastle J. L., Ball J. C., Hong Q., Marken F., Compton R. G., Bull S. D. y Davies S. G., 2000, Sonochemical and sonochemical effects of cavitation: correlation with interfacial cavitation induced by 20 kHz ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry*, 7, 7-14.
- Hartmann J., Bartels P., Mau U., Witter M., Tümping W.v., Hofmann J., Nietzsche E., 2008, Degradation of the drug diclofenac in water by sonolysis in presence of catalysts, *Chemosphere*, 70, 3, 453-461.
- Iurascu B., Siminiceanu I., Vione D., Vicente M. A. y Gil A., 2009, Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated Iaponite, *Water Research*, 43 1313-1322.
- Kajitvichyanukul P., Suntronvipart N., 2006, Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method, *J. of Hazardous Materials*, 138, 2, 384-391.
- Keck A., Gilbert E. y Köster, R., 2002, Influence of particles on sonochemical reactions in aqueous solutions, *Ultrasonics*, 40, 661-665.

- Klavarioti M., Mantzavinos D. y Kassinos D., 2009, Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes, *Environment International*, 35, 402-417.
- Lázár K., Calleja G., Melero J.A., Martínez F. y Molina R., 2004, Influence of synthesis routes on the state of Fe-species in SBA-15 mesoporous materials, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 154, 805-812.
- Li Puma G. y Yue P. L., 2000, Heterogeneous Photo-assisted Fenton oxidation of Indigo carmine dye on iron-Nafion pellet, *Proceedings at the 6th International Conference for Water and Air Remediation*, London, Ontario, Canadá, 105-110.
- Liang J., Komarov S., Hayashi N. y Kasay, E. 2007, Improvement in sonochemical degradation of 4-chlorophenol by combined use of Fenton-like reagents, *Ultrasonics Sonochemistry*, 14, 201-207.
- Liou R-M., Chen S-H., Hung M-Y., Hsu C-S. y Lai J-Y, 2005, Fe(III) supported on resin as effective catalyst for the heterogeneous oxidation of phenol in aqueous solution, *Chemosphere*, 59, 117-125.
- Martínez, F., Calleja, G., Melero, J. A. y Molina, R., 2005, Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions over iron-containing SBA-15 catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 60, 181-190.
- Méndez-Arriaga F., Torres-Palma R.A., Pétrier C., Esplugas S., Gimenez J., Pulgarin C., 2008, Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen, *Water Research*, 42, 16, 4243-4248.
- Muruganandham M., Yang J-S. y Wu J. J., 2007, Effect of ultrasonic irradiation on the catalytic activity and stability of goethite catalyst in the presence of H₂O₂ at acidic medium, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46, 691-698.
- Naddeo V., Meriç S., Kassinos D., Belgiorno V., Guida M., 2009, Fate of pharmaceuticals in contaminated urban wastewater effluent under ultrasonic irradiation, *Water Research*, 43, 16, 4019-4027.
- Nadtochenko V., Victor A. y Kiwi J., 1998, Photolysis of FeOH²⁺ and FeCl²⁺ in aqueous solution. Photodissociation kinetics and quantum yields, *Inorganic Chemistry*, 37, 5233-5238.
- Namkung K.C, Burgess A. E., Bremner, D. H. y Staines H., 2008, Advanced Fenton processing of aqueous phenol solutions: A continuous system study including sonication effect, *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, 171-176.
- Navalon S., Álvaro M. y García H., 2010, Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites, *Applied Catalysis B: Environmental*, 99, 1-26.
- Neppolian B., Park J-P. y Choi H., 2004, Effect of Fenton-like oxidation on enhanced oxidative degradation of para-chlorobenzoic acid by ultrasonic irradiation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 11, 273-279.
- Nikolopoulos A. N., Igglessi-Markopoulou O. y Papyannakos, N., 2006, Ultrasound assisted catalytic wet peroxide oxidation of phenol: kinetics and intraparticle diffusion effects, *Ultrasonics Sonochemistry*, 13, 92-97.
- Noorjaham M., Kumari V., Subrahmanyam M. y Panda L., 2005, Immobilized Fe(III)-HY: an efficient and stable photo-Fenton catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 57, 291-298.
- Pandit A., Gogate P. y Mujumdar S., 2001, Ultrasonic degradation of 2:4:6 trichlorophenol in presence of TiO₂ catalyst, *Ultrasonics Sonochemistry*, 8, 227-231.
- Pétrier C., Combet E. y Mason T., 2007, Oxygen-induced concurrent ultrasonic degradation of volatile and non-volatile aromatic compounds, *Ultrasonics Sonochemistry*, 14, 117-121.
- Ramirez J. H., Maldonado-Hódar F-J., Pérez-Cadenas A. F., Moreno-Castilla C., Costa C. y Madeira M. A., 2007, Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 75, 312-323.
- Rodríguez-Gil J.L., Catalá M., González Alonso S., Romo Maroto R., Valcárcel Y., Segura Y., Molina R., Melero J. A., Martínez F., 2010, Heterogeneous photo-Fenton treatment for the reduction of pharmaceutical contamination in Madrid rivers and ecotoxicological evaluation by a miniaturized fern spores bioassay, *Chemosphere*, 80, 4, 381-388.
- Sánchez-Prado L., Barro R., García-Jares C., Llompart M., Lores M., Petrakis C., Kalogerakis N., Mantzavinos D., Psillakis E., 2008, Sonochemical degradation of triclosan in water and wastewater, *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, 5, 689-694.
- Shabi S. y Kiwi J., 2001, Degradation of 2,4-dichlorophenol by immobilized iron catalysts, *Water Research*, 35, 1994-2002.

- Shemer H., Kunukcu Y. K., Linden K. G., 2006, Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes, *Chemosphere*, 63, 2, 269-276.
- Segura Y., Molina R., Martínez F. y Melero J. A., 2009, Integrated heterogeneous sono-photo Fenton processes for the degradation of phenolic aqueous solutions, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, 417-424.
- Suslick K. S., Doktycz S. J. y Flint E. B., 1990, On the origin of sonoluminescence and sonochemistry, *Ultrasonics*, 8, 280-290.
- Tuziuti T., Yasui K., Sivakumar M. y Miyoshi N., 2005, Correlation between Acoustic Cavitation Noise and Yield Enhancement of Sonochemical Reaction by Particle Addition, *Journal of Physical Chemistry A*, 109, 4869-4872.
- Quesada-Peñate I., Julcour-Lebigue C., Jáuregui-Haza U., Wilhelm A., Delmas H., 2009, Sonolysis of levodopa and paracetamol in aqueous solutions, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, 5, 610-616.
- van Grieken R., Marugan J., Sordo C. y Pablos C., (2009), Comparison of the photocatalytic disinfection of *E. coli* suspensions in slurry, wall and fixed-bed reactors, *Catalysis Today*, 144, 48-54.
- Yuranova T., Enea O., Mielczarski E., Mielczarski J., Albers P. y Kivi J., 2004, Fenton immobilized photo-assisted catalysis through a Fe/C structured fabric, *Applied Catalysis B: Environmental*, 49, 39-50.
- Zhang H., Fu H. y Zhang D., 2009, Degradation of C.I. Acid Orange 7 by ultrasound enhanced heterogeneous Fenton-like process, *Journal of Hazardous Materials*, 172, 654-660.
- Zhao Y., Jiangyong H., Chen H., 2010, Elimination of estrogen and its estrogenicity by heterogeneous photo-Fenton catalyst β -FeOOH/resin, *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 212, 2-3, 94-100.



tecnologías
de **tratamiento**
de **aguas** para su
reutilización
Programa Consolider Tragua

Capítulo 2

Ozono

Uso de Ozono: Ozono, Ozono/H₂O₂

J.B. Carbajo, A. Rodríguez, R. Rosal, P. Letón y E. García Calvo

Universidad de Alcalá de Henares, 28871 Alcalá de Henares, Madrid

1. Introducción

El ozono es un gas azulado con un punto de ebullición de 161,3 K (-111,9°C) y un punto de fusión de 80,7 K (-192,5°C). La molécula de ozono se describe mediante tres estructuras resonantes (figura 1), con una longitud de enlace de 127,3 pm y un ángulo de enlace de 116,78°.

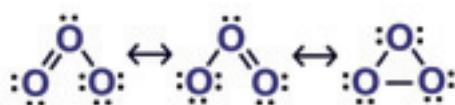


Figura 1. Formas resonantes de la molécula de ozono.

Debido a la asimétrica distribución electrónica de las estructuras abiertas, el ozono tiene un momento dipolar de 0,5337 D que determina el carácter electrófilo de la molécula. El potencial normal de reducción del ozono es 2,07 V, lo que le convierte en un potente oxidante que ha sido utilizado, desde principios del siglo XX, en el tratamiento de aguas de consumo y, desde 1960, en el tratamiento de aguas residuales.

Solubilidad de ozono en agua

La velocidad y grado de oxidación/mineralización de los contaminantes presentes en el agua dependen de la concentración de ozono disuelto, C_{O_3} , siendo el valor de C_{O_3} función de la solubilidad del ozono en agua $C_{O_3}^*$, del coeficiente volumétrico de transferencia del ozono $k_L a$, y de la velocidad de descomposición del ozono en agua $k_d C_{O_3}$. El balance de ozono en un elemento de volumen del reactor en un proceso isotermodino tiene la expresión de la Eq. (1).

$$(1) \quad \frac{dC_{O_3}}{dt} = k_L a (C_{O_3}^* - C_{O_3}) - k_d C_{O_3}$$

La solubilidad del ozono en agua ($C_{O_3}^* C_{L O_3}^*$) está condicionada por la presión parcial ($C_{O_3 g}$) o la concentración que alcanza en el gas (P_{O_3}) donde se encuentra. A presión atmosférica, la solubilidad del ozono en un volumen de agua potable (fuerza iónica = 0,15 M) que se encuentra en contacto con una mezcla ozono/oxígeno de un 20% wt de O_3 (298,0 g m⁻³ NTP), es 89,5 g m⁻³; valor alrededor de 10 veces superior al que alcanza el oxígeno en agua cuando ésta se encuentra en contacto con el aire (23,135% wt en oxígeno).

A valores bajos de presión, la relación entre la presión parcial del ozono, P_{O_3} y la solubilidad puede expresarse según la ley de Henry

$$(2) \quad P_{O_3} = C_{O_3}^* H_e$$

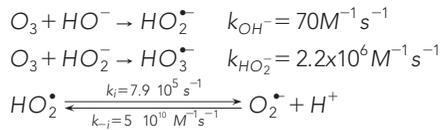
Debido a la descomposición del ozono en agua, el valor de $C_{O_3}^*$ se suele determinar mediante la Eq (2), a partir de los valores H_e estimados mediante las correlaciones empíricas propuestas en la bibliografía (Andreozzi y col., 1996; Rischbieter y col., 2000; Roth y col., 1981; Sotelo y col., 1989). En el caso de aguas residuales existen importantes desviaciones entre los valores de la solubilidad del ozono estimados mediante las correlaciones empíricas y los valores reales, por lo que los valores de H_e deberán determinarse experimentalmente (Beltrán y col., 1997).

Descomposición de ozono en agua

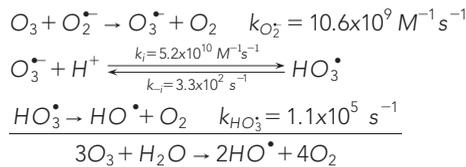
El ozono se descompone en agua por vía radical mediante un complejo mecanismo, establecido por Buhler y col. (1984), Staehelin y col. (1984), Tomiyasu y col. (1985) y Hoigné, (1998), que se inicia con la reacción entre el ozono y los iones hidróxido ($HO^- HO^-$).

El proceso continua (propagación) mediante la reacción del ozono con iones radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$), generándose radicales hidroxilo (HO^{\bullet}) y oxígeno.

Iniciación

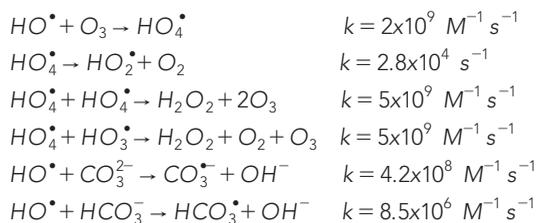


Propagación



Los radicales hidroxilo tienen un potencial normal de reducción de 2,82 V, por tanto son especies con mayor poder oxidante que el ozono. La reacción global de las etapas de iniciación y propagación determina que la proporción molar ozono/radicales hidroxilo es 3/2.

Además de las reacciones indicadas, el ozono y los radicales generados pueden continuar el proceso reaccionando entre sí y con otras especies presentes en el agua como los iones carbonato y bicarbonato. La presencia de estos iones en las aguas naturales y residuales hace que deban de ser considerados a la hora de diseñar un proceso de ozonización, ya que darían lugar a reacciones paralelas consumidoras de radicales hidroxilo que podrían modificar el rendimiento de la oxidación.



La generación de radicales hidroxilo es un proceso que se potencia cuando se utiliza el ozono en el tratamiento de aguas residuales. La forma habitual de llevarlo a cabo es acelerando las reacciones de iniciación, aumentando el valor de pH y añadiendo

peróxido de hidrógeno. Además de la ozonización, existen otros procesos (Fenton, FotoFenton, Fotocatalisis...) que pueden generar radicales hidroxilo a temperatura y presión próximas a las del medio ambiente. Estos procesos se denominan Procesos de Oxidación Avanzada (AOP).

Transferencia de Ozono

La absorción de ozono en agua, (N_{O_3}), se expresa como:

$$(3) \quad N_{O_3} a = k_L a (C_{O_3}^* - C_{O_3})$$

Siendo k_L el coeficiente de transferencia de ozono y a , la superficie específica de la interfase gas-líquido en el reactor. El parámetro k_L puede estimarse a partir de ecuaciones como la propuesta por van Dierendonck para tanques agitados, siendo μ_L y δ_L la viscosidad y la densidad de la solución acuosa, expresadas en unidades del SI

$$(4) \quad k_L = 0.42 \sqrt[3]{\frac{\mu_L g}{\delta_L}} Sc^{-0.5}$$

En columnas de burbujeo y para tamaños de burbuja $d_b < 2$ mm, Calderbank propone la misma ecuación para estimar k_L , y la Eq (5) en el caso de $d_b > 2$ mm

$$(5) \quad k_L = k_{L(d_b=2mm)} 500 d_b$$

El tamaño de burbuja se puede estimar a partir de los parámetros de operación u_g (velocidad superficial del gas) y ϵ_g (fracción volumétrica del gas) y de propiedades del agua como δ_L (densidad) y σ_g (tensión superficial):

$$(6) \quad \frac{6(1-\epsilon_g)}{d_b} = 2 \left(\frac{\delta_L g}{\sigma_g} \right)^{0.5} \frac{u_g}{\left(\frac{\sigma_L g}{\delta_L} \right)^{0.25}}$$

En el caso de burbujas esféricas puede calcularse mediante la Eq (7)

$$(7) \quad a = \left(\frac{6\epsilon_g}{d_b} \right)$$

La descomposición del ozono en el agua complica la determinación experimental de $k_L a$. Para evitar esta

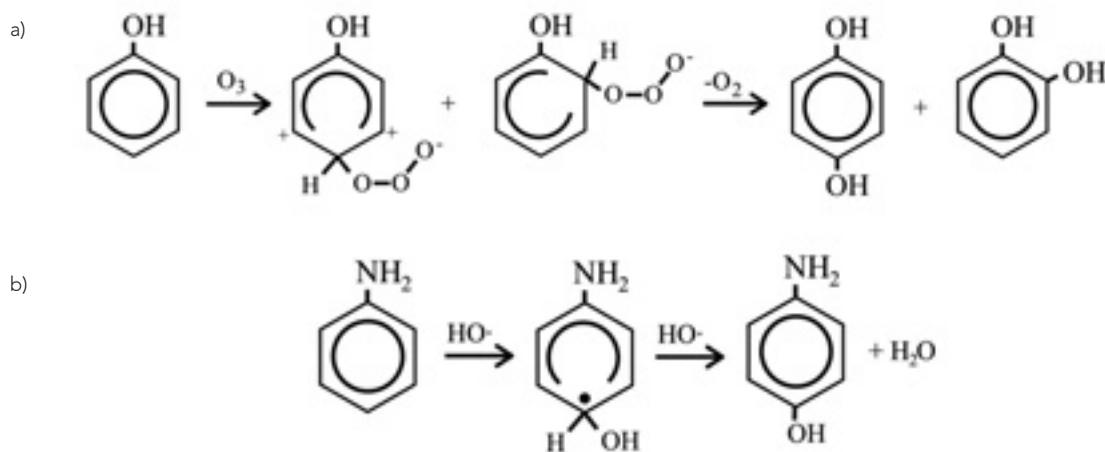


Figura 2. Etapas iniciales de las reacciones entre el ozono y los radicales hidroxilo con el fenol (A) y la anilina (B).

dificultad, el valor del coeficiente de transferencia del ozono se puede estimar a partir de valores experimentales de especies menos reactivas, como el oxígeno, mediante correlaciones semejantes a la propuesta en la Ec. (8)

$$(8) \quad (k_L a)_{O_3} = (k_L a)_{O_2} \left(\frac{D_{O_2}}{D_{O_3}} \right)^{0.5}$$

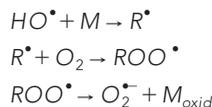
Reacciones del ozono con compuestos orgánicos

El ozono oxida la materia orgánica presente en el agua mediante reacción directa con las moléculas disueltas y/o mediante reacción de éstas con los radicales hidroxilo (reacción indirecta o vía radical) que se forman en la descomposición del ozono. Los dos oxidantes: ozono y radicales hidroxilo, atacan las zonas de las moléculas que tienen alta densidad electrónica: compuestos insaturados y aromáticos, dando lugar a productos intermedios que, en etapas posteriores, pueden continuar su oxidación hasta la mineralización parcial o completa de los compuestos originales. En la figura 2 se muestran las etapas iniciales de las reacciones entre el ozono y los radicales hidroxilo con el fenol y la anilina.

Los radicales hidroxilo presentan un espectro más amplio de oxidación, ya que también pueden atacar a compuestos saturados, generando radicales complejos mediante la abstracción de un hidrógeno que,

posteriormente, reaccionará con el oxígeno presente en el agua dando lugar a radicales peroxo. Estos radicales se desproporcionan o se combinan mutuamente formando intermedios que siguen oxidándose hasta la mineralización parcial o completa del compuesto original.

Etapas de oxidación de materia orgánica insaturada

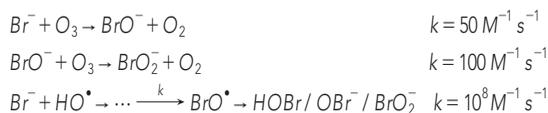


La naturaleza de los compuestos intermedios depende del proceso de ozonización, alcanzándose una menor mineralización en el caso de la ozonización directa.

Formación de bromatos

Los bromatos son compuestos que pueden causar afecciones carcinogénicas. Se generan en los procesos de ozonización a partir de los bromuros presentes en el agua. Las aguas naturales presentan concentraciones de bromuros en el rango de 10-1000 $\mu\text{g L}^{-1}$, siendo 50-100 $\mu\text{g L}^{-1}$ el rango que se considera de riesgo de formación de bromatos. La WHO, UE y USEPA establecen 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ como valor límite de bromato en las aguas de consumo.

La formación de bromatos tiene lugar tanto por ozonización directa como por vía radical, según las reacciones:



Se han propuesto diferentes estrategias para minimizar la formación de bromatos, como llevar a cabo las ozonizaciones a valores de pH inferiores a 6, para impedir la formación de hipobromito (BrO^-) e inhibir el proceso de ozonización por vía radical, o bien, optimizar el tiempo de residencia de las aguas en el reactor y la concentración de ozono. Se considera que concentraciones de ozono en el agua inferiores a $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ minimizan la formación de bromatos.

2. Equipos y procedimiento

Los equipos habitualmente utilizados para llevar a cabo los procesos de ozonización no catalíticos son tanques agitados y columnas de burbujeo. Los dos sistemas tienen como objetivo conseguir, mediante el aumento de la turbulencia y de la superficie de interfase gas-líquido, valores del coeficiente volumétrico de transferencia de materia $k_L a$ que permitan alcanzar los objetivos de la ozonización. A escala de laboratorio se suelen utilizar los dos sistemas de contacto, sin embargo, a escala industrial los equipos más utilizados son aquellos que incorporan columnas o sistemas de burbujeo en su diseño.

La figura 3 muestra cuatro diseños básicos de equipos de ozonización. Las alternativas A y C proponen crear, en una corriente lateral del flujo principal, una corriente de agua con una alta concentración de ozono que se mezclaría con el flujo principal y que, posteriormente, pasaría a la zona de reacción.

La opción A propone inyectores tipo Venturi para conseguir una buena mezcla gas-fase acuosa y columnas de burbujeo para optimizar la transferencia del ozono y la desgasificación de la corriente de agua. Esta corriente, con una alta concentración de ozono, se incorporaría al flujo principal mediante mezcladores

estáticos que minimicen la energía y el tiempo de mezcla. En esta opción, la zona de mezcla gas-líquido y la zona de reacción están claramente diferenciadas, ya que esta tendría lugar, principalmente, en la zona monofásica del equipo.

La opción C propone utilizar mezcladores estáticos o boquillas para crear la mezcla gas-fase acuosa en la corriente lateral y mezcladores estáticos para incorporar esta corriente bifásica al flujo principal. Posteriormente, el flujo de agua se incorporaría a la zona de reacción mediante una columna de burbujeo, con una relación altura/diámetro que permita conseguir la presión hidrostática y el tiempo de residencia de las burbujas necesario para lograr una eficiente transferencia del ozono.

Las alternativas B y D proponen crear, mediante difusores tipo placa porosa (B) o radiales (D), columnas o zonas de burbujeo en la zona de reacción. El flujo de finas burbujas generado por los sistemas de difusión será el encargado de crear la turbulencia y la superficie de interfase gas-líquido que proporcionen una eficiente absorción del ozono. Otros aspectos del diseño de columnas de burbujeo, como la relación altura/diámetro, deberán ser tenidos en cuenta para conseguir valores de presión hidrostática y tiempo de residencia de las burbujas que optimicen la absorción del ozono.

En los diferentes diseños existe una zona homogénea que tiene como fin aumentar el tiempo de residencia del agua a tratar, bien para agotar el ozono disuelto en reacciones de cinética más lenta, optimizando de esta forma su uso, o asegurar, como es el caso de la desinfección, un tiempo de contacto de los microorganismos con una concentración residual de ozono que garantice la calidad de la desinfección.

A la hora de plantear un proceso de ozonización es necesario determinar los objetivos que se pretenden con el fin de optimizar el uso del ozono y minimizar los costes de operación. Como regla general podemos indicar dos objetivos de ozonización:

1. Generación de DBO a partir de DOC minimizando las reacciones del ozono con los compuestos intermedios. Éste sería el caso de utilizar el ozono como

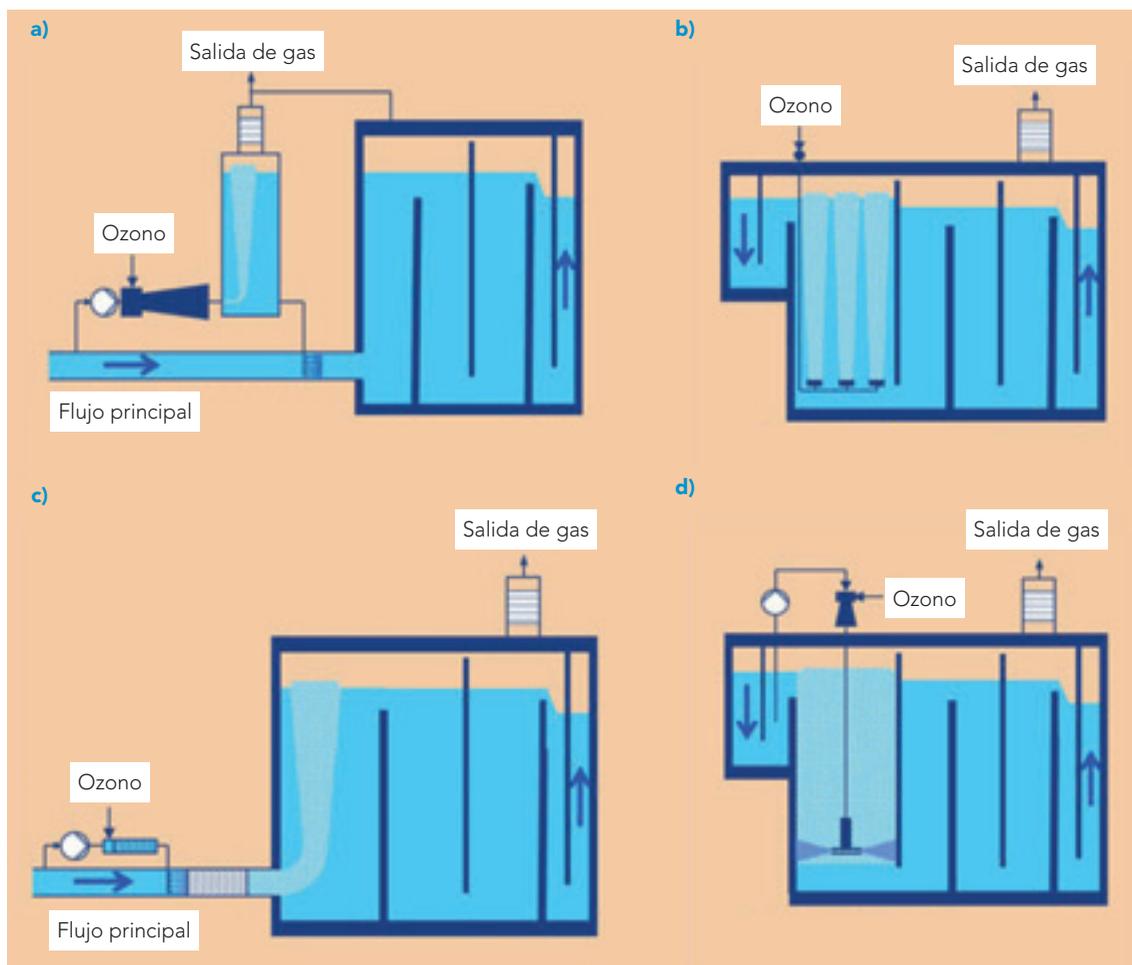


Figura 3. Diseños de equipos de ozonización a escala industrial. a) Columna de burbujeo con inyector Venturi; b) Columna de burbujeo con difusores; c) Columna de burbujeo con mezcladores estáticos; d) Columna de burbujeo con difusor radial.

pretratamiento a un proceso biológico. La forma de conseguirlo sería minimizar la concentración de ozono en el agua, favoreciendo que la cinética del proceso esté controlada, en buena medida, por la absorción. Asumiendo un comportamiento hidrodinámico de flujo de pistón para la fase gaseosa, el contacto de los caudales de gas y de agua en paralelo favorecería esta forma de operar, ya que la zona de mayor transferencia de ozono –mayor concentración de ozono en las burbujas– correspondería con la de entrada del agua residual, teniendo lugar las reacciones más rápidas y el mayor consumo de ozono. Esta situación agotaría el ozono de

las burbujas, lo que deceleraría la absorción del ozono durante su flujo ascendente, minimizándose de esta forma la concentración de ozono en el agua. Las bajas concentraciones de ozono en el agua dificultarían las reacciones –más lentas– con los compuestos intermedios o las reacciones paralelas indeseables como la formación de bromatos. Esta forma de operar es, también, la habitual en los procesos de desinfección, donde se pretende que, después de una alta dosis de ozono que provoque una fuerte reducción de los microorganismos, el agua esté en contacto con una concentración de ozono que garantice la no viabilidad de las formas

Tabla 1. Valores de CT (mg min L^{-1}) para la reducción de dos unidades log de microorganismos (99%). $t=10$ min; $T: 20-25^\circ\text{C}$

Microorganismo	Cloro pH 6-7	ClO_2 pH 6-7	Cloramina pH 8-9	Ozono pH 6-7
<i>Escherichia coli</i>	0.034-0.050	0.40-0.75	95-180	0.02
Poliovirus1	1.1-2.5	0.2-6.7	770-3740	0.1-0.2
Rotavirus	0.01-0.05	0.2-2.1	3806-6480	0.006-0.060
<i>Giardia lamblia</i>	47-150	—	—	0.5-0.6
<i>Giardia muris</i>	30-630	7.2-18.5	—	1.8-2.0
<i>Bacillus esporas</i>	5	3	100	0.03

vegetativas residuales. Todas las opciones de diseño propuestas podrían adaptarse para llevar a cabo un contacto de las fases en paralelo.

- Eliminación de DOC. En este caso, donde se pretende conseguir cierto grado de mineralización de materia orgánica, es necesario favorecer las reacciones más lentas. Por ello será necesario mantener, en la zona de reacción, una concentración de ozono que garantice un control de la cinética del proceso por la etapa química. El contacto de los caudales de gas y de agua en contracorriente favorecería esta forma de operar, ya que la zona de reacción donde las burbujas tendrían mayor concentración de ozono, correspondería a la salida del agua tratada. Es de suponer que la composición del agua en este punto de deba a los compuesto intermedios, provenientes de los compuestos principales, cuyas cinéticas, más lentas, darán lugar a un menor consumo de ozono y por tanto a una mayor concentración de ozono en el agua. Esta situación se mantendrá en la columna, ya que al no agotarse el ozono de las burbujas en la zona de entrada, su absorción, conforme ascienden las burbujas, podrá satisfacer las necesidades de ozono de las cinéticas más rápidas. Las opciones de diseño B y D son las que mejor se adaptarían a esta forma de operar.

3. Condiciones de operación y resultados

3.1. Usos del ozono en el tratamiento de aguas

El ozono se utiliza en el tratamiento de aguas superficiales, subterráneas o residuales, con los objetivos de

desinfectar y eliminar la materia orgánica contaminante. Para conseguirlo, se diseñan procesos de ozonización por vía directa y vía radical. La ozonización es un proceso con elevados costes de inversión y operación, por tanto, la viabilidad del proceso de descontaminación del agua dependerá de una correcta definición de los objetivos de la ozonización.

Desinfección de agua

En ozono comenzó a utilizarse en la desinfección del agua a principios del siglo XX. La descomposición de ozono y la formación de compuestos biodegradables con la materia orgánica presente en las aguas limitan su utilización como único desinfectante, por lo que se suele utilizar en etapas intermedias del proceso de desinfección, como paso previo a los procesos de filtración con arena o carbón activo. Las necesidades de ozono para conseguir una adecuada desinfección se determinan mediante el parámetro CT , que es el resultado de multiplicar la concentración remanente de ozono en el agua y el tiempo de contacto –tiempo de residencia del agua en el reactor– de los microorganismos presentes en el agua con el ozono. Los valores de CT dependen del grado de desinfección que se pretenda y de los microorganismos o formas resistentes que se quieran eliminar como indica la tabla 1.

Oxidación de compuestos inorgánicos

La eliminación de compuestos inorgánicos de las aguas se lleva a cabo, básicamente, mediante proce-

Los procesos de coagulación-floculación y posterior filtración. El ozono se ha utilizado en el tratamiento de las aguas superficiales para eliminar Fe (II) y Mn (II), transformándolos en óxidos insolubles de Fe (III) y Mn (IV). Las dosis de ozono necesarias para llevar a cabo estos procesos son del orden de 0.43 mg/mg hierro y 0.88 mg/mg manganeso. Otra de las aplicaciones del ozono es la eliminación de cianuros en aguas procedentes de las industrias de galvanizados metalúrgicos.

Oxidación de compuestos orgánicos

La materia orgánica se encuentra presente en las aguas superficiales y residuales, aunque dependiendo de su origen, su concentración y naturaleza son distintas. La contaminación orgánica siempre es necesario eliminarla, bien porque el agua se destine al consumo o porque tenga que cumplir unos límites legales de vertido o unos parámetros de calidad para ser reutilizada.

Las aguas superficiales pueden tener un contenido en materia orgánica de 0.2-10 mg L⁻¹ de DOC (Carbono Orgánico Disuelto). El ozono se integra en el tratamiento de estas aguas como etapa previa a la filtración en lechos de arena o con carbón activo. Los objetivos de la ozonización son: i) eliminar el color y reducir los valores de la absorbancia en el UV del agua residual, ii) aumentar la biodegradabilidad de las sustancias orgánicas, iii) reducir la generación de compuestos intermedios que se forman en la desinfección, como los trihalometanos que se generan a partir de la materia orgánica presente en el agua y el cloro, y iv) reducir los valores de TOC/DOC (Carbono Orgánico Total/Carbono Orgánico Disuelto). Dependiendo de los objetivos que se pretendan conseguir, las dosis de ozono necesarias se encuentran en el rango de 1-2 gO₃/gDOC.

El ozono y la combinación ozono/peróxido de hidrógeno se utilizan en el tratamiento de aguas residuales industriales, aunque debido a los altos costes de inversión y operación de esta tecnología, lo habitual es utilizar el ozono acoplado a un sistema biológico, bien como etapa posterior o intercalada entre dos procesos biológicos. En Europa, (Charpentier, 1981)

más de 40 plantas de tratamiento de aguas procedentes de procesos industriales (fabricación de textiles, pulpa y pasta de papel) o aguas residuales con alto contenido de materia orgánica (lixiviados de vertederos, mezclas de aguas industriales con aguas municipales) tienen el ozono incorporado en sus procesos de tratamiento. Los objetivos que se persiguen con la ozonización son: i) eliminar sustancias tóxicas que se encuentran en concentraciones de µg o ng por litro (micro-contaminantes), ii) hacer más biodegradables, mediante su oxidación parcial, los compuestos refractarios a tratamientos biológicos posteriores, y iii) eliminar el color.

En el tratamiento de aguas residuales industriales no es un objetivo la mineralización total de la materia orgánica, ya que exigiría dosis de ozono superiores a 4 kgO₃/kgDOC lo que haría imposible la viabilidad económica del tratamiento. Se ha estimado que, en este tipo de aguas, los costes de operación de la ozonización serían del orden de 0,30 € m⁻³.

Otro tipo de aguas residuales son las procedentes de las estaciones de depuración de aguas residuales municipales (EDAR). Estas aguas se caracterizan por la presencia, en concentraciones de µg L⁻¹ y ng L⁻¹, de contaminantes prioritarios (Directiva 2008/105/CE) como pesticidas y EDC (disruptores endocrinos) y contaminantes emergentes como PPCP (productos farmacéuticos y de cuidado personal) que no se han eliminado totalmente en el tratamiento biológico. La capacidad del ozono y del sistema ozono/peróxido de hidrógeno para eliminar estos contaminantes está suficientemente probada a escala de laboratorio y demostración, así como su viabilidad económica. Se ha estimado que el incremento del coste de ozonización estaría alrededor de 0,01-0,05 € m⁻³ (Danckwerts, 1970). Sin embargo, son escasas las EDAR que tienen incorporada la ozonización o cualquier otro AOP como sistema terciario de tratamiento.

El vertido al cauce público de estos contaminantes es un riesgo para la salud y la sostenibilidad del medio acuático, ya que además de su posible aumento en número y concentración –son productos que la sociedad demanda– algunos de ellos son persistentes, bioacumulables y con actividad farmacológica. Sin

embargo, debido a la baja concentración en la que se encuentran en los efluentes de las EDAR no significan un riesgo inmediato para la salud y el medio ambiente y, por tanto, no existe una legislación que determine los límites de vertido al cauce público de estas sustancias (Directiva 91/271/CEE).

La utilización a gran escala del ozono, o de cualquier otro tipo de tratamientos de los llamados AOP, será un hecho cuando se puedan cuantificar los beneficios que aportaría su aplicación en aspectos como la salud, el impacto ambiental y la sostenibilidad del recurso agua, al poder reutilizar aguas regeneradas y/o evitar una descarga sistemática de contaminantes a las masas de agua.

3.2. Características de los procesos de ozonización de aguas residuales industriales

El uso del ozono a escala industrial se ha aplicado en el tratamiento de aguas residuales como las procedentes de los lixiviados de vertederos o de industrias como las textiles, farmacéuticas y químicas. Los contaminantes asociados con estas aguas son, en gran medida, compuestos orgánicos refractarios a los tratamientos biológicos, los cuales pueden ser clasificados como: i) compuestos húmicos y compuestos organohalogenados adsorbibles sobre carbón activo (AOX), presentes en aguas de lixiviados, ii) compuestos coloreados poli-aromáticos que habitualmente incorporan iones metálicos (Cu, Ni, Zn, Cr), presentes en aguas residuales de la industria textil, iii) sustancias tóxicas o biocidas procedentes de la industria farmacéutica o química, iv) tensioactivos procedentes de la industria de cosméticos, y v) DQO y compuestos coloreados en aguas de proceso de industrias de producción de papel.

Las necesidades de ozono en las distintas aplicaciones pueden variar desde 1 kg h^{-1} hasta 500 kg h^{-1} , dependiendo del volumen de aguas residuales a tratar, su contenido en sustancias contaminantes y del objetivo de su tratamiento.

Los reactores de ozonización suelen ser columnas de burbujeo equipadas con difusores o inyectoros Ven-

turi, que en la mayoría de los casos se disponen en serie y operan en continuo y contracorriente. Con el fin de mejorar la transferencia de ozono, en algunas aplicaciones se trabaja en un rango de presión de 2-6 bar.

Debido a que los costes variables, tanto de la energía como del oxígeno para generar ozono, pueden ser un factor decisivo en la elección del sistema de tratamiento, el proceso de ozonización suele estar integrado en un sistema de varias etapas químicas-biológicas para reducir el consumo del ozono. En la mayoría de las ocasiones se suele emplear un proceso biológico previo para eliminar los compuestos fácilmente biodegradables, reduciendo de esta forma la dosis necesaria de ozono. El tratamiento biológico también se puede disponer como etapa posterior a la ozonización, debido a que los productos de la oxidación son compuestos orgánicos más polares y de menor peso molecular y, por tanto, más biodegradables que los contaminantes originales.

En la bibliografía se puede encontrar una amplia documentación sobre las aplicaciones del ozono en el tratamiento de aguas residuales industriales (Rice y col., 1981). En la tabla 2 se muestra un resumen, recientemente publicado por Gottschalk y col. (2010), de las características técnicas, parámetros de funcionamiento y costes de tratamiento de aguas residuales a escala industrial, donde se incorpora el ozono en alguna de las fases del proceso.

Combinación biológico-ozono en el tratamiento de aguas residuales industriales

La combinación de etapas biológico-ozonización es habitual en los procesos de tratamiento de aguas residuales industriales. Un ejemplo es la instalación de tratamiento de aguas residuales de la compañía papelería SCA *Graphic Laakirchen AG* (Kaindl, 2010). Esta compañía se encuentra en la Región de Salzkammergut (Austria) y posee una capacidad de producción de 486.000 t a^{-1} de papel. Como resultado de su actividad genera anualmente $7.240.000 \text{ m}^3$ de aguas residuales con una carga en DQO próxima a los $7.800.000 \text{ kg}$.

Tabla 2. Descripción de las características técnicas, parámetros de funcionamiento y costes de tratamiento a escala industrial para la ozonización de aguas residuales industriales (Gottschalk y col, 2010) (n.d. no disponible)

Agua residual	Tratamiento	Nº y tipo reactores (Presión operación) (bar)	Producción ozono (kgO ₃ h ⁻¹)	Caudal agua (m ³ d ⁻¹)	Dosis de ozono (kgO ₃ /kgΔDQO	Costes específicos (€ m ⁻³)	Observaciones	Referencias
Industrial/municipal (80/20%)	Bio-O ₃	2*3 CB en serie	2*90	1.200	~3.5	0.1-0.3	EDAR de Kalundborg (Dinamarca); agua residual de farmacéutica	(Charpentier, 1981; Poling y col, 2001)
Lixiviado vertedero	Bio-O ₃ -Bio (secuencial)	3 CB (Columna de Burbujeo) (1 bar _{abs})	12 //40-108	n.d.	1.6-2.0	3-5 (energía) 31 (total)	Precipitación controlada Ca-oxalato y reciclado a 1º Bio; 6% costes variables, baja optimización	(Beltrán, 2004)
Lixiviado vertedero	Bio-NF-O ₃ -Bio (recirculación)	1 CB catalizador lecho fijo (≈ 4 bar _{abs})	6	50±10// n.d.	1.5-1.8	n.d.	Ecoclear®, ozono usado para NF-concentrado; transferencia de O ₃ <2 kWh kgO ₃ ⁻¹	(Chalmet y col, 2006)
Lixiviado vertedero	Bio-O ₃ -Bio (integrado)	1 CB	1-8	n.d.// 1-20	0.9-1.2	2.5-7.5	Proceso BioQuint, 12 plantas en operación desde 1995	(Buhler y col, 1984)
Lixiviado vertedero	Bio-O ₃ -Bio (secuencial)	2 o 3 CB+1ZCR (zona contacto reactor) (1bar _{abs})	12	70-140// <250	CB: 2.3-3.2 ZCR: 1.8-2.5 (dependiendo de HCO ₃)	CB y ZCR 15-50 (dependiendo de DQO)	Sistema convencional CB-Venturi, reactor de PVC; ZCR de aluminio	(Staehein y col, 1984; Tomiyasu y col, 1985)
Textil	Bio-O ₃	n.d.	2*14	2.500	n.d.	~0.2	cloruros; no espumante, transferencia de O ₃ 2 kWh kg ⁻¹	(Charpentier, 1981)
Textil	Bio-O ₃	4 CB (1 bar _{abs})	4*40	120.000	n.d.	0.2	Decoloración	(Hoigné, 1998)
Química	Bio-O ₃ -Bio	2 CB en serie (1 bar _{abs})	10-15	n.d.// 144-600	~1.5	9	Decoloración, oxidación de surfactantes <1.5 mg l ⁻¹ , reutilización de agua l. textiles	(Hoigné, 1998)
Papelera	Bio-O ₃ -Bio (secuencial)	3 Inyector+ZCR	50	16.000	1.0	0.10-0.18	Nitrito, nitroaromáticos y políé- alcoholes en efluente espumoso	(Staehein y col, 1983)
Papelera	Bio-O ₃ -Bio (secuencial)	1 Inyector+ZCR	75	26.000	1.0	0.09	Gebr. Lang GmbH (Alemania); tratamiento avanzado de ozonización y biofiltración	(Staehein y col, 1983)
Pulpa y papel	Bio-O ₃	n.d.	40-100	nd//300-1.000	n.d.	0.05-0.25	SCA-Graphic Laakirchen AG (Austria); tratamiento avanzado de ozonización y biofiltración	(Kasprzyk-Horden y col, 2003)
							Limpieza final; eliminación de olor, color, AOX y DQO	(Buhler y col, 1984)

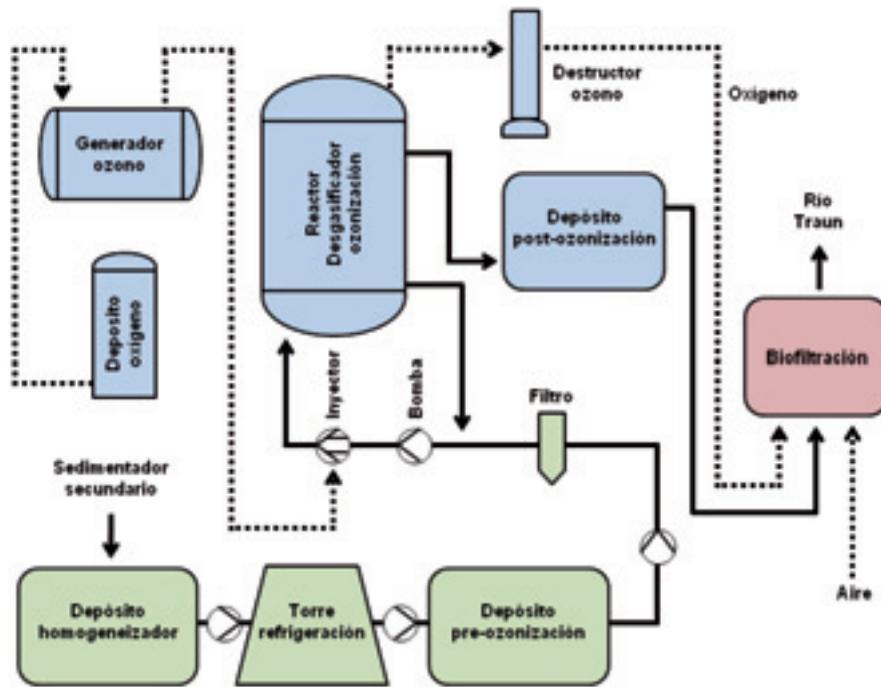


Figura 4. Diagrama de flujo de los procesos de ozonización-biofiltración (A partir de Kaindl, 2010).

La planta está diseñada para tratar un caudal de $26.000 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$. Estas aguas, después de una homogeneización, se distribuyen en dos líneas de tratamientos donde tienen lugar los siguientes procesos: sedimentación primaria, doble etapa biológica constituida por un reactor aerobio de lecho fluidizado y un tratamiento convencional de fangos activos y una sedimentación secundaria. Posteriormente se lleva a cabo el vertido al cauce público.

La ampliación de la producción de la empresa hacia la fabricación de una nueva calidad de papel, que requería de un blanqueamiento más intenso de la pasta mecánica de madera, así como de un aumento en el uso de agentes quelantes y de abrillantadores, dieron como resultado la presencia en las aguas residuales de una mayor concentración de sustancias refractarias al tratamiento biológico, por lo que la eficiencia en la eliminación de DQO descendió.

Con el fin de cumplir con los límites de vertido, SCA Graphic Laakirchen AG incorporó un sistema de ozoni-

zación-biofiltración para tratar el efluente que provenía del sedimentador secundario de la planta de tratamiento. La nueva instalación permitió eliminar 1.830 kg d^{-1} de DQO refractario al tratamiento biológico. Como se observa en la figura 4, el efluente procedente del sedimentador se enfría y se filtra como etapa previa el tratamiento con ozono. El proceso de ozonización comienza con la inyección de un caudal de ozono de 75 kg h^{-1} en el agua residual, mediante un difusor tipo Venturi (inyector) que optimiza la transferencia ozono-agua. Posteriormente la mezcla agua-ozono pasa a una columna donde continua la ozonización y tiene lugar la desgasificación, para, posteriormente, pasar a un depósito donde el ozono se descompone en oxígeno y así evitar que este oxidante, tóxico para los microorganismos, afecte al proceso de biofiltración.

En el proceso de ozonización se produce la mineralización de parte de la materia orgánica y se mejora la biodegradabilidad de la materia orgánica restante. Las aguas, una vez eliminado el ozono, se llevan a un sistema de biofiltración donde se elimina la materia

orgánica hasta conseguir los valores de vertido como se muestra en la figura 4.

Los costes de operación de los dos procesos: biológico y ozonización, se estimaron en:

- DQO-eliminada proceso físico-biológico 0,27 €/kgDQO
- DQO-eliminada proceso físico-biológico-ozonización-biofiltración 1,33 €/kgDQO

Lo que supuso un aumento de los costes de operación próximos al 500%. Sin embargo, al relacionar los costes con la producción de papel, que aumentó con el nuevo proceso, el resultado fue favorable al nuevo sistema de depuración.

- DQO-eliminada proceso físico-biológico 3,68 €/t papel
- DQO-eliminada proceso físico-biológico-ozonización-biofiltración 0,53 €/t papel

3.3. Características de los procesos de ozonización de aguas procedentes de EDAR

La implantación de la Directiva 91/271/CEE, relativa al tratamiento de las aguas residuales urbanas, ha supuesto un aumento muy importante en la construcción de EDAR en España. En los últimos 20 años se han instalado 1.850 EDAR que producen un volumen de agua tratadas del orden de 6,5 Hm³ d⁻¹. El origen de estas aguas es urbano (≥60%), en porcentajes inferiores agrícolas y menores aún industriales. Todo ello hace que el perfil de contaminantes en origen tenga un componente antropogénico importante.

Se ha constatado que la eliminación de micro-contaminantes en las EDAR es limitada para un gran número de sustancias del tipo PPCP, contaminantes prioritarios, etc. (tabla 3), lo que supone que los efluentes de EDAR contienen una gran variedad de contaminantes que, en el rango de concentración de µg L⁻¹ - decenas µg L⁻¹, son vertidos de forma continua a las masas de agua. Estos valores de concentración sufren una dilución en su vertido que, en muchos casos, cabe pensar que tendrán un impacto nulo en ausencia de bioacumulación. Sin

embargo, surgen dudas sobre la amenaza que supone para la "seguridad" del agua y de la biodiversidad, la presencia de estos contaminantes si se consideran aspectos como: i) escenarios de sequía estacional influenciada por el cambio climático o mayores presiones demográficas, ii) impactos locales consecuencia de la presencia de puntos de mayor concentración continuada y pulsante en la proximidad a las EDAR o bien zonas de extracción industrial o agrícola elevada, y iii) presencia de compuestos específicos a elevada concentración como consecuencia de un aumento de vertido y una baja eliminación. Estos puntos son de especial relevancia en el marco de la Directiva sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas (91/271/CEE) y de la Directiva Marco del Agua (2000/60/CE), ya que sus objetivos son alcanzar un buen estado ecológico en las aguas en Europa para 2015.

El uso del ozono es un tratamiento eficaz para la eliminación de contaminantes emergentes (Beltrán, 2004; von Gunten, 2003 y Rodríguez y col, 2008) y se ha aplicado, a escala de laboratorio y real, como tratamiento terciario de las aguas depuradas procedentes de EDAR (Rosal y col, 2010; Bijan y col, 2005; Paraskeva y col, 2005; Aparicio y col, 2007; Schaefer y col, 2009; Rosal y col, 2008 y Rosal y col, 2009). Además, el ozono también tiene capacidad para mineralizar la materia orgánica, proceso que puede ser acelerado a valores de pH por encima de 8 –valores habituales en los efluentes de EDAR– o bien utilizándolo en combinación con peróxido de hidrogeno. Sin embargo, los costes de inversión y de operación del tratamiento con ozono impiden una implantación más generalizada de esta tecnología.

Con el objetivo de optimizar el uso del ozono en la regeneración de aguas de EDAR, el grupo de Ingeniería Química de la Universidad de Alcalá (UAH) ha llevado a cabo trabajos de investigación para determinar la cinética de mineralización de DOC y las dosis de ozono necesarias para eliminar contaminantes emergentes de efluentes de EDAR.

Mineralización de DOC

El ozono elimina los contaminantes disueltos en el agua mediante reacción directa con el compuesto y

Tabla 3. Determinación de contaminantes emergentes presentes en el efluente e influente de una EDAR de 375.000 h.e. Concentración inferior al límite de detección (<l.d.) (Rosal y col, 2010)

Compuesto	Influente			Efluente			Eliminación (%)
	Máximo	Mínimo	Media	Máximo	Mínimo	Media	
4-aminoantipirina	3.325	262	1.517	2.253	127	676	55,4
4-metilaminoantipirina	1.894	314	880	1.098	34	291	66,9
Ácido clofibrico	127	<l.d.	26	91	<l.d.	12	54,2
Ácido fenofibrico	117	<l.d.	79	129	<l.d.	78	1,3
Ácido mefenámico	2.793	<l.d.	407	607	<l.d.	228	43,9
Acetaminofen	37.458	1.571	23.202	<l.d.	<l.d.	<l.d.	100
Antipirina	72	<l.d.	40	58	<l.d.	27	32,8
Atenolol	2.432	660	1.197	2.438	517	1.025	14,4
Bezafibrato	361	48	141	280	33	128	9,1
Benzofenona-3	904	<l.d.	393	121	<l.d.	86	78,2
Cafeína	65.625	5.010	22.849	1.589	<l.d.	1.176	94,9
Carbamazepina	173	106	129	173	69	117	9,5
Ciprofloxacino	13.625	160	5.524	5.692	<l.d.	2.378	57,0
Codeína	2.087	150	521	319	<l.d.	160	69,3
Diclofenaco	561	<l.d.	232	431	6	220	5,0
Diuron	196	30	109	81	2	42	61,5
Eritromicina	2.310	<l.d.	346	760	<l.d.	331	4,3
Fluoxentina	1.827	<l.d.	585	929	34	223	61,9
Furosemida	1.051	<l.d.	413	666	<l.d.	166	59,8
Galaxolida	24.971	<l.d.	10.022	2.766	<l.d.	1.225	87,8
Gemfibrozil	17.055	415	3.525	5.233	3	845	76,0
Hidroclorotiazida	10.018	617	2.514	1.702	679	1.176	53,2
Indomicin	4.113	845	2.687	653	845	135	95,0
Ketoprofeno	113	<l.d.	42	59	20	37	11,1
Ketorolaco	801	<l.d.	441	539	277	392	11,2
Metoprolol	220	101	141	163	87	138	1,8
Metronidazol	52	<l.d.	20	38	<l.d.	19	6,5
N-acteil-4-antipirina	165	44	90	127	<l.d.	55	38,7
N-formil-4-antipirina	5.228	1.196	2.363	2.208	359	923	60,9
Naproxeno	22.200	1.760	8.333	6.745	<l.d.	4.489	46,1
Nicotina	71.000	1.005	17.579	27.444	<l.d.	5.593	68,2
Ofloxacino	11.671	<l.d.	4.368	158	<l.d.	81	98,7
Omeprazol	5.286	848	2.275	1.651	<l.d.	816	64,1
Paraxantina	2.134	57	365	922	<l.d.	334	8,5
Propranolol	98.500	4.547	26.722	1.796	<l.d.	836	96,9
Ranitidina	61	12	36	57	<l.d.	36	1,0
Sulfametoxazol	1.466	<l.d.	524	942	<l.d.	360	31,2
Sulfapiridina	530	162	279	370	104	231	17,3
Tonalida	1.932	<l.d.	952	315	<l.d.	146	84,7
Triclosan	2.417	<l.d.	860	512	<l.d.	219	74,5
Trimetoprima	197	78	104	148	<l.d.	99	5,1

por oxidación indirecta (vía radical), mediante los radicales hidroxilo que es capaz de generar. La expresión del balance de materia, en estado no estacionario en un elemento de volumen de reactor, para un contaminante que se encuentra disuelto en agua tiene la siguiente expresión

$$(9) \quad \frac{dC_i}{dt} = k_{O_3} C_i C_{O_3} + k_{HO\cdot} C_i C_{HO\cdot}$$

Siendo k_{O_3} , $k_{HO\cdot}$, C_i , C_{O_3} , y $C_{HO\cdot}$; la constante cinética directa de ozonización, la constante cinética vía radical, la concentración de contaminante, la concentración de ozono y la concentración de radicales hidroxilo presentes en el medio, respectivamente. Asumiendo que R_{ct} definido como la razón entre la concentración de ozono y radicales hidroxilo (Buffle y col, 2006), se puede considerar constante, al menos en algunas etapas de la ozonización, la expresión integrada de la Ecuación (9) toma la siguiente forma

$$(10) \quad \ln \frac{C_{i0}}{C_i} = k_{O_3} \int_0^t C_{O_3} dt + k_{HO\cdot} \int_0^t C_{HO\cdot} dt = (k_{O_3} + R_{ct} k_{HO\cdot}) \int_0^t C_{O_3} dt = k_{R3} \int_0^t C_{O_3} dt$$

Donde el parámetro cinético k_R permite ajustar la velocidad de eliminación de los contaminantes mediante una cinética de orden 2. Un razonamiento semejante al expuesto se puede utilizar para describir la cinética de mineralización de la materia orgánica (Ecuación 11), cambiando el parámetro por el valor de DOC.

$$(11) \quad \ln \frac{DOC_0}{DOC} = k_{O_3} \int_0^t C_{O_3} dt + k_{HO\cdot} \int_0^t C_{HO\cdot} dt = (k_{O_3} + k_R) \int_0^t C_{O_3} dt$$

La expresión matemática de la Ecuación 11 permite ajustar los resultados obtenidos en los procesos de ozonización llevados a cabo en aguas procedentes de EDAR. En la figura 5 se muestra el grado de correlación entre los datos experimentales y los estimados con el modelo, pudiéndose observar dos pendientes, que determinan dos cinéticas distintas de ozonización. La etapa de mayor k_R (I), de mayor pendiente, corresponde a la mineralización de los compuestos

iniciales. Posteriormente, tiene lugar una etapa más lenta (II) de mineralización de los compuestos intermedios.

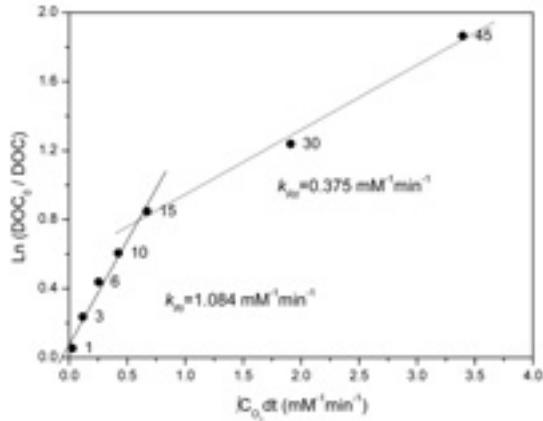


Figura 5. Determinación de los parámetros cinéticos k_{R1} y k_{R2} de ozonización de una muestra de agua procedente de EDAR D070208 (Domesticas/año/mes/día) utilizando pulsos de 0,15 mL de H₂O₂ (30% m/v) cada 5 min. pH=8,09-8,23, T=25°C; flujo de gas 0,36 Nm³ h⁻¹, concentración de ozono en el gas: 45,9 g Nm⁻³. Los números representan muestras a tomadas a diferentes tiempos (minutos) (Rosal y col, 2009).

En la tabla 4 se muestran los parámetros cinéticos y el grado de eliminación de DOC, para distintas muestras de aguas procedentes de EDAR y distintas condiciones de operación, utilizando un pH próximo a 8 y peróxido de hidrógeno y sin utilizar peróxido de hidrógeno. Después de 5 minutos de ozonización las dosis de ozono consumidas fueron de 19 mg L⁻¹ y 30 mg L⁻¹ en el caso de O₃/HO⁻ y O₃/H₂O₂ respectivamente. Durante este periodo tuvo lugar la etapa de mayor velocidad de mineralización, correspondiente a los parámetros cinéticos k_{R1} (tabla 4). La eliminación de DOC no fue inferior al 40%, con valores medios de 6 mg O₃ consumido/mg DOC eliminado, para el sistema ozono-peróxido de hidrógeno. En el caso de ozono en medio alcalino la eliminación de DOC no fue inferior al 10%, con valores medios de 18 mg O₃ consumido/mg DOC eliminado. A mayores tiempos de ozonización, aumenta el grado de mineralización, sobre todo en el caso del sistema ozono-peróxido de hidrógeno, sin embargo, corresponderían a tiempos de la etapa lenta del proceso

Tabla 4. Eliminación de DOC y parámetros cinéticos de las muestras (año/mes/día) procedentes de efluentes de EDAR con influentes domésticos (D) y urbanos (U) a T=25°C y pH=7,8-8,7 con ozonización alcalina (O_3/HO^-) (A) y ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2) con pulsos de 0,15 mL de H_2O_2 (30% m/v) cada 5 min (B) (Rosál y col, 2009)

A)				B)			
Muestra	DOC eliminado (%)	k_{R_i} ($mM^{-1} min^{-1}$)	$k_{R_{ii}}$ ($mM^{-1} min^{-1}$)	Muestra	DOC eliminado (%)	k_{R_i} ($mM^{-1} min^{-1}$)	$k_{R_{ii}}$ ($mM^{-1} min^{-1}$)
D070125	49,3	-	0,059	D070206	91,3	0,823	0,125
D070206	12,1	0,042	0,024	D070208	85,8	1,084	0,375
D070208	10,5	0,055	0,027	D070308	62,7	0,996	0,084
D070306	16,7	0,012	0,009	D070417	85,4	0,337	0,192
D0700308	12,7	0,044	0,023	D070419	76,4	0,496	0,047
D070417	12,2	0,039	0,017	D070529	59,0	1,130	0,031
U070222	17,0	0,582	0,015	D070531	89,9	0,857	0,084
U070416	58,7	0,235	0,029	D070612	59,9	0,965	0,043
U070419	78,7	0,386	0,075	U070205	90,5	1,226	-
U070528	55,3	0,163	0,034	U070208	100	2,130	-
				U070222	92,1	1,744	0,261
				U070305	88,4	0,513	-
				U070308	85,6	0,220	0,165
				U070416	94,2	1,270	0,159
				U070419	95,0	0,525	-
				U070528	89,7	0,789	0,222

–parámetros cinéticos $k_{R_{ii}}$ – donde el consumo de ozono haría inviable el tratamiento de caudales de agua importantes.

Eliminación de contaminantes emergentes

En la tabla 5 se muestran, en función del tiempo de ozonización, las variaciones de concentración de 36 compuestos y metabolitos del grupo PPCP, habitualmente presentes en las aguas de EDAR en concentraciones del orden de $ng L^{-1}$. La tabla muestra que el 99% de los compuestos desaparecen a los 5 minutos de tratamiento para los dos sistemas –ozono alcalino y ozono-peróxido de hidrógeno– aunque la variación de DOC es menor en el caso del sistema ozono alcalino. Estos hechos determinan: i) que las constantes cinéticas de ozonización directa de los PPCPs son

altas (Huber y col, 2003), ii) que el sistema ozono-peróxido de hidrógeno acelera la mineralización por vía radical, consumiendo ozono para generar radicales hidroxilo e inhibiendo la ozonización directa debido a la menor concentración de ozono en el medio. Lo que explicaría que después de 5 minutos, la carga contaminante cuando se utiliza peróxido de hidrógeno ($150 ng L^{-1}$) sea mayor que cuando no se utiliza ($8 ng L^{-1}$), y iii) que es posible optimizar el consumo de ozono según los objetivos del tratamiento, utilizando ozono como único oxidante, si lo que se pretende es eliminar compuestos presentes en el agua, y en combinación con peróxido de hidrógeno, si lo que se pretende es mineralizar la materia orgánica.

Como reflexión general se puede concluir que las tecnologías basadas en el ozono se han utilizado desde principios del siglo XX en la desinfección y eliminación

Tabla 5. Variación de la concentración (ng L⁻¹) de los contaminantes emergentes presentes en el agua procedente de una EDAR de 375.000 h.e., en función del tiempo de proceso y diferentes condiciones de operación, O₃/HO⁻ y O₃/H₂O₂. Concentración inferior al límite de detección (<l.d.) (Rosal y col, 2009)

Compuesto Tiempo (min)	O ₃ /HO ⁻					O ₃ /H ₂ O ₂				
	0	5	10	20	30	0	5	10	20	30
4-metilaminoantipirina	22	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	22	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Ácido mefenámico	42	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	40	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Antipirina	21	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	20	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Atenolol	717	8	<l.d.	<l.d.	<l.d.	849	8	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Bezafibrato	126	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	139	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Carbamazepina	61	2	<l.d.	<l.d.	<l.d.	65	2	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Carbamazepina epoxido	13	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	14	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Codeína	572	6	6	9	10	741	70	44	50	49
Diazepan	351	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	329	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Diclofenaco	2	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	3	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Eritromicina	216	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	369	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Fluoxentina	120	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	126	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Furosemida	135	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	54	15	3	<l.d.	<l.d.
Gemfibrozil	71	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	101	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Hidroclorotiazida	618	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	608	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Indomicin	1.470	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	1.301	15	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Ketoprofeno	40	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	47	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Ketorolaco	335	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	346	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Mepivacaina	71	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	85	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Metoprolol	5	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	5	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Metronidazol	16	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	18	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
N-acteil-4-antipirina	188	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	212	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
N-formil-4-antipirina	334	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	389	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Naproxeno	2.065	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	2.163	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Ofloxacino	1.029	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	1.096	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Omeprazol	464	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	565	33	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Paraxantina	164	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	181	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Propranolol	27	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	30	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Ranitidina	224	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	297	7	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Salbutamol	5	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	6	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Sotalol	11	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	13	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Sulfametoxazol	117	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	150	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Trimetoprima	59	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	69	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.

de los contaminantes orgánicos presentes en el agua. La aplicación del ozono como único oxidante no es viable debido a los altos costes de inversión y de operación, pero se ha demostrado que, en combinación con procesos biológicos convencionales y determinando los objetivos de regeneración (grado de mineralización, eliminación de contaminantes emergentes, desinfección, etc.), es posible optimizar los costes de tratamiento. La generalización del uso del ozono en la regeneración de aguas residuales dependerá de los esfuerzos de investigación para desarrollar generadores de ozono de mayor rendimiento: consumo de energía/generación de ozono, y procesos de ozonización más eficaces, mejorando aspectos como la transferencia de ozono al agua, el diseño de los reactores y el diseño de otros procesos basados en el ozono, como la ozonización catalítica heterogénea o la combinación del ozono con otros oxidantes o formas de energía como UV o ultrasonidos, además del desarrollo de una normativa que potencie el uso de agua regenerada para aquellas aplicaciones en las que no es necesario el agua potable.

4. Nomenclatura

a	area interfacial específica gas-líquido [m^{-1}]
c_{O_3}	concentración de ozono disuelto en agua [M]
$c_{O_3}^*$	concentración de equilibrio de ozono disuelto en agua [M]
ct_{O_3} , ct_{10}	concentración-tiempo de exposición para ozono [M s]
d_b	diámetro de burbuja [m]
	difusividad del ozono [$m^2 s^{-1}$]
	difusividad del oxígeno [$m^2 s^{-1}$]
DOC	carbono orgánico disuelto [$mg L^{-1}$]
EDC	disruptores endocrinos
H_e	constante de la ley de Henry [atm mole fraction $^{-1}$]
H_{O_3}	velocidad de absorción ó flujo de ozono [$mol m^{-2} s^{-1}$]
k_d	constante cinética de descomposición de ozono (unidades dependientes del orden de reacción)
$k_{HO\cdot}$	constante cinética de la iniciación hidróxido de la descomposición de ozono [$M^{-1} s^{-1}$]

$k_{HO_2^-}$	constante cinética de la iniciación hidroperóxido de la descomposición de ozono [$M^{-1} s^{-1}$]
k_{O_3}	constante cinética para la reacción directa con ozono [$L mol^{-1} s^{-1}$]
$k_{HO\cdot}$	constante cinética para reacciones con radical hidroxilo [$L mol^{-1} s^{-1}$]
k_L	coeficiente de transferencia de masa individual fase líquida [$m s^{-1}$]
$k_L a$	coeficiente volumétrico de transferencia de masa [s^{-1}]
	presión parcial del ozono en el gas [Pa]
PPCP	productos farmacéuticos y de cuidado personal
Sc	número de Schmidt [$m_L r_L^{-1}$]
TOC	carbono orgánico total [$mg L^{-1}$]
R_{ct}	relación hidroxilo ozono
u_g	velocidad superficial del gas [$m s^{-1}$]

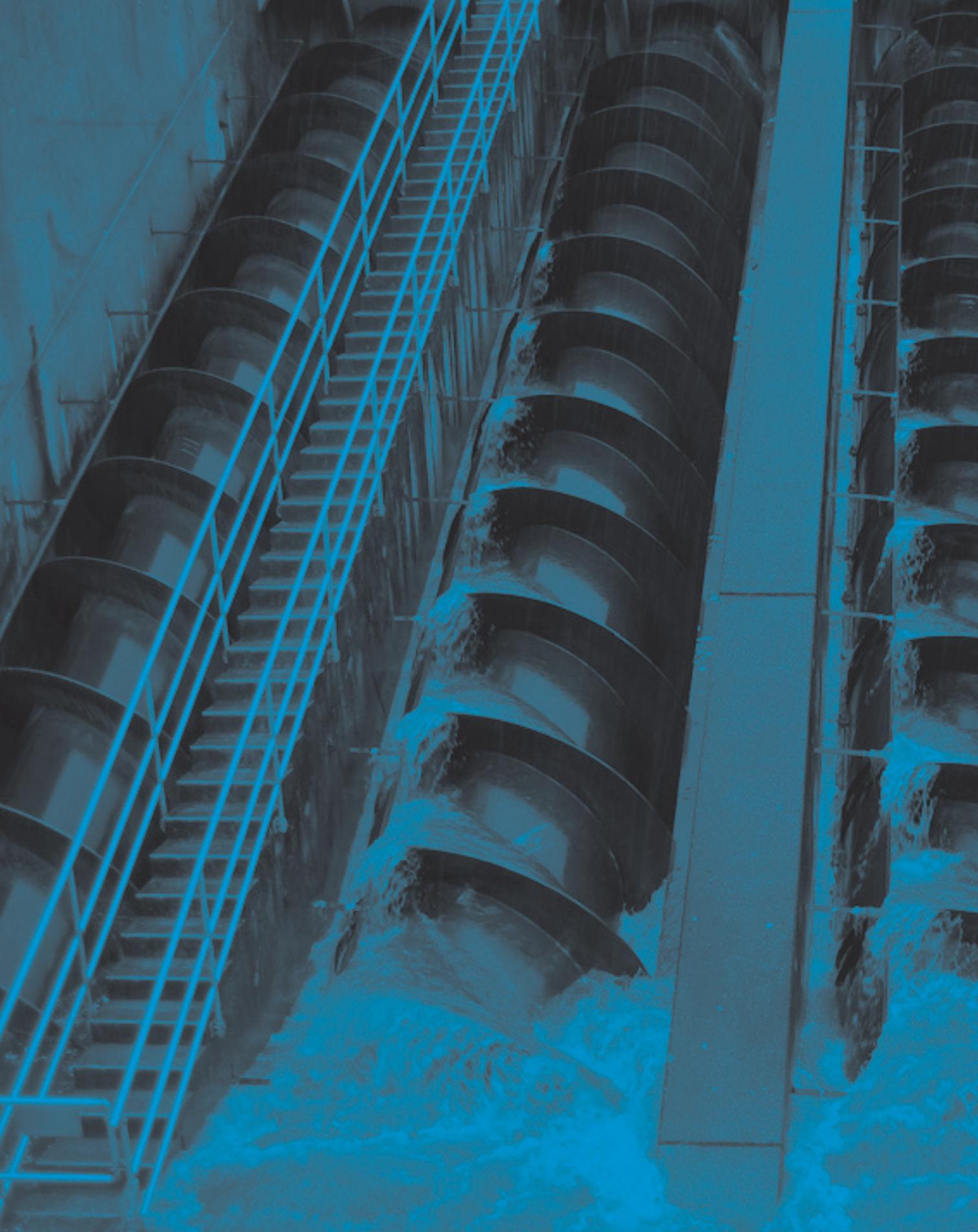
Letras griegas

e_g	gas holdup [-]
m_L	viscosidad del líquido [$kg m^{-1} s^{-1}$]
r_L	densidad del líquido [$kg m^{-3}$]
s_L	tensión superficial [$N m^{-1}$]

5. Bibliografía

- Aparicio, M.A., M. Eiroa, C. Kennes, M.C. Veiga, J. Hazard. Mater. 143 (2007) 285-290.
- Beltrán, F.J. Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems, CRC, Boca Raton, 2004.
- Beltrán, F.J. Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems, CRC Press LLC, Florida, 2004, pp. 70-87.
- Bijan, L., M. Mohseni, Water Res. 39 (2005) 3763-3772.
- Buffle, M.O., J. Schumacher, S. Meylan, M. Jekel, U. Gunten. Ozone Sci. Eng. 28 (2006) 245-249.
- Charpentier, J.C. Mass-transfer rates in gas-liquid absorbers and reactors, in: T.B. Drew, G.R. Cokelet, H.W. Hoopes Jr. and T. Vermeulen (Eds.), Advances in Chemical Engineering, vol. 11, Academic Press, New York, 1981, pp. 3-133.
- Danckwerts, P.V. Gas Liquid Reactions, (1970) McGraw-Hill, New York, p. 113.

- Hoigné, J., Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozone and advanced oxidatin processes, in *The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 5, Part C, Quality and Treatment of Drinking Water II, Springer, Berlin-Heidelberg, 1998.
- Hoigné, J., in: *Handbook of environmental chemistry* 5, Springer, Berlin, 1998, pp. 83-142.
- Huber, M.M., S. Canonica, G.Y. Park, U. Gunten, *Environ Sci. Technol.* 37 (2003) 1016-1024.
- Kaindl, N., *Water Sci. Technol.* 62.11 (2010) 2710-2719.
- Kasprzyk-Hordern, B., M. Ziolek, J. Nawrocki. *Appl. Catal. B: Environ.* 46 (2003) 639-669.
- Paraskeva, P., N.J.D. Graham, *Desalination* 186 (2005) 47-56.
- Poling, B.E., J.M. Prausnitz, J.P. O'Connell. *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York, 2001, p. 25.
- Rodríguez, A., R. Rosal, J.A. Perdigón-Melón, M. Mezcuca, A. Agüera, M.D. Hernando, P. Letón, A.R. Fernández-Alba, E. García-Calvo, in: D. Barceló, M. Petrovic (Eds.), *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal*, Springer-Verlag.
- Tomiyasu, H., H. Fukutomi, G. Gordon. *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2962-2966.
- Rosal, R., A. Rodríguez, J.A. Perdigón-Melón, A. Petre, E. García-Calvo, *Chem. Eng. J.* 149 (2009) 311-318.
- Rosal, R., A. Rodríguez, J.A. Perdigón-Melón, A. Petre, E. García-Calvo, M.J. Gómez, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, *Water Res.* 44 (2010) 578-588.
- Rosal, R., A. Rodríguez, J.A. Perdigón-Melón, M. Mezcuca, M.D. Hernando, P. Letón, E. García-Calvo, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, *Water Res.* 42 (2008) 3719-3728.
- Buhler, R.E., S. Staehelin, J. Hoigné, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 2560-2564.
- Chalmet, S., M. Ruiz-López. *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 1945.
- Schaefer, S., M. Sievers, A. Ried, in: *International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, 2009*, CUTEC Serial Publication N° 72.
- Staehelin, S., J. Hoigné. *Vom Wasser* 61 (1983) 337-348.
- Staehelin, S., R.E. Buhler, J. Hoigné, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 5999-6004.
- von Gunten, U., *Water Res.* 37 (2003) 1443-1467.



Uso de catalizadores en procesos de ozonación de contaminantes emergentes del agua

F.J. Beltrán, F.J. Rivas, O. Gimeno y P.M. Álvarez

Departamento de Ingeniería Química y Química Física. Universidad de Extremadura. 06006 Badajoz.

RESUMEN

Uno de los procesos de oxidación avanzada que está siendo actualmente objeto de investigación es la combinación entre ozono y catalizadores lo que puede denominarse ozonación catalítica, por un lado, y su rama fotolítica también llamada ozonación fotocatalítica para tratar contaminantes del agua. En este capítulo se da cuenta de los fundamentos de estos procesos, de los resultados obtenidos con diversos catalizadores y del actual progreso que se alcanza principalmente en la ozonación catalítica en presencia de radiación. En cuanto a los catalizadores, se presentan datos obtenidos con diversos de ellos como óxidos de metales de transición soportados, perovskitas y carbones activados que se desarrollan a través de mecanismos LH o a través de la participación de radicales libres hidroxilo lo que representa un proceso de oxidación química avanzada. En cuanto a la ozonación fotocatalítica se presentan resultados obtenidos de la aplicación de diferentes fuentes de radiación, desde la muy energética de 254 nm hasta la solar.

Palabras clave: Ozono, ozonación catalítica, ozonación solar fotocatalítica, contaminantes emergentes, procesos de oxidación avanzada

1. Introducción

La eliminación de compuestos orgánicos presentes a baja concentración (desde mg/L a ng/L) en el agua es un problema a resolver en materia de depuración y potabilización de aguas. Muchos de estos compuestos están desde hace tiempo catalogados como contaminantes prioritarios y tienen establecidos máximos niveles de contaminación (MCL) por las agencias oficiales medioambientales (Chave, 2001). Dentro de esta categoría pueden citarse los fenoles, pesticidas, hidrocarburos aromáticos saturados, compuestos halogenados como los trihalometanos, etc. Desde hace una década, no obstante, un nuevo grupo de contaminantes ha emergido cuya procedencia es principalmente la industria farmacéutica, si bien no son las descargas a los cauces de aguas de estas industrias las principales causantes de la presencia de estos fármacos en ellos,

principalmente en agua residual urbana (Nelson y col., 2011), sino más bien su extensivo uso para fines médicos que ha dado lugar a este tipo de contaminación. Así, una gran parte del fármaco ingerido (antibióticos, analgésicos, antidepresivos o estimulantes, hormonas, etc) es excretado en la orina sin alterar y va a parar a las aguas residuales. En este grupo de contaminantes se encuentran también los productos de uso personal. Estudios realizados sobre su carácter tóxico han generado informes potencialmente alarmantes sobre su carácter cancerígeno y alterador de los sistemas endocrinos de seres vivos (Escher y col., 2011). A pesar de ello, estos contaminantes no tienen aún establecidos sus MCL y han pasado a denominarse emergentes.

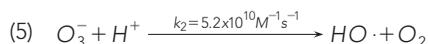
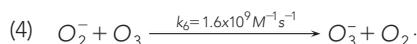
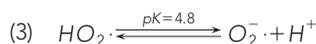
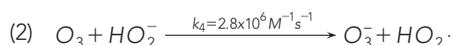
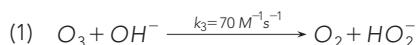
La potencial toxicidad de los contaminantes emergentes unida a la falta de eficacia de los procesos con-

vencionales de tratamiento de aguas, principalmente tratamientos primario y secundario, han disparado la necesidad por encontrar tratamientos adecuados para su eliminación. Estudios realizados hasta la fecha han mostrado que los procesos de membrana y los de oxidación avanzada pueden resultar de gran utilidad y, tal vez, los, hasta el momento, únicos tipos de tratamiento adecuados para ello (Tambosi y col., 2009).

De ambos tipos de procesos, la oxidación química avanzada que se caracteriza por la generación de radicales libres hidroxilo para ser utilizados como oxidantes, es la tecnología que permite la destrucción de los contaminantes y no solamente la separación de los mismos del agua como sucede en los procesos de membrana. Por esta razón, la bibliografía muestra un extenso número de trabajos de investigación con Procesos de Oxidación Avanzada (POA) donde se utiliza ozono, peróxido de hidrógeno, radiaciones, etc. (Espuglas y col., 2007; Ternes y col., 2003). Estos radicales libres son de fuerte poder oxidante (sólo el fluor y el oxígeno atómico tienen un potencial redox más elevado), y reaccionan de manera no selectiva con la mayor parte de la materia inorgánica y orgánica presente en el agua, dado que las constantes cinéticas de sus reacciones varían entre $10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para compuestos tan refractarios como algunos hidrocarburos halogenados y $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para otros compuestos como fenoles que representan un grupo importante de contaminantes prioritarios (Buxton y col., 1988).

Entre los POA, los que conllevan el uso de ozono forman un grupo bien definido y están caracterizados por la elevada reactividad del ozono y su capacidad de combinarse con diferentes agentes para aumentar el rendimiento del proceso de oxidación. El ozono, cuya aplicación en tratamiento de aguas data de finales del siglo XIX cuando se utilizaba exclusivamente como desinfectante, es ya un oxidante clásico en el tratamiento de aguas, a pesar de su principal desventaja: tener que generarse in situ lo que requiere una cierta inversión en la adquisición de equipos de generación, reactores, etc, y ser un proceso dependiente de la energía eléctrica necesaria para su generación a partir de cualquier gas rico en oxígeno, especialmente aire u oxígeno líquido. La ozonación simple, es decir, la aplicación de ozono sin la combinación de

ningún otro agente químico o físico, es ya de por sí un proceso de oxidación avanzada, dependiendo de las condiciones de pH del agua y de la naturaleza y concentración de los contaminantes en ella presentes. En efecto, el ozono puede reaccionar bien directamente con la materia orgánica del agua o descomponer en radicales libres por la acción de iones hidroxilo que catalizan su descomposición o a partir de subproductos generados en las reacciones directas, principalmente peróxido de hidrógeno o incluso en algunos casos los propios radicales libres (Staehelin y Hoigné, 1985). Así, es conocido el mecanismo clásico de descomposición de ozono cuyas primeras reacciones son:



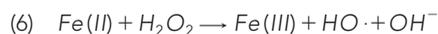
No obstante lo anterior, algunas reacciones directas del ozono dan lugar a la generación de radicales que finalmente conducen al radical hidroxilo. Por ejemplo, la ozonación de fenoles da lugar no solo a peróxido de hidrógeno sino de forma directa a una cierta cantidad de radicales peróxido que pueden posteriormente reaccionar con el ozono y dar lugar al radical hidroxilo (Mvula y von Sonntag, 2003). La generación de radicales hidroxilo, no obstante, en procesos con ozono solo (ozonación simple) no permite conseguir altas eficacias de eliminación de la materia orgánica, COT, aunque los productos inicialmente presentes como numerosos fármacos son destruidos por ozono en cuestión de minutos (Huber y col., 2003).

La mineralización del agua es, pues, el objetivo de estos procesos pues no solo es el compuesto inicial el potencialmente peligroso sino los subproductos generados, a menudo muy refractarios a la acción directa del

ozono. Se hace pues necesario incrementar la concentración de radicales hidroxilo pues éstos son los únicos agentes químicos capaces de eliminar el COT remanente del agua, incluso el debido a compuestos tan refractarios como el ácido oxálico. Los POA de ozono, que implican la combinación del mismo con otros agentes permiten elevar la concentración de radicales. En este grupo se encuentran los procesos de perozona y fotólisis de ozono o combinaciones de ozono con peróxido de hidrógeno (objeto de estudio en otro informe paralelo a éste) y la fotólisis de ozono, principalmente mediante radiación UVC de 254 nm por citar el proceso O_3/UV más estudiado hasta la fecha, algunos de cuyos resultados se mostrarán posteriormente (Beltrán, 2003). Actualmente, sin embargo y con relación a los POA de ozono, una de las tecnologías que está recibiendo mayor atención es la ozonación catalítica e incluso más recientemente, la ozonación fotocatalítica, es decir, la aplicación de ozono y catalizadores sin y con radiación simultáneas, respectivamente.

Además de su aplicación en la Industria Química para la síntesis, en condiciones más ventajosas, de numerosos productos de interés, los procesos catalíticos pueden constituir una alternativa para la mejora de diferentes tecnologías medioambientales. Así, en relación con el tema estudiado en este capítulo, el tratamiento de aguas mediante procesos de oxidación catalítica ha sido desde hace tiempo objeto de estudios diversos como lo ponen de manifiesto algunos procesos ya clásicos como el Fenton (Lipczynska-Kochany, 1991) o la oxidación fotocatalítica (Bhatkhande y col., 2001) aplicables en condiciones ambientales de presión y temperatura o ya en condiciones más drásticas la oxidación húmeda catalítica (Kolaczowski y col., 1999). Los tres procesos son parte de las tecnologías denominadas de oxidación avanzada.

Centrando el estudio en los procesos a condiciones medioambientales (20-25°C y 1 atm), los procesos catalíticos de oxidación avanzada más conocidos por la antigüedad en su investigación son los ya citados de Fenton y oxidación fotocatalítica. El primero de ellos se caracteriza por la combinación entre Fe(II) y peróxido de hidrógeno para generar radicales hidroxilo según:



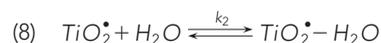
A partir de la formación de radicales hidroxilo se desencadena un mecanismo de reacciones una de las cuales es la de oxidación mediante el radical OH de la materia presente en el agua. Dada la inestabilidad del Fe(II) en disolución a pH neutro, este proceso requiere de la adición de ácidos para situar el pH entre 2,5 y 3,5 lo que resulta a priori un inconveniente.

El proceso de oxidación fotocatalítica, es decir, la aplicación simultánea de aire u oxígeno, radiación y un semiconductor, principalmente, titanía (TiO_2) es otro proceso largamente conocido y aplicado en la eliminación de numerosos compuestos pero que aún no se ha desarrollado a gran escala principalmente por dos razones: la necesidad de separar el fotocatalizador, que tiene elevada efectividad si se utiliza en polvo (tamaño de decenas de nm) y en los largos tiempos de reacción necesarios para eliminar el COT de forma significativa, pues se requieren horas para ello. En este proceso de fotocatalisis se requiere que la radiación incidente sobre la superficie del fotocatalizador tenga un mínimo de energía, la necesaria para que los electrones de la capa de valencia del semiconductor pasen a la banda de conducción. En el caso del TiO_2 esta energía es de 3,2 eV de modo que una radiación de 387,5 nm es suficiente para producir ese salto electrónico (Bhatkhande y col., 2001). Es evidente que todo tipo de radiación UVC, UVB y parte de la UVA pueden desempeñar ese papel. Hasta el momento la mayoría de trabajos publicados sobre este POA utilizan radiación UVC aunque en los últimos años se está notando un cambio hacia radiaciones más ecológicas, tipo UVA o incluso la utilización de radiación solar directa (Malato y col., 2009). Las principales reacciones del proceso de oxidación fotocatalítica heterogénea son (Turchi y Ollis, 1990):

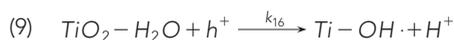
La absorción de radiación por el catalizador para dar lugar a puntos oxidantes en la capa de conducción y electrones reductores en la de valencia:



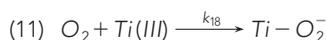
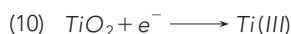
* La adsorción de agua sobre puntos activados del semiconductor:



* La formación de radicales hidroxilo a partir de los puntos oxidantes creados en la capa de conducción:



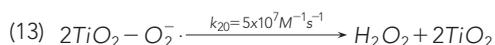
* La captura de los electrones de la capa de Valencia mediante un agente oxidante (oxígeno, principalmente) para evitar la recombinación punto oxidante-electrón y la inhibición del proceso:



También, los radicales superóxido adsorbidos pueden reaccionar con la materia orgánica:



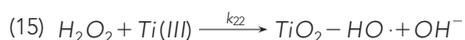
o recombinarse para formar peróxido de hidrógeno:



Además, los radicales hidroxilo pueden formarse de la fotólisis de peróxido de hidrógeno:



y a partir de la oxidación de Ti(III) sobre la superficie del semiconductor:



Como se observa, en el proceso se generan dos posibles vías de oxidación, por un lado la aparición de centros en la banda de valencia del semiconductor (h^+) fuertemente oxidantes que o bien reaccionan directamente con la materia orgánica o dan lugar a radicales hidroxilo al reaccionar con el agua adsorbida, y por otro lado, la formación de radicales superóxido al capturar el oxígeno los electrones de la capa de conducción. Estos radicales pueden recombinarse para generar peróxido de hidrógeno o atacar directamente a la materia orgánica si bien, salvo en algunos casos, las constantes cinéticas de estas reacciones son muy bajas en comparación con las del radical hidroxilo

de modo que el papel del oxígeno es básicamente capturar los electrones de la banda de conducción e impedir la reacción indeseable de recombinación de los mismos con los puntos oxidantes de la banda de valencia lo que inhibiría el proceso.

De los antecedentes expuestos se deduce que las tecnologías de oxidación catalítica de aguas tienen aún un largo recorrido de investigación que realizar dadas las posibilidades de estos sistemas de mejorar su eficacia mediante combinaciones de diferentes agentes. Así, en este capítulo se informa de resultados alcanzados por este grupo de investigación en procesos de ozonación catalítica y fotocatalítica desarrollados durante los últimos años ya sea en el Proyecto Consolider CSD2006/0044 o en otros de los programas nacionales de Productos y Procesos Químicos o Ciencias y Tecnologías Medioambientales.

2. Parte experimental

2.1. Productos y disoluciones

En general los productos utilizados han sido adquiridos a empresas suministradoras como Sigma-Aldrich en el caso de compuestos orgánicos, Alcoa caso de partículas de alúmina, Degussa para el semiconductor de TiO_2 , etc. Todos los compuestos orgánicos se utilizaban tal como se recibían sin ningún tipo de tratamiento previo. Una lista de los contaminantes estudiados se muestra en la tabla 1 donde también se presenta la estructura molecular de los mismos, indispensable para predecir posible ataques del ozono.

En los trabajos se utilizaron diferentes tipos de catalizadores, algunos de ellos se adquirieron directamente como fue el caso del TiO_2 pero la mayoría se prepararon utilizando métodos convencionales de coprecipitación o impregnación modificados de acuerdo a procedimientos variables para la mejora de la eficacia de los mismos. Los catalizadores utilizados fueron óxidos metálicos o metales soportados sobre alúmina o ceria principalmente, materiales mesoporosos como el MCM-41 impregnados de metal, o lantanatos mixtos de cobre o cobalto tipo perovskitas. La tabla 2 muestra una lista de algunos de los principales catalizadores prepa-

Tabla 1. Compuestos contaminantes emergentes estudiados

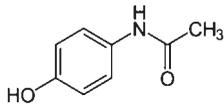
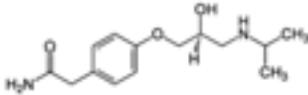
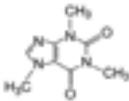
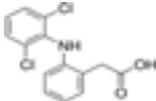
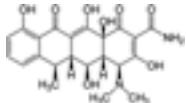
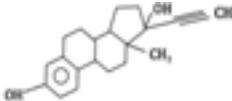
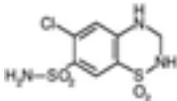
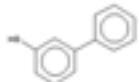
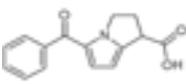
Compuesto	Estructura molecular	Función
Acetaminofeno (ACT)		Analgésico y antipirético (sinónimo:paracetamol)
Antipirina (ATP)		Antiinflamatorio
Atenolol (ATN)		Beta bloqueante
Bisfenol A (BPA)	 Bisfenol A	Plastificante enresinas epoxi, revestimientos y latas de conserva).
Cafeína (CAF)		Alcaloide con efectos estimulantes
Diclofenaco (DCF)		Antiinflamatorio
Doxiciclina (DXC)		Antibiótico
17 α -Ethinilestradiol (ETE)		Hormona sintética
Hidroclorotiazina (HDC)		Diurético tiazídico
Hidroxibifenilo (HBF)		Fungicida y desinfectante
Ketorolaco (KTL)		Analgésico y antiinflamatorio

Tabla 1 (cont.). Compuestos contaminantes emergentes estudiados

Compuesto	Estructura molecular	Función
Metoprolol (MTP)		Beta bloqueante
Norfloxacina (NFX)		Antibiótico
Ofloxacina (OFX)		Antibiótico
Sulfametoxazol (SMT)		Antibiótico
Testosterona (TST)		Hormona androgénica
Trimetoprima (TMP)		Antibiótico

Tabla 2. Características de algunos catalizadores utilizados

Catalizador	S_{BET} m^2g^{-1}	S_{ext} m^2g^{-1}	V_{mir} cm^3g^{-1}	V_{mer} cm^3g^{-1}	Densidad aparente gcm^{-3}	Densidad real, gcm^{-3}	V_T , cm^3g^{-1}	pHpzc
Al_2O_3	288	91	0,103	0,150	1,28	3,98	0,53	8,1
TiO_2/Al_2O_3	139				1,28	3,27	0,41	
Co_2O_3/Al_2O_3	128				1,24	3,37	0,38	
Fe_3O_4/Al_2O_3	103				1,26	3,53	0,38	
Ru/CeO_2	76	54	0,014	0,11				
PerovskitaCu	13,5	13,3	<0,005	>0,026				
PerovskitaCo	13,4	13,3	0,005	0,123				9,8
MCM41	223							
Cu/MCM41	119							
Co/MCM41	160							

Tabla 3a. Propiedades de algunos de los carbones activados utilizados

Carbón Activado	S_{BET} , m^2g^{-1}	Densidad de lecho, gcm^{-3}	Humedad (%)	Cenizas (%)	Tamaño partícula (mm)	Índice Yodo mgg^{-1}	Suministrador
Darco12-20	600	0,37	<12	—	0,43-2,36	600	Aldrich
Hidraffin 110	1000	0,46	<5	<15	0,85-1,7	>950	Lurgi
GMI2000	1050	0,45	<4	<6	0,45-1,7	1000	Gallaquim

Tabla 3b. Propiedades texturales de algunos de los carbones activados utilizados

Carbón Activado	V_{mir} , cm^3g^{-1}	$V_{\text{me+mar}}$, cm^3g^{-1}	S_{ext} , m^2g^{-1}	Densidad aparente gcm^{-3}	Densidad real, gcm^{-3}	V_{T} , cm^3g^{-1}
Darco12-20	<0,334	0,269	83	0,81	1,56	0,594
Hidraffin 110	0,455	0,328	208	0,81	2,03	0,742
GMI2000	0,37<0,286	0,784	337	0,61	1,98	1,134

Tabla 3c. Concentración de grupos superficiales oxigenados (meqg^{-1}) y pH_{pzc} de algunos de los carbones activados

Carbón Activado	Carboxílicos	Lactonas	Hidroxilos	Carbonilos	Ácidos totales	Básicos totales	pH_{pzc}
Darco12-20	165	70	296	262	792	196	6,35
Hidraffin 110	0	0,35	17	147	199	6710	9,72
GMI2000	9	43	87	52	191	523	9,23

rados y utilizados junto con propiedades de caracterización de acuerdo a técnicas indicadas seguidamente.

En otro grupo de trabajos se utilizó carbón activado como catalizador. En estos casos los carbones eran también adquiridos de empresas como Galaquim, Lurgi, Aldrich, etc. La tabla 3 (Pocostales, 2009) muestra las características principales de estos carbones medidas con las técnicas indicadas posteriormente.

Las disoluciones se preparaban bien en agua MILLI Q ultrapura o en aguas residuales procedentes del secundario de plantas urbanas de tratamiento (EDAR).

2.2. Caracterización de catalizadores

En todos los casos los catalizadores eran caracterizados para determinar sus propiedades físicas, textura-

les, químicas, etc, siguiendo diferentes técnicas analíticas. Principalmente se realizaron fisisorción de N_2 mediante un Quantachrome Autosorb 1 para medir la superficie específica por el método de BET, porosimetría de mercurio mediante porosímetros de mercurio Pascal 140 y Pascal 240 capaces de introducir mercurio en poros de 58000 a 1900 y 7500 a 3,7 nm, respectivamente, lo que permitía medir la meso y macroporosidad de las muestras, picnometrías de mercurio y helio en un estereopicnómetro Quantachrome para medir las densidades real y aparente de las partículas catalíticas, espectroscopía infrarroja mediante un equipo Perkin-Elmer 1720 que mide en el rango 4000 a 400 cm^{-1} para determinación estructural, análisis termogravimétrico y calorimetría por escaneo diferencial mediante equipos Mettler TA3000 y termobalanza TG-50 y un calorímetro Mettler DSC-822, respectivamente, para estudiar la composición química de los catalizadores, difracción de rayos X mediante un equi-

po Siemens D5000 para estructura química de los cristales sólidos, medida del PH_{PZC} y, finalmente, determinación de los grupos superficiales en carbones activados (ácidos y básicos) mediante diferentes técnicas de titulación.

2.3. Instalaciones experimentales. Reactores

En cuanto a los equipos experimentales, en todos los casos se disponía de una instalación dotada de un equipo generador de ozono y de un sistema de reacción que variaba en función del tipo de oxidación avanzada a aplicar y del procedimiento que se quería utilizar. Las figuras 1 a 3 muestran tres de los sistemas de reacción principales utilizados. En la figura 1 (Beltrán y col., 2006) se muestra la instalación completa, es decir, el sistema generador de ozono y un sistema de reacción dotado en este caso de un reactor cilíndrico fotoquímico de 1 litro de capacidad dotado de una boca central donde se introducía un pozo de cuarzo o vidrio borosilicatado dependiendo del tipo de radiación UV y con entradas para la alimentación de gas, salida del mismo no reaccionado y toma de muestra. El pozo tenía una

camisa de refrigeración por la que circulaba agua termostatazada para mantener la temperatura de reacción constante.

En otros casos, se utilizó un reactor tanque agitado de mezcla perfecta de cesta (Rivas y col., 2004). En este caso, la barra de agitación terminaba en un conjunto de cestas donde se situaba el catalizador cuando éste se presentaba en partículas de más de 1 mm de tamaño. En el caso de utilizar catalizador o carbón activado en polvo se utilizaba un reactor similar pero dotado de agitación mecánica mediante turbina cargándose la disolución y una cantidad conocida de catalizador para tener finalmente una suspensión agitada. Los reactores tenían entre 1 y 2 litros de capacidad y estaban dotados de entradas y salidas necesarias para alimentar el gas, toma de muestras, agitación, temperatura, etc.

Para reacciones de ozonación fotocatalítica con luz negra se utilizó un reactor similar que se encerraba en una caja para quedar aislado de la luz ambiental. En el interior de la caja y en sus cuatro esquinas se disponían las lámparas de radiación. La caja estaba recubierta interiormente de papel de aluminio para aprovechar al máximo la radiación emitida por las

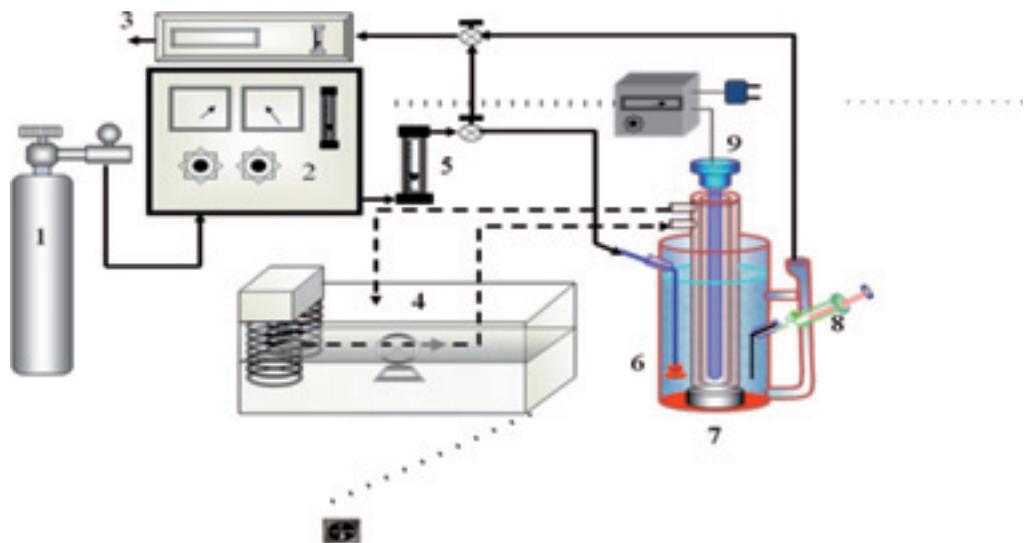


Figura 1. Equipo experimental para ozonación catalítica o fotocatalítica. 1. Botella de oxígeno, 2. Generador de ozono. 3. Analizador de ozono gas. 4. Baño termostático. 5. Muestra. 9 Sistema de alimentación de energía para la lámpara (Beltrán y col., 2006).

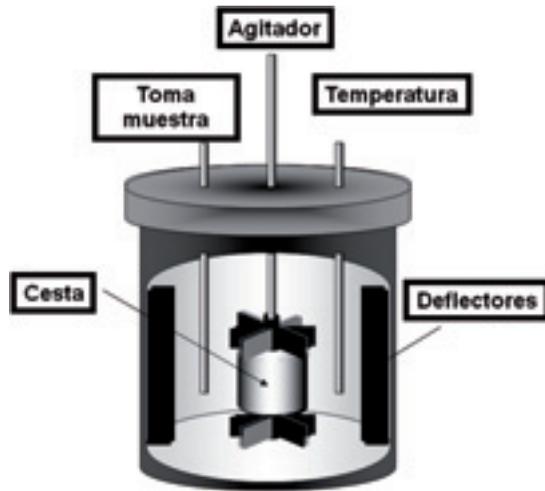


Figura 2. Reactor tanque agitado de cesta para ozonación catalítica con partículas de >1mm (Rivas y col., 2004).

lámparas de modo que aquella que no se absorbía en un primer paso por el reactor lo fuera en un segundo o tercero gracias a la reflexión en las paredes de la caja.

Otro tipo de reactor utilizado fue el mostrado en la figura 3 (Beltrán y col., 2009a). Se trata en este caso de una columna de lecho fijo donde se cargaba el catalizador que se disponía en serie con otra columna de vidrio que actuaba de reactor de ozonación. La disolución acuosa se recirculaba continuamente de una columna a la otra. Más detalles de la instalación pueden consultarse en un trabajo previo (Beltrán y col., 2009a).

Finalmente, se realizaron experimentos con luz solar combinada con ozono y catalizador de TiO₂ en un foto-reactor concentrador parabólico concéntrico (CPC) de 5 litros (1,8 litros irradiados) (ver figura 4) desarrollado por Ecosystem S.A. El reactor tenía 0,25 m² de superficie de reflexión, la placa envolvente estaba realizada en aluminio 320G tenía forma parabólica alrededor de 4 tubos de vidrio borosilicatado de modo que el factor de concentración era casi la unidad y el semiángulo de aceptación de la radiación de 90°. El equipo disponía de un tanque donde se cargaba la disolución y se recirculaba al CPC. Más detalles pueden encontrarse en un trabajo anterior (Rodríguez y col., 2011).

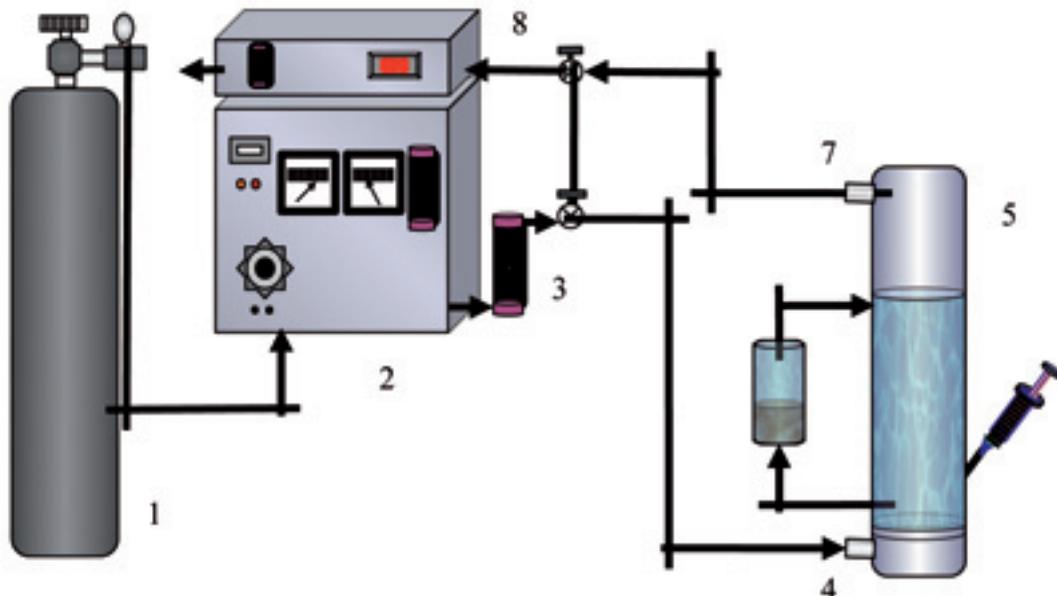


Figura 3. Equipo experimental para ozonación con carbon activado en granos 1. Botella de oxígeno. 2. Generador de ozono. 3. Caudalímetro 4. Entrada de gas. 5. Columna de ozonación 6. Lecho catalítico de carbon activado 7. Salida del gas. 8. Analizador de ozono (Beltrán y col., 2009).

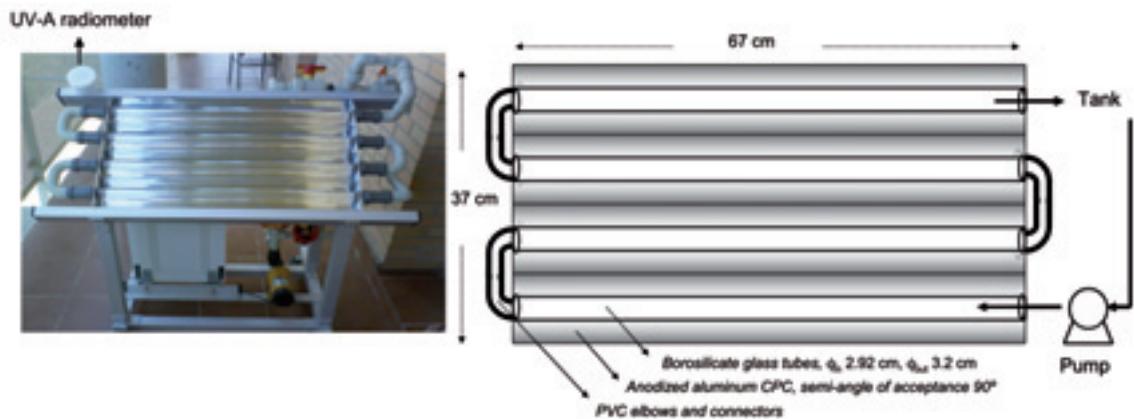


Figura 4. Reactor solar CPC fotocatalítico y principales características (Rodríguez y col., 2011).

2.4. Lámparas de radiación

Se han utilizado tres lámparas de radiación UV además de la luz solar. Para la emisión a 254 nm se utilizó una lámpara de baja presión de mercurio (Heraeus TN 15/35). Para la radiación de 313 nm se utilizó una lámpara de mercurio de alta presión (Heraeus TQ 718) que emitía en el rango 238-579 nm. Sin embargo, con esta lámpara se utilizó un pozo de vidrio que impedía el paso de radiaciones inferiores a 300 nm. Dado que las tres principales longitudes de onda de emisión eran de 254, 313 y 366 nm y como los compuestos a estudiar no absorbían radiaciones superiores a 325 nm la principal radiación absorbida era la intermedia como se indica más antes. Por último, se utilizaron lámparas de luz negra que emiten entre 300 y 400 nm pero con el máximo de radiación en 365 nm. Se trata, por tanto, de lámparas con emisión similar a la radiación UVA de la luz solar.

La intensidad de todas las lámparas se midió mediante actinometría de peróxido de hidrógeno o ferrioxalato (Nicole y col., 1990, Rodríguez y col., 2009), obteniéndose valores entre 10^{-6} y 8×10^{-6} Einstein/Ls.

2.5. Procedimientos

En general, los procedimientos resultaron similares. En primer lugar se cargaba una disolución acuosa conteniendo los productos problema en concentra-

ción conocida y se adicionaba la cantidad correspondiente de catalizador. Pasados unos minutos se alimentaba la corriente de oxígeno u oxígeno-ozono (de concentración previamente conocida) y se tomaban muestras del reactor a diferente tiempo. En ocasiones se esperaba un tiempo para que el catalizador se saturara con los productos de reacción antes de pasar el gas oxidante. En los experimentos de fotocatalisis se ponía en marcha la lámpara de radiación justo antes del paso del oxidante si éste era ozono. Las muestras se filtraban mediante filtros de milliQ para retirar las partículas de catalizador.

2.6. Técnicas de análisis

Los productos orgánicos eran determinados mediante cromatografía líquida de alta presión. Se utilizó un equipo HP1100 dotado de detector de UV-visible o de diodo array. El análisis dependiendo de la presencia de varios productos o de uno solo se realizaba de forma isocrática o variando la composición de la fase móvil y en gradiente. Se utilizaron diversos tipos de columnas dependiendo de la naturaleza de los productos a determinar.

Por otra parte, se analizó en algunos casos la concentración de peróxido de hidrógeno formado durante el transcurso de la oxidación. Para ello se utilizó normalmente el método del complejo de cobalto (Eisenberg, 1976). El ozono se determinó tanto en el gas como en

el agua mediante un analizador de ozono Anseros Ozomat en el primer caso y por el método del Carman Indigo en el segundo (Bader y Hoigné, 1981).

Los parámetros globales indicativos de la contaminación o presencia de materia orgánica fueron el carbono orgánico total e inorgánico (COT e IC), la demanda química de oxígeno (DQO) y la demanda biológica de oxígeno (DBO). Tanto el COT como el IC se determinaron en un analizador de carbono Shimadzu y la DQO y DBO siguiendo métodos estándar.

La concentración de metal lixiviado o adicionado al agua en algún proceso de catálisis homogénea se medía por espectrometría de masas mediante un equipo ICP Perkin Elmer 6500.

Finalmente, la ecotoxicidad de las muestras se determinó mediante ensayos de inmovilización de *Daphnia Magna* utilizando el kit comercial DAPHTOXKIT™ (OECD, 2004, ISO6341, 1996).

El seguimiento de la radiación solar se realizó mediante un radiómetro UV-A de banda ancha que indica la potencia solar instantánea y la energía acumulada por el sistema en esa parte del espectro, modelo ACADUS 85-PLS. El radiómetro está formado por un sensor ultravioleta y un controlador. El sensor ultravioleta, calibrado para la medición de la radiación UV-A solar, fue diseñado y fabricado por Ecosystem, SA. El controlador/integrador LS/3200, fabricado por DESIN Instruments SA, fue programado para realizar las siguientes operaciones: indicar la irradiación UV-A actual; integrar la irradiación UV-A e indicar la energía recibida por el sistema; detener la bomba de circulación cuando se llegue a la consigna de energía requerida en el ensayo; transmitir los valores de irradiación y energía.

3. Resultados y discusión

Siguiendo una secuencia similar a como se ha desarrollado la investigación en este tipo de procesos se presentan y discuten seguidamente algunos de los resultados obtenidos en experimentos de ozonación catalítica y fotocatalítica.

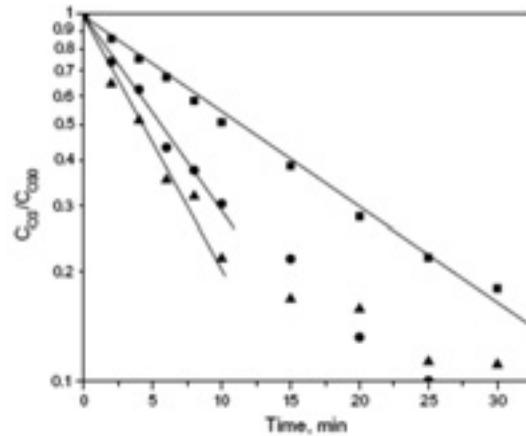


Figura 5. Cinética de primer orden para la descomposición de ozono en presencia y ausencia de carbones activados. Condiciones: pH 7, 20 °C, $CO_3=7-8$ mgL⁻¹, CCA=0,5 gL⁻¹. Símbolos: (■) Ozono sin CA, (●) Ozono con CS30, (▲) Ozono con Hydraffin P110 (Álvarez y col., 2006).

3.1. Ozonación catalítica

3.1.1. Actividad del catalizador

Ha de resaltarse en primer lugar que la ozonación catalítica aquí reflejada se refiere a un proceso heterogéneo en el que el catalizador se aplica como sólido y no disuelto, proceso de catálisis homogénea que también puede desarrollarse simultáneamente y que en la medida de lo posible hay que evitar dado el carácter tóxico de los metales pesados. En primer lugar, ha de comprobarse la actividad del catalizador para descomponer ozono en el agua lo que se comprueba realizando experimentos de descomposición de ozono en agua ultrapura en ausencia de materia orgánica. Por ejemplo, en la figura 5 (Álvarez y col., 2006) se muestra la evolución de la concentración de ozono disuelto con el tiempo en agua en presencia y ausencia de dos carbones activados CS30 e Hidraffin P110. Como se observa, la velocidad de descomposición de ozono en presencia de carbón activado es superior a la que tiene en su ausencia lo que confirma el carácter catalítico (en realidad, promotor, como se explica en el apartado de aspectos cinéticos) del carbón activado.

Cuando, en lugar de carbón activado se utiliza algún catalizador en el que los centros activos son debidos a la presencia de metales es necesario comprobar la estabilidad del catalizador vigilando la lixiviación del metal al agua. Por ejemplo, al realizar experimentos similares con un catalizador de $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Rivas y col., 2004) se observó un aumento de descomposición de ozono lo que parecía confirmar de nuevo el carácter catalítico del proceso pero también un aumento de la concentración de Co(II) disuelto tanto mayor cuanto menor era el pH del medio. En estos casos se hace necesario realizar experimentos de descomposición catalítica de ozono en presencia del metal disuelto para comprobar la posible contribución de la catálisis homogénea.

3.1.2. Ozonación catalítica de subproductos de reacción

De investigaciones previas se ha comprobado que la utilización de catalizadores en procesos de ozonación de compuestos complejos, con anillos aromáticos que presentan grupos funcionales activantes de la sustitución aromática electrofílica, como sucede con una gran parte de fármacos (Huber y col., 2003), la ozonación directa u ozonación simple resulta ser un método muy eficaz para su eliminación pero los subproductos formados son refractarios. Entre estos subproductos destacan los ácidos carboxílicos como el oxálico o el pirúvico que sólo pueden eliminarse mediante oxidación avanzada. Por tanto, en un grupo de experimentos de ozonación catalítica se comenzó por el tratamiento de este tipo de compuestos para confirmar su eliminación del agua y compararla con la obtenida por ozonación simple. En la figura 6 (Beltrán y col., 2005), a modo de ejemplo, se muestra la variación con el tiempo de la concentración remanente de ácido oxálico en experimentos de adsorción, ozonación simple y catalítica utilizando un catalizador de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. También se muestran los resultados de hierro lixiviado (el pH fue de 2,5) y los correspondientes a experimentos de ozonación catalítica homogénea, con Fe(III) , y heterogénea en presencia de t-butanol, una sustancia a menudo utilizada para secuestrar posibles radicales hidroxilo que se generen en el medio.

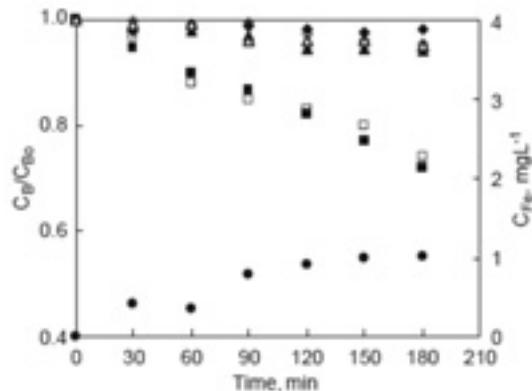


Figura 6. Evolución con el tiempo de la concentración remanente adimensional de ácido oxálico y de la concentración de Fe lixiviado durante la adsorción y ozonación catalítica con $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ de ácido oxálico. Condiciones: $C_{\text{oxal}}=8 \times 10^{-3}$ M, $C_{\text{O}_3\text{ge}}=30$ mgL^{-1} , pH 2,5, Caudal de gas: 24 Lh^{-1} , 20°C. $C_{\text{Fe(III)}}=1$ mgL^{-1} . $C_{\text{cat}}=1,25$ mgL^{-1} . Símbolos: (◆) Ozonación no catalítica. (▲) Adsorción de oxálico sobre el catalizador. (◇) Ozonación catalítica homogénea. (■) Ozonación catalítica heterogénea (□) Ozonación catalítica heterogénea en presencia de 0,01 M t-butanol. (●) Concentración de Fe lixiviado durante la ozonación catalítica heterogénea (Beltrán y col., 2005).

A la vista de la figura 6 puede deducirse que tanto la adsorción como la ozonación simple y catalítica homogénea apenas permitían eliminar ácido oxálico mientras que la ozonación catalítica heterogénea daba lugar a conversiones de oxálico del 55% en 3 horas de reacción. También se observa que la presencia de t-butanol no afectaba la velocidad de oxidación por lo que podía concluirse que este proceso se desarrollaba en ausencia de radicales hidroxilo (ver aspectos cinéticos). Esta conclusión queda reforzada por el hecho de que el t-butanol no se adsorbía sobre el catalizador de modo que no podía competir por centros activos del mismo con el ozono. Asimismo, se observa que el hierro lixiviado alcanza una concentración máxima de aproximadamente 1 mg/L pero que no debe afectar a la cinética de oxidación ya que la oxidación catalítica homogénea es despreciable. No obstante lo anterior, el catalizador utilizado a pesar de su actividad presencia una estabilidad relativa que debe solucionarse. Experimentos y resultados similares se obtuvieron con otros catalizadores de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Beltrán y col.,

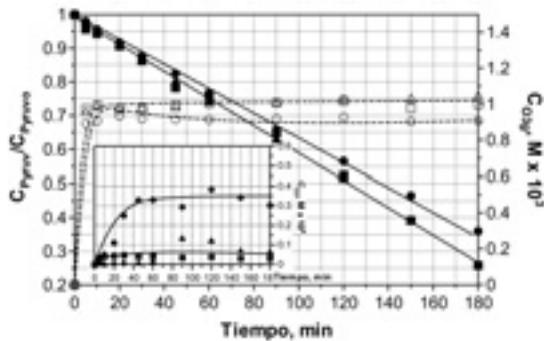


Figura 7. Evolución de la concentración remanente de ácido pirúvico (símbolos sólidos), ozono en el gas de salida (símbolos huecos) y ozono disuelto (figura interna) con el tiempo durante la ozonación catalítica en presencia de perovskitas. Datos: $C_{Pyro}=5 \times 10^{-3} M$, 30 Lh^{-1} , $C_{O_3ge}=50 \text{ mgL}^{-1}$, $20^\circ C$, $pH=6$, Catalizador: $LaTi_{0.15}Cu_{0.85}O_3$; Ciclo de uso: ● 1° , ▲ 2° , ■ 3° (Carbajo y col., 2006).

2003). Otro punto importante a tener en cuenta que prueba la mineralización de la disolución acuosa de ácido oxálico fue la medida de carbono total, que al pH de trabajo resultaba también ser el carbono orgánico total (COT). En todos los casos en los que se trabajó con ácido oxálico el COT teórico deducido de la concentración remanente de ácido oxálico resultó ser prácticamente coincidente con el determinado experimentalmente mediante el analizador de carbono. Por tanto, el ácido oxálico descompone en los productos finales: CO_2 y agua.

Además de catalizadores metálicos o de óxidos de metales soportados o no sobre alúmina preferentemente, se realizaron experimentos con otros como materiales mesoporosos tipo MCM1, perovskitas, etc. En la figura 7 (Carbajo y col., 2006) se muestra la evolución de la concentración remanente de ácido pirúvico (otro producto típico de la ozonación de compuestos orgánicos en agua) con el tiempo durante experimentos de ozonación catalítica en presencia de una perovskita de titanio y cobre ($LaTi_{0.15}Cu_{0.85}O_3$) en los que se ha utilizado el mismo catalizador tres veces consecutivas, es decir, un tiempo total de reacción de 9 horas.

Como puede observarse este catalizador permite conversiones de ácido pirúvico de hasta el 75% en 3 horas y su estabilidad es bastante aceptable después

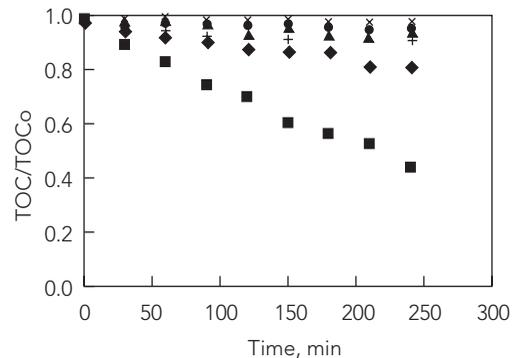


Figura 8. Evolución con el tiempo del COT remanente adimensional durante la adsorción u ozonación de ácido oxálico en presencia y ausencia de carbón activado y t-butanol. Condiciones: $C_{oxal}=720 \text{ mgL}^{-1}$, $C_{O_3ge}=30 \text{ mgL}^{-1}$, $pH=2.5$, $C_{CA}=1.25 \text{ gL}^{-1}$, Tamaño partícula: 1-1,6 mm. Caudal de gas: 15 Lh^{-1} , $20^\circ C$. $C_{tbut}=10-3 \text{ M}$. Símbolos: (●) Adsorción de t-butanol solo. (+) Adsorción de ácido oxálico solo. (▲) Adsorción de t-butanol + oxálico (X) ozonación simple de ácido oxálico. (◆) Ozonación catalítica con CA de ácido oxálico en presencia de t-butanol. (■) Ozonación catalítica con CA de ácido oxálico sin de t-butanol (Beltrán y col., 2002).

de 9 horas de utilización. Debe indicarse que la ozonación simple y catalítica homogénea (con 5 mg/L de $Cu(II)$) y la adsorción de ácido pirúvico sobre el catalizador utilizado dieron lugar a conversiones despreciables de ácido pirúvico lo que confirma la importancia de la oxidación catalítica heterogénea. Los materiales mesoporosos impregnados de Cu o Co utilizados, sin embargo, no mostraron actividad catalítica apreciable.

Finalmente, el carbón activado también fue utilizado en otros trabajos (Beltrán y col., 2002, 2005b) para observar su actividad en la ozonación de los ácidos oxálico y pirúvico, respectivamente. Como sucediera con los catalizadores de óxidos metálicos soportados sobre alúmina, el carbón activado también presentaba una elevada actividad catalítica. La figura 8 (Beltrán y col., 2002) muestra la variación temporal del COT remanente en el agua en experimentos de ozonación simple, adsorción y ozonación simple y catalítica (en presencia del carbón activado). También se llevaron a cabo similares experimentos en presencia de t-butanol.

Como se observa en la figura 8 la adsorción de oxálico independientemente de la presencia de t-butanol y la propia ozonación simple no conducen a apreciables conversiones del COT (es decir, del ácido oxálico) como ya se había observado en experimentos previos pero la ozonación catalítica conducía a una conversión del COT del 60% en 4 horas de reacción. A diferencia de los resultados obtenidos con los catalizadores de óxidos metálicos soportados, en este caso, la presencia de t-butanol inhibía la ozonación catalítica de modo que esta ozonación catalizada (más bien promovida) por el carbón activo es un proceso de oxidación avanzada debido a la acción de radicales hidroxilo.

3.1.3. Ozonación catalítica de fármacos

Conocido el efecto catalítico en la ozonación de subproductos finales de ozonación se procedió a realizar estudios sobre este proceso pero partiendo de disoluciones de compuestos farmacéuticos (ver tabla 1) a menudo encontrados en aguas residuales urbanas. Si bien las concentraciones de estos contaminantes emergentes en las aguas reales no alcanzan los mg/L (con la excepción de procesos de membranas donde son concentrados o en las propias aguas residuales de industrias farmacéuticas) en estos trabajos se aplicaron concentraciones entre 10 y 20 mg/L con objeto de realizar estudios cinéticos precisos y poder seguir la evolución del COT una vez que el compuesto inicial se encontrara en concentraciones de $\mu\text{g/L}$ o inferiores.

En la figura 9 (Beltrán y col., 2010) se muestran, como ejemplo, las curvas de desaparición con el tiempo de diclofenaco (DCF), un compuesto utilizado para mitigar dolores que resulta ser de los más abundantes en las aguas residuales urbanas, para experimentos de ozonación simple y en presencia de perovskitas de cobre y cobalto. Previamente se realizaron experimentos de adsorción de DCF sobre estos catalizadores sin obtener positivos resultados.

En la figura 9 se observa que la presencia del catalizador no ejerce influencia en el proceso de ozonación a pesar de que ésta permite la conversión completa de

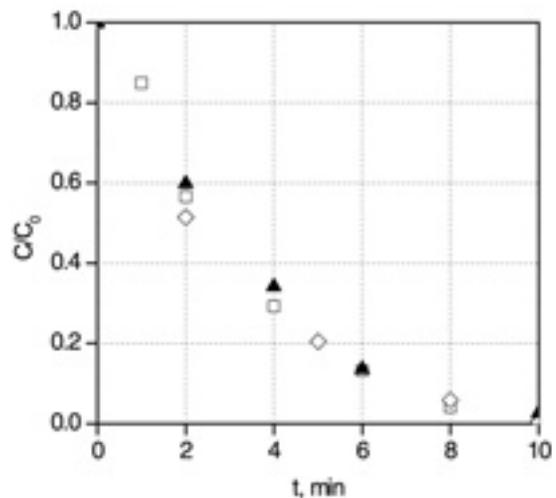


Figura 9. Evolución de la concentración remanente adimensional de diclofenaco con el tiempo en procesos de ozonación en agua ultrapura y con catalizadores de perovskita. Concentración inicial de DCF: 30 mg L^{-1} ; $T = 20^\circ\text{C}$; $C_{\text{O}_3} = 20 \text{ mg L}^{-1}$; pH 7; □ Ozonación simple; ◆ Ozonación catalítica con $\text{LaTi}_{0.15}\text{Cu}_{0.85}\text{O}_3$, 0.1 gL^{-1} ; ▲ Con $\text{LaTi}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_3$, 0.1 gL^{-1} (Beltrán y col., 2010).

DCF en apenas 10 minutos de reacción. Aunque se trabajó a pH neutro, dada la elevada constante cinética de la reacción directa entre el ozono y el DCF, la desaparición de éste se debió a la vía directa de ozonación y no a la posible acción de radicales libres. (ver aspectos cinéticos). En la figura 10 (Beltrán y col., 2010) se observan los resultados alcanzados para el COT en los mismos experimentos de la figura 9.

En este caso, los resultados son muy diferentes puesto que la eliminación del COT está fuertemente afectada por la presencia del catalizador. Así, después de 1 hora de reacción, la ozonación catalítica dio lugar a un 70 o 90% de conversión de COT o mineralización, dependiendo del catalizador utilizado mientras que la ozonación simple sólo permitió alcanzar un 35% de conversión en el mismo tiempo. Los productos intermedios formados desde los primeros momentos de reacción fueron ácidos carboxílicos, sin embargo, la vía de oxidación no puede asegurarse sea a través de radicales hidroxilo. Resultados similares se han obtenido con la mayor parte de los compuestos farmacéuticos mostrados en la tabla 1 no solo con este tipo de

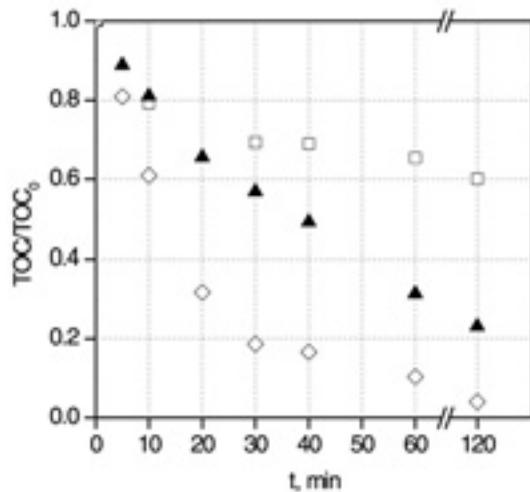


Figura 10. Evolución de la concentración adimensional de COT con el tiempo durante procesos de ozonación de diclofenaco en agua ultrapura con catalizadores tipo perovskita. Condiciones como en la figura 9 (Beltrán y col., 2010).

catalizador sino también con óxidos metálicos (Pocostales y col., 2011) y carbones activados.

La formación de ácidos pirúvico y oxálico fue seguida durante la ozonación catalítica de sulfametoxazole (SMT), un antibiotico tipo sulfonamida, muy utilizado y, en consecuencia, frecuentemente encontrado en aguas residuales. En la figura 11 (Beltrán y col., 2009b) se muestran las curvas de desaparición con el tiempo de SMT, absorbancia de la muestra a 254 nm, COT y ácido pirúvico y oxálico.

Puede observarse que el SMT desaparece en apenas 5 minutos (debido principalmente a la vía directa de ozonación) así como la absorbancia o medida de la insaturación, prueba de la presencia de primeros intermedios conteniendo anillos aromáticos o dobles enlaces que también reaccionan rápido con ozono (Hoigné y Bader, 1983). Se observa asimismo la aparición de peróxido de hidrógeno durante los primeros minutos hasta alcanzar un máximo de concentración a un tiempo aproximadamente igual al de conversión completa de SMT para luego disminuir la concentración con el tiempo. Este peróxido de hidrógeno realiza un papel muy importante en la cinética del proce-

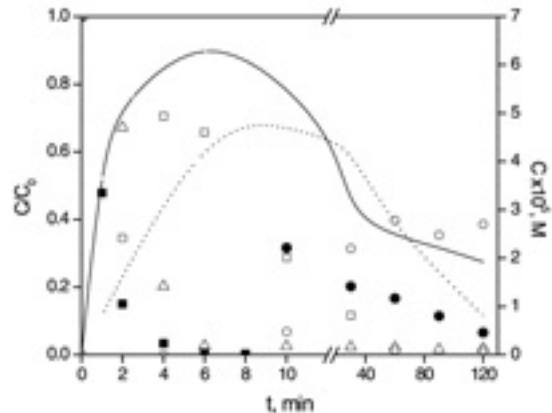


Figura 11. Evolución con el tiempo de las concentraciones adimensionales de sulfametozazol (SMT), COT y absorbancia a 254 nm (eje izquierdo) y las de peróxido de hidrógeno, ozono disuelto, y ácidos pirúvico y oxálico (eje derecho) durante la ozonación de SMT en presencia del carbón activado Darco 12-20. Condiciones: COT inicial: 15 mg L⁻¹; T= 20°C; pH=7; Caudal de recirculación=2 L h⁻¹; C_{O_{3g}}= 20 mgL⁻¹; Caudal de gas=25 L h⁻¹; ● COT; △ Absorbancia a 254nm; ■ C_{SMT}; ○ Ozono disuelto; □ Peróxido de hidrógeno; Línea continua: Ácido pirúvico. Línea discontinua: Ácido oxálico (Beltrán y col., 2009).

so como se discutirá más adelante. Se aprecia también que la concentración de los ácidos carboxílicos sigue una tendencia similar a la del peróxido de hidrógeno pues primero se acumulan en el medio pero después de un tiempo comienza su concentración a disminuir como consecuencia del proceso de oxidación avanzada que tiene lugar favorecido por la presencia de carbón activado. Efectivamente el COT se elimina en un 95% tras 2 horas de reacción. Debe indicarse que este mismo proceso realizado en ausencia de carbón activado da lugar a similares resultados en el caso del SMT (eliminación por vía directa) pero los ácidos carboxílicos, especialmente el ácido oxálico, sólo se acumulan en el medio y por tanto la eliminación del COT es muy reducida, apenas 40% después de 2 horas de reacción.

3.1.4. Ozonación catalítica en aguas residuales

Estudios de ozonación catalítica en aguas residuales también se han realizado con el objetivo de compro-

bar la influencia de la matriz orgánica e inorgánica presente en esas aguas sobre la velocidad de eliminación de los contaminantes. En los trabajos realizados por este grupo de investigación se han seguido aplicando concentraciones de contaminantes emergentes o de otros compuestos denominados contaminantes prioritarios, como fenoles, del orden de mg/L por las mismas razones: poder realizar un seguimiento del COT que permitiera distinguir entre el debido a la propia agua residual y el debido a los contaminantes y hacer el estudio cinético sea más preciso en lo que se refiere a determinaciones de constantes cinéticas o comprobación de modelos cinéticos.

El agua residual en la mayor parte de los casos se obtenía del efluente secundario de una EDAR. En ocasiones se eliminaban del efluente posibles secuestradores de radicales hidroxilo como los carbonatos mediante previa acidificación y posterior neutralización para dejar el pH en 7,5. Un ejemplo de esto se muestra en la tabla 4 donde se presentan las características de un agua utilizada, posteriormente descarbonatada, procedente de la EDAR de Badajoz.

Con esta agua se realizaron diversos estudios de ozonación catalítica utilizando un catalizador de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ para tratar una mezcla de fármacos conteniendo diclofenaco, sulfametoxazole y 17α -etinilestradiol (Pocostales y col., 2011). En este trabajo se realizaron previamente experimentos de adsorción que apenas llevaron a porcentajes de eliminación del COT del 4% y en los que se observó que la presencia de fosfatos para tamponar las disoluciones ejercía un efecto negativo sobre la misma, debido a la competición que aquéllos presentan por los puntos activos del catalizador. Se comprobó en este trabajo que mientras la velocidad de eliminación de los fármacos tanto en agua ultrapura como en la residual era similar, una situación diferente se observaba con el COT o la DQO. Así, en estos casos, la presencia de la matriz orgánica-inorgánica del agua residual retardaba la eliminación de COT. Por ejemplo, después de 2 horas de reacción se alcanzaban porcentajes de mineralización del 67 y 55% en agua ultrapura y residual tratada biológicamente, respectivamente. La diferencia no es muy elevada pero sí claramente indicativa de la competencia entre la matriz original del agua y el COT

Tabla 4. Características de algunos efluentes del tratamiento secundario de aguas residuales urbanas utilizados⁽¹⁾

Parámetro	Valor medio \pm DE
pH	7,52 \pm 0,1
Conductividad, mScm ⁻¹	0,71 \pm 0,01
TSS, mgL ⁻¹	28 \pm 07
SSV, mgL ⁻¹	23 \pm 6
DQO, mgL ⁻¹	64 \pm 15
DBO ₅ , mgL ⁻¹	15 \pm 1
COT, mgL ⁻¹	22 \pm 2
Cl, mgL ⁻¹	26 \pm 1
P-PO ₄ ³⁻ , mgL ⁻¹	5 \pm 0,3
NT, mgL ⁻¹	25 \pm 1
N-NH ₄ ⁺ , mgL ⁻¹	22,3 \pm 1,2
Absorbancia a 254 nm ⁽²⁾	0,25 \pm 0,05

⁽¹⁾ EDAR de Badajoz.

⁽²⁾ En cubeta de cuarzo de 1 cm de paso de luz.

remanente de los fármacos y subproductos de oxidación por los radicales u ozono adsorbido. En cualquier caso, tanto en agua ultrapura como residual, la ozonación simple conducía a peores resultados respecto a la eliminación de COT e incluso del consumo de ozono. Así, para dos horas de reacción en agua residual conteniendo los fármacos, la ozonación simple permitía una conversión del 30% del COT con un consumo de ozono de 37 mg por mg de COT eliminado mientras que la ozonación catalítica conducía a un 55% de eliminación del COT y a 10 mg de ozono consumido por mg de TOC consumido, aspecto éste muy importante desde el aspecto económico del proceso. Otra variable que se estudiaba era el valor del estado de oxidación medio del carbono que resultó ser, después de dos horas de reacción, de 0,8 y 1,8 para la ozonación simple y la catalítica, respectivamente. El estado de oxidación medio del carbono representa una medida de la profundidad de la oxidación y se define como (Kummert y Stumm, 1980):

$$(16) \quad EOC = 4 - 1,5 \frac{DQO}{COT}$$

Una mezcla similar de fármacos en el tipo de agua residual utilizada en el ejemplo anterior se trató con

ozono en presencia de un catalizador de perovskita, $\text{LaTi}_{0,15}\text{Me}_{0,85}\text{O}_3$ siendo el metal cobre o cobalto (Beltrán y col., 2010a). En este caso, se observó que para algunos compuestos la introducción del catalizador no conducía a diferencias significativas en la mineralización como sucedía cuando se trataba la hormona 17α -etinilestradiol pero en otros casos (como el diclofenaco) se observaban diferencias similares a las indicadas en el apartado anterior con el catalizador de óxido de cobalto sobre alúmina.

3.1.5. Estudios cinéticos

El mecanismo de la ozonación catalítica es un tema de actual controversia por las distintas propuestas que sobre el mismo se han realizado y publicado (Legube y Vel Leitner, 1999). En general, deben distinguirse dos procesos consecutivos dependiendo de la naturaleza de los compuestos de partida. Así, con numerosos contaminantes emergentes con los que el ozono reacciona muy rápidamente durante los primeros minutos de tratamiento la ozonación sola o simple es suficiente para su eliminación de modo que no se hace necesaria la utilización de catalizadores. Esto se ha puesto de manifiesto en algunos de los trabajos comentados anteriormente. Los resultados de este periodo permiten, aplicando las ecuaciones cinéticas de las reacciones gas-líquido o cinéticas competitivas (Beltrán, 2004), determinar el valor de las constantes cinéticas (Beltrán y col., 2009c). Pasado este primer periodo en el que se eliminan estos compuestos altamente reactivos con ozono y los primeros intermedios como pone de manifiesto el seguimiento de la absorbancia de la disolución a 254 nm, comienzan acumularse en el agua compuestos refractarios como ácidos saturados. Es a partir de este momento cuando la ozonación catalítica actúa como el principal mecanismo de oxidación. Para el mecanismo de este proceso, no obstante, no existe unanimidad de opiniones puesto que en algunos casos, se propone un mecanismo con participación de radicales libres hidroxilo que comienza con la adsorción de ozono sobre el catalizador (Beltrán y col., 2009c), definiéndose, por tanto, un proceso de oxidación avanzada, pero en otros casos se proponen otras vías sin la participación de estos radicales para justificar, entre otros, el efecto nulo de la presen-

cia de secuestradores de radicales libres sobre la velocidad de desaparición del COT como sucede con el t-butanol (Beltrán y col., 2003). En resumen, puede decirse que cada ozonación catalítica es un caso diferente en el que el mecanismo es altamente dependiente no sólo del catalizador sino también de la naturaleza de los compuestos y del pH (Kasprzyk-Hordern y col., 2003, Beltrán, 2008).

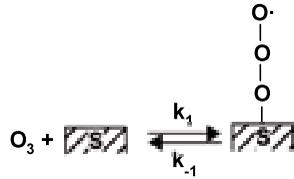
Como ejemplos diferentes de estos mecanismos pueden citarse los trabajos realizados por este grupo con catalizadores de óxidos de hierro, cobalto y titanio sobre alúmina en los que se estudió la eliminación de ácido oxálico (Beltrán y col., 2003, 2004, 2005). En estos trabajos, se proponía finalmente un mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood que tenía las clásicas etapas de adsorción de ozono y del compuesto sobre la superficie del catalizador, reacción superficial de las especies adsorbidas y desorción de los productos formados que en el caso del ácido oxálico eran anhídrido carbónico y agua. Este mecanismo conducía a diversas ecuaciones cinéticas tipo Langmuir en las que el orden de reacción podía variar entre -1 y +1 para ozono y oxálico (Beltrán y col., 2003).

Otro caso de mecanismo se muestra en la figura 12 propuesto para la ozonación catalítica con perovskitas de ácido pirúvico (Rivas y col., 2006).

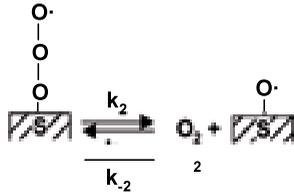
Como se observa se trata de otro mecanismo LH en el que se proponían en base a los resultados experimentales hasta dos reacciones superficiales. A partir del mecanismo se deducía una ecuación cinética que permitía modelizar la velocidad de eliminación de ácido pirúvico.

Un caso diferente de mecanismo y cinética de la ozonación catalítica surge cuando los materiales utilizados como catalizador son carbones activados. En este caso no existe mucha discrepancia de opiniones puesto que la teoría más aceptada es la acción del ozono sobre la superficie del carbón activo para reaccionar con grupos superficiales oxigenados preferentemente de carácter básico lo que da lugar a peróxido de hidrógeno (Álvarez et al., 2006). Como se ha mostrado anteriormente en este trabajo el peróxido de hidrógeno se forma durante la ozonación directa de diversos

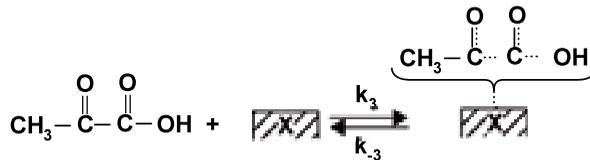
Adsorción de ozono



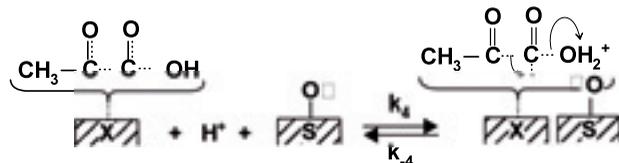
Descomposición de ozono



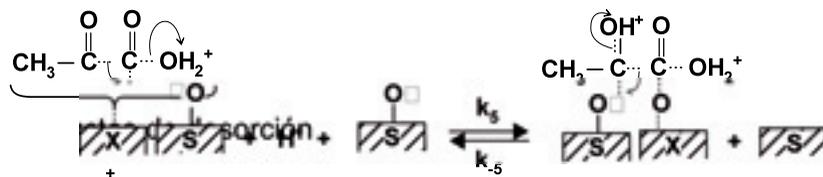
Adsorción de ácido pirúvico



Reacción superficial 1



Reacción superficial 2



Productos de desorción

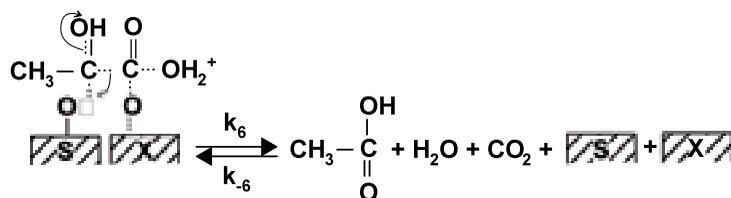
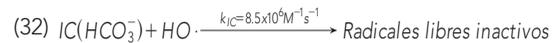
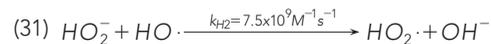
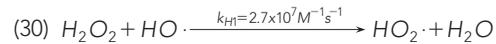
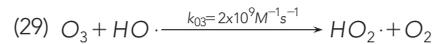
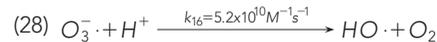
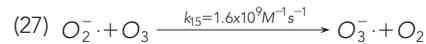
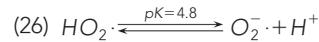
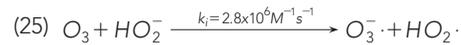
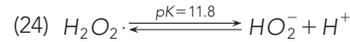
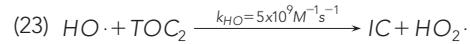
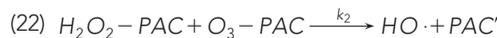
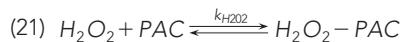
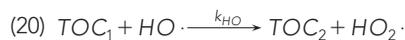
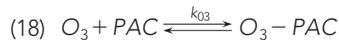
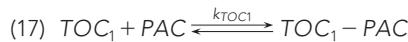


Figura 12. Mecanismo para la ozonación catalítica de ácido pirúvico con perovskitas (Rivas y col, 2006).

contaminantes emergentes acumulándose en el agua mientras dura el proceso de acción directa. Agotado éste comienza a desaparecer debido principalmente a su reacción con ozono. También es importante señalar que en la ozonación catalítica con carbón activado, la reacción ozono-peróxido de hidrógeno tiene lugar también a pH ácido lo que no sucede en disolución puesto que el ozono sólo reacciona en el agua con la forma iónica del peróxido (Staehelin y Hoigné, 1982). Esta circunstancia refuerza la suposición sobre el desarrollo de una reacción superficial. Además, en esta ozonación catalítica la presencia de t-butanol si que afecta la velocidad de eliminación de COT de modo que puede afirmarse que en estos casos se tiene una oxidación avanzada.

Con los datos disponibles se ha propuesto un mecanismo de la ozonación catalítica de los subproductos del periodo de ozonación directa. Estos primeros subproductos generados en los primeros minutos de reacción que constituían el COT_1 (ver mecanismo después) se adsorbían y reaccionaban con ozono también adsorbido para generar peróxido de hidrógeno y otros subproductos que no se adsorbían y que solo reaccionaban con radicales hidroxilo constituyendo el COT_2 . El COT del agua en cada momento sería la suma de los dos anteriores: COT_1 y COT_2 . El proceso para el caso del tratamiento de diclofenaco se muestra seguidamente (Beltrán y col., 2009d):



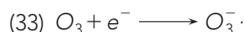
A partir de este mecanismo se planteaban los balances de materia de las especies presentes en el agua (COT_1 , COT_2 , ozono en el gas y en el agua y peróxido de hidrógeno) cuya solución conducía a los perfiles temporales de concentración de las mismas que podían compararse con los experimentales. Se proponía a partir del mecanismo que la concentración de radicales hidroxilo era función de las sustancias inhibitoras que iban apareciendo en el medio de reacción con el tiempo. Los resultados del modelo mostraron que sólo en el caso en el que la fracción de sustancias inhibitoras o sequestradoras de radicales variara con el tiempo, lo cual se ajusta a lo que teóricamente debe ocurrir en el proceso real, el COT real remanente podía ser predicho por la suma de COT_1 y COT_2 debidos a las dos tipos de subproductos.

3.2. Ozonación fotocatalítica

En este apartado se distinguen los procesos que utilizan radiación procedente de lámparas de diversa naturaleza (UVC, UVA) y aquéllos otros que utilizan el sol como fuente natural de radiación.

3.2.1. Utilización de lámparas de radiación UV

La oxidación fotocatalítica es un proceso conocido desde la década de los ochenta del siglo pasado y, en concreto, a partir de los trabajos de Ollis y col., (Pruden y Ollis, 1983; Hsiao y col., 1983) que consiste en la excitación mediante la luz de un sólido semiconductor (catalizador), generalmente TiO_2 , para dar lugar a puntos fuertemente oxidantes sobre la superficie del mismo (ver mecanismo en introducción). Un elevado número de compuestos orgánicos han sido tratados con este sistema (Bhatkhande y col., 2001) observándose la capacidad del mismo para eliminar compuestos aunque en tiempos de reacción elevados (>5 horas). Dado que en el sistema se generan radicales superóxido o electrones en la capa de valencia y dada la extrema capacidad oxidante del ozono o su carácter electrofílico, la utilización de este gas en estos procesos resultaba ser atractiva para mejorar la eliminación especialmente del COT puesto que el ozono bien captura los electrones bien reacciona con el radical superóxido para dar en ambos casos el radical ozónido precursor inmediato del radical hidroxilo:



Teniendo en cuenta lo anterior se han realizado por el momento algunos estudios de ozonación fotocatalítica ($\text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2$) (Agustina y col., 2005). En esta línea este grupo de investigación ha estudiado en primer lugar la aplicación de lámparas de baja presión que emiten fundamentalmente a 254 nm. Se trata de radiación de alta energía muy por encima de la que el

TiO_2 necesita para excitarse e iniciar las vías de oxidación fotocatalítica. Así pues, este grupo ha realizado estudios de ozonación fotocatalítica de algunos contaminantes como el bisfenol A (BPA), utilizado en la fabricación de plásticos, que es considerado como disruptor del sistema endocrino a pesar de no pertenecer al grupo de los compuestos farmacéuticos (Rivas y col., 2009). Los resultados de fotólisis UVC directa (acción exclusiva de la radiación) y de la oxidación fotocatalítica de BPA mostraron una elevada velocidad de reacción, similar en ambos casos, puesto que el compuesto desaparecía en 80 minutos. Al tratar la disolución de BPA con ozono u ozono en presencia de TiO_2 se obtenían aún mejores resultados puesto que la conversión completa de BPA sucedía en menos de 5 minutos de reacción. La adición a este último sistema de radiación UVC no mejoraba estos resultados lo que dada la elevada constante de la reacción directa entre el ozono y el BPA (las constantes de las formas no disociada y disociada de sus reacciones con ozono oscilan entre 10^4 y $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Lee y col., 2003, Deborde y col., 2005, Kamiya y col., 2005) confirmaba que la eliminación de BPA es debida a la acción directa de modo que no es necesario para ello adicionar agentes como la radiación UVC sin y con catalizador. Sin embargo, al investigar la evolución del COT las diferencias entre procesos de oxidación se hacían evidentes. Al ser el COT, después de eliminado el BPA, debido a compuestos refractarios, la acción por radicales hidroxilo es la única opción posible para su eliminación del agua. De ahí que se observaran diferencias entre la ozonación simple, ozonación catalizada por TiO_2 , ozonación fotolítica (O_3/UVC) y ozonación fotocatalítica. Así, después de 1 hora de reacción, las conversiones de COT alcanzadas con estos sistemas fueron, respectivamente, 25, 60, 98 y 75%. La ozonación fotolítica es pues el sistema más eficiente para eliminar el COT. La ozonación fotocatalítica, en este caso, a pesar de disponer más vías de generación de radicales hidroxilo no es tan eficiente probablemente por la formación de intermedios más refractarios en el caso de la ozonación fotocatalítica. Así pues, el uso conjunto de radiación UVC dada su elevada energía hace innecesaria la adición de catalizador.

No obstante lo anterior, las lámparas de radiación UVC requieren un mayor coste que otras que emiten

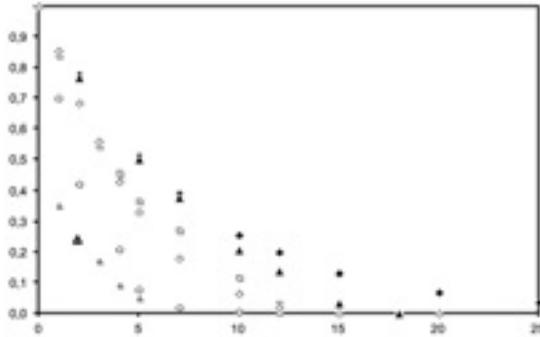


Figura 13. Evolución con el tiempo de la concentración remanente adimensional de SMT durante su tratamiento con radiación UVA y otros procesos de oxidación avanzada. (Sistemas no tamponados) Condiciones: 20°C, pH inicial: 4.1, Caudal de gas: 30 Lh⁻¹, C_{O₃ge}: 10 mgL⁻¹ C_{SMT0}: 10⁻⁴ M (average value), Concentración de TiO₂: 1.5 gL⁻¹, Sistemas: ◆ Radiación UVA (313 nm); ▲ O₃; □ O₃/TiO₂; ◇ O₂/TiO₂/UVA △ O₃/UVA; ○ O₃/TiO₂/UVA. (Beltrán y col., 2008).

radiaciones menos energéticas y más próximas a la solar. Por ello, se ha investigado la acción conjunta de radiaciones UVA en procesos de ozonación catalítica. Por ejemplo, la figura 13 (Beltrán y col., 2008) muestra la variación de la concentración de SMT con el tiempo en experimentos realizados con los sistemas indicados en el párrafo anterior pero utilizando una lámpara de mercurio de media presión que aunque emite en un amplio rango de longitudes de onda, desde 254 nm hasta el visible, el filtro utilizado y las características absorbentes del medio sólo permitían la acción de radiación de 313 nm.

Como puede observarse, de nuevo la ozonación fotocatalítica es el sistema más eficiente para eliminar SMT si bien la ozonación fotocatalítica conduce a valores de conversión algo inferiores. En cualquier caso, los sistemas ozonación simple, catalítica o de fotólisis directa u oxidación fotocatalítica llevan a resultados de conversión claramente inferiores. Así y todo con la excepción de la fotólisis directa a 313 nm, la conversión total de SMT se alcanzaba en menos de 20 minutos con cualquiera de los otros sistemas. En consecuencia, la ozonación simple vuelve a ser una tecnología recomendable por delante de las ozonaciones catalíticas (con o sin radiación de 313 nm). Al estudiar la varia-

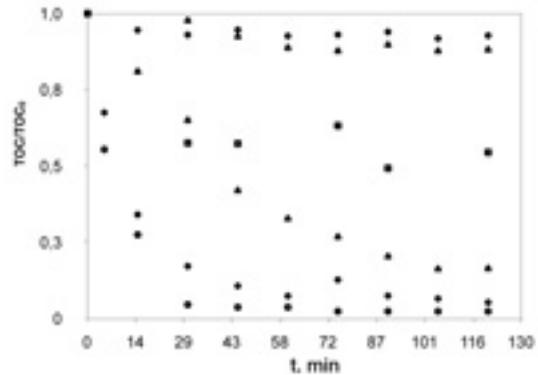


Figura 14. Evolución con el tiempo del COT durante el tratamiento de SMT con radiación UVA y otros procesos de oxidación avanzada. Condiciones como en la figura 13. (Beltrán y col., 2008).

ción de COT, sin embargo, vuelven a observarse diferencias más importantes lo que se debe a la necesidad del medio de disponer más radicales hidroxilo algo que no se consigue más que con alguno de los sistemas de ozonación catalítica. Así, la figura 14 (Beltrán y col., 2008) presenta los resultados obtenidos.

Como puede observarse, la ozonación fotocatalítica es el proceso, en este caso, más eficaz para eliminar COT (98% en 35 minutos) por delante de la oxidación fotocatalítica (87% en el mismo tiempo) quedando alejadas las conversiones máximas de COT alcanzadas con los otros sistemas. Por ejemplo, en 35 minutos de reacción no hay mucha diferencia entre la ozonación fotocatalítica y la ozonación catalítica si bien en este último sistema la oxidación continúa hasta alcanzar un 85% en 90 minutos. De los resultados se deduce que muy posiblemente el catalizador de TiO₂ se envenene en la ozonación catalítica y que su actividad se recupere cuando simultáneamente se aplican ozono y radiación UVA. Finalmente, se observa en la figura 14 que tanto la radiación como la ozonación simples sólo conducen a bajas conversiones de COT (inferiores al 15%).

De los resultados mostrados hasta ahora sobre ozonación fotocatalítica se deduce que el tipo de radiación es muy importante para hacer más efectiva la ozonación fotocatalítica de la ozonación fotocatalítica.

Tabla 5. Tiempo de consumo total (min) o porcentaje convertido de fármaco o COT en el tratamiento mediante diversos sistemas fotocatalíticos con luz negra (LN) de una disolución acuosa de 9 fármacos contaminantes emergentes del agua
En agua ultrapura⁽¹⁾

Fármaco	LN	LN+ TiO ₂ +O ₂	LN+ TiO ₂ +O ₃	LN+[AC- TiO ₂]+O ₂	LN+[AC- TiO ₂]+O ₃
ACT	[5%]	[9%]	20	[94%]	20
NFX	[5%]	[93%]	30	[91%]	30
MTP	[0%]	[58%]	11	60	20
CAF	[2%]	[4%]	45	[82%]	[79%]
ATP	[1%]	[1%]	20	[96%]	20
SMT	[0%]	[5%]	30	[78%]	30
KTR	[2%]	[35%]	20	[89%]	20
HBF	[1%]	[14%]	30	[96%]	30
DCF	[4%]	[29%]	11	[88%]	10,5
% COT _{elim.}	1,6	4,4	32,4	70,9	69,0

(1) Datos de porcentajes se refieren a 2 horas de reacción. Resultados aún no publicados.

En agua residual urbana de efluente secundario⁽¹⁾

Fármaco	O ₃	LN+TiO ₂ +O ₂	LN+TiO ₂ +O ₃	LN+[AC-TiO ₂]+O ₂	LN+[AC-TiO ₂]+O ₃
ACT	11	[7%]	10	[95%]	16
NFX	15	[13%]	15	[92%]	20
MTP	15	[2%]	20	-	10
CAF	25	[0%]	45	[90%]	30
ATP	20	[0%]	30	[94%]	20
SMT	20	[0%]	45	[80%]	30
KTR	20	[0%]	45	[88%]	20
HBF	15	[8%]	10	[95%]	7
DCF	11	[2%]	15	[89%]	10
% COT _{elim.}	31,4	10,4	27,6	74,7	62,4

(1) Datos de porcentajes se refieren a 2 horas de reacción. Resultados aún no publicados.

Así, el proceso combinado de radiación-ozono-catalizador es más efectivo en la eliminación de COT que el de radiación-ozono para radiaciones menos energéticas producidas por lámparas más próximas al visible o UVA. En consecuencia, actualmente se investiga en la utilización de lámparas de luz negra cuyo rango de emisión va desde 320 hasta 385 nm con el máximo de emisión a 365 nm, la longitud de onda prácticamente límite para que el TiO₂ pueda excitarse y sus electrones salten de la capa de valencia a la de conducción, es decir, la longitud de onda máxima a aplicar (Bhatkhande y col., 2001). En este sentido se están realizando diversos estudios de ozonación fotocatalítica utilizando este tipo de lámparas que se asemejan a las comúnmente empleadas en los edificios, calles, etc, simplemente para alumbrar. Por ejemplo, en el tratamiento de una mezcla de 9 fármacos (ACT, NFX, MTP, CAF, ATP, SFT, KTR, HBF, DCF, ver tabla 1) en agua ultrapura se observó que después de 2 horas de reacción la eliminación de COT alcanzaba el 4,4 y el 32% en los procesos de oxidación y ozonación fotocatalítica, respectivamente, mientras que con ozonación simple la conversión era del 13% y la radiación apenas llevaba a un 1,6% de eliminación, siendo esto último totalmente esperado dada la nula absor-

bancia de los fármacos para radiaciones de longitudes superior a 325 nm. En lo que se refiere a la eliminación de los compuestos individuales no se observaban importantes diferencias entre la ozonación simple o combinada con radiación o radiación y catalizador, salvo en algún caso como con la cafeína y ketorolac (ver tabla 1) donde se necesitaba duplicar el tiempo de reacción. Las ozonaciones permitían la conversión completa de los compuestos en menos de 45 minutos (caso de la cafeína) mientras que la oxidación fotocatalítica sólo permitía en dos horas de reacción conversiones parciales de los compuestos. Por ejemplo, para la cafeína se alcanzaba en 2 horas apenas un 4% de conversión. Idéntica mezcla de compuestos ha sido tratada pero en agua residual urbana procedente del efluente secundario de una EDAR (ver tabla 5) mediante los sistemas de radiación con luz negra, ozonación simple, ozonación y oxidación fotocatalítica.

Además, en algunos experimentos se preparó un catalizador de TiO₂ sobre carbón activado (TiO₂/AC) con el fin de comprobar posibles mejoras en el rendimiento de mineralización por la presencia de carbón activo. El papel de este material es además de sumi-

nistrar superficie al metal, favorecer la adsorción y el desarrollo de las reacciones superficiales. En la tabla 5 se muestran los valores del tiempo necesitado para conversión total de los fármacos o la conversión alcanzada, según el caso, después de 2 horas de reacción. Los resultados obtenidos fueron muy similares a los antes comentados obtenidos en agua ultrapura, si bien en algún caso, el tiempo necesario para la conversión total era superior o inferior. Por ejemplo, en la ozonación fotocatalítica (O_3 /luz negra/ TiO_2), mientras que para SFT y KTL se precisaban 30 y 20 minutos, respectivamente, en agua ultrapura, en agua residual se necesitaban 45 minutos, lo cual parece lógico dada la posible competencia de otras sustancias presentes en este tipo de agua. Sin embargo, para otros compuestos como el HBF los resultados se invertirían. Así, para este compuesto se necesitaban 30 y 10 minutos de reacción dependiendo de que la reacción se desarrollara en agua ultrapura o residual, respectivamente. Utilizar el catalizador soportado sobre carbón también conducía en algunos casos a reducir el tiempo para conversión total. Por último, en lo que al COT se refiere, la ozonación, oxidación fotocatalítica, ozonación fotocatalítica daban lugar a 31, 10 y 47% de conversión después de 2 horas de reacción. La presencia del catalizador TiO_2/CA , permitía mejorar significativamente la conversión del COT hasta un 63%.

3.2.2. Utilización de la radiación solar

La radiación solar ha sido hasta ahora objeto de numerosos estudios como agente generador de fotones para iniciar la excitación de titanía o desarrollar procesos fotofenton en la eliminación de numerosos contaminantes. Particularmente, el grupo de la Plataforma Solar de Almería es pionero en este tipo de trabajos donde se utilizan reactores CPC (ver figura 4) de diferente tamaño para estos estudios. En lo que respecta a la sustitución de oxígeno o aire por ozono para iniciar la generación de radicales libres, no obstante, la literatura no indica trabajo alguno. En este campo, este grupo de investigación está actualmente desarrollando estudios de ozonación solar fotocatalítica algunos de cuyos resultados se presentan seguidamente. Se trata de una tecnología modificación de la misma que precisa lámparas con el consiguiente ahorro ener-

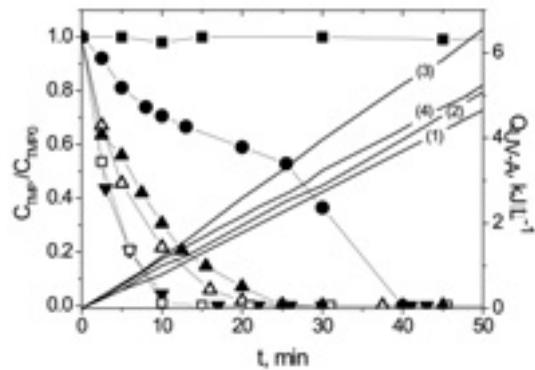


Figura 15. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de trimetoprima (TMT) mediante distintos tratamientos de una mezcla de cuatro fármacos (TMT), atenolol (ATN), hidroclorotiazida (HDC) y ofloxacina (OFX). Símbolos: ■ fotólisis solar; ● fotocatalisis solar con TiO_2 ; △ ozonación; ▲ ozonación solar fotocatalítica; □ ozonización catalítica con TiO_2 ; ▼ ozonación solar fotocatalítica con TiO_2 . Evolución de la radiación acumulada durante: -(1)- fotólisis; -(2)- fotocatalisis; -(3)- ozonación fotocatalítica; -(4)- ozonización fotocatalítica. Condiciones experimentales: $C_{CEO} = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{O3g} = 19 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $O_3 = 45 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$; $C_{TiO2} = 250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH 7 (Resultados aún no publicados).

gético a pesar de la utilización de ozono, cuya elevada reactividad puede compensar el coste de su producción. Como ejemplo de este tipo de estudios, las figuras 15 y 16 presentan la evolución con el tiempo de la concentración remanente de trimetoprima (TMT) (tabla 1), caudal de energía solar radiante acumulada durante la realización de los experimentos y COT de la mezcla de 4 fármacos (además de TMT se trataron simultáneamente, en este caso, atenolol (ATN), hidroclorotiazida (HDC) y ofloxacina (OFX) (tabla 1).

Puede observarse que TMT desaparece en menos de 15 minutos mediante ozonación catalítica (TiO_2) o solar fotocatalítica, en 25 minutos mediante ozono solo o fotocatalítico y en 45 minutos en la clásica oxidación fotocatalítica. Si se observa, no obstante, la energía solar utilizada en cada uno de estos experimentos, que dependía de las condiciones meteorológicas del día, la correspondiente al experimento de ozonación fotocatalítica fue menor que en los otros casos, por lo que pudiera deducirse que este último proceso hubiera funcionado mejor a igualdad de radiación absorbida.

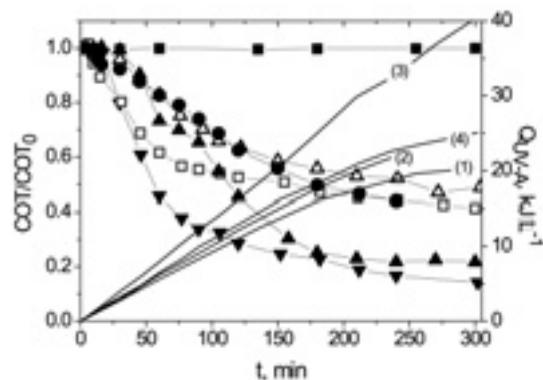


Figura 16. Evolución con el tiempo del COT remanente normalizado en distintos tratamientos de una mezcla de cuatro fármacos: TMT, ATN, HDC y OFX. Símbolos: ■ fotólisis solar; ● fotocatalisis solar con TiO_2 ; △ ozonación; ▲ ozonación solar fotocatalítica; □ ozonización catalítica con TiO_2 ; ▼ ozonación solar fotocatalítica con TiO_2 . Evolución de la radiación acumulada durante: -(1)- fotólisis; -(2)- fotocatalisis; -(3)- ozonación fotocatalítica; -(4)- ozonización fotocatalítica. Condiciones como en la figura 15 (Resultados aún no publicados).

Finalmente, en la figura 16, en relación a la eliminación de COT, se observa claramente que el proceso de ozonación solar fotocatalítica es el más efectivo al permitir una mineralización del agua del 72% en 2 horas y de 87% en 5 horas mientras que la oxidación fotocatalítica, el tipo de proceso más estudiado hasta ahora, sólo permite 40 y 58% de conversión de COT en los mismos tiempos. Puede observarse que la ozonación solar fotocatalítica, que generalmente conduce a buenos rendimientos, en este caso, a pesar de disponer de una mayor cantidad de energía solar acumulada que en los otros casos, sólo condujo a 55 y 80% de mineralización en 2 y 5 horas, respectivamente.

3.2.3. Estudios cinéticos

Dada la incipiente producción de trabajos científicos sobre ozonación fotocatalítica la bibliografía también es escasa en la presentación de trabajos sobre la cinética y mecanismo de este sistema de oxidación. No obstante, este grupo ya ha publicado un modelo cinético sobre la ozonación fotocatalítica (radiación de 313 nm) (Beltrán y col., 2010b) siguiendo la línea del pre-

sentado en un apartado anterior sobre ozonación catalítica mediante carbón activado (Beltrán y col., 2009d)). Así, el mismo compuesto DCF ha sido tratado mediante este sistema de oxidación y propuesto un mecanismo y modelo cinético para estimar el COT remanente. Para este caso, se eligió también DCF dado que se han identificado algunos productos de la ozonación de este fármaco (Sein y col., 2008) como 5-hidroxiclofenaco, 2,6-dicloroanilina, maleico, oxálico, etc. La serie de compuestos identificados en la ozonación muestra claramente cómo la reactividad de los intermedios con ozono va disminuyendo con el tiempo de reacción debido a la naturaleza de aquéllos que va cambiando. También en la preparación del modelo se tiene en cuenta la participación de peróxido de hidrógeno que se forma por las ozonaciones directas de los productos iniciales de la reacción (Leitzke, 2009) así como se tiene en cuenta la generación de radicales libres en reacciones directas, una situación hasta ahora no contemplada, pero que ha sido puesta de manifiesto en trabajos recientes (Mvula, y von Sonntag, 2003). Así, se propuso un mecanismo de reacciones con la participación de varias fracciones de COT debidas a compuestos de diferente naturaleza que de acuerdo a los resultados experimentales se van generando. Se supusieron hasta cinco fracciones de COT diferentes de modo que la suma de todas ellas debería corresponder al COT experimental. La primera era debida a los productos iniciales que como el propio DCF tienen estructura parecida y, en consecuencia, se les asignaba reactividad parecida con el ozono. Una segunda fracción del COT se le asignaba a los siguientes intermedios que como el identificado 2,5-iminoquinona presentaban una reactividad con ozono algo inferior a los primeros. La tercera fracción era debida a intermedios que mantenían el anillo aromático pero con reactividad algo inferior a los anteriores. En este grupo se encuentra el 2,6-dicloroanilina. El cuarto COT se debía a los compuestos ácidos insaturados que surgen de la ruptura de los anillos aromáticos como el ácido maleico identificado en nuestro trabajo. Finalmente, se suponía un quinto COT formado por los ácidos saturados como el ácido oxálico de reactividad directa con ozono prácticamente nula pero apreciable con los radicales hidroxilo. A partir de estas hipótesis y los mecanismos de reacción normalmente acepta-

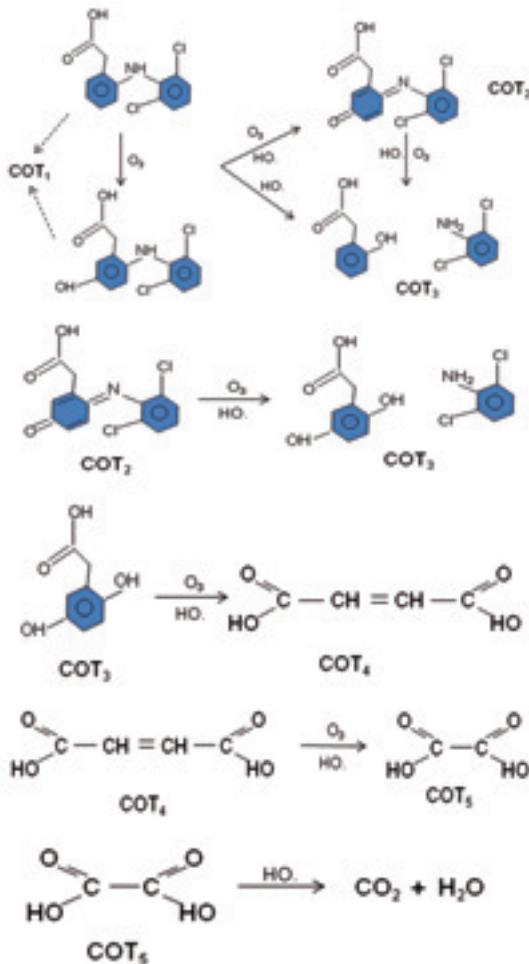


Figura 17. Esquema de mecanismo de ozonación fotocatalítica para diclofenaco (los radicales se formaría a través de varias rutas que implican ozono y radiación).

dos para la oxidación fotocatalítica (ver introducción) y ozonación (Stahelin y Hoigné, 1985) se estableció el modelo cinético constituido por los balances de materia de estas especies, representadas por sus COT, ozono (gas y agua) y peróxido de hidrógeno. La figura 17 muestra un esquema general de los tipos de productos formados.

El modelo dependiendo de las reacciones que se consideraban era válido para la ozonación simple, fotocatalítica y oxidación fotocatalítica. Como ejemplo de resultados la figura 18 (Beltrán y col., 2010b) mues-

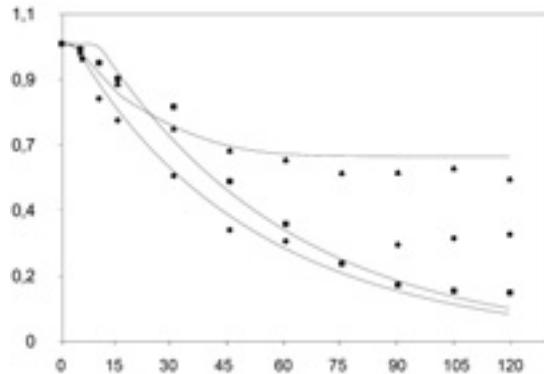


Figura 18. Evolución con el tiempo del COT experimental (símbolos) y calculado del modelo cinético (curvas) durante diferentes procesos de oxidación de disoluciones acuosas de DCF. Condiciones: $C_{DCF_0} = 30$ ppm, $C_{O_3_{ge}} = 10$ mg/L, $C_{TiO_2} = 1.5$ g/L, Caudal de gas: 30 L/h, pH = 7, T=20°C. Símbolos: ■ O₂/TiO₂/UVA; ◆ O₃/TiO₂/UVA; ▲ O₃⁻ (Beltrán y col., 2010).

tra la variación de COT calculada y experimental de experimentos de ozonación simple, fotocatalítica y de oxidación fotocatalítica.

El modelo predice con exactitud la variación de COT (suma de las cinco contribuciones supuestas) frente al tiempo si bien en el caso de la ozonación fotocatalítica no simula el proceso a partir del momento en que este se inhibe, probablemente porque la actividad del catalizador rápidamente decae como resultado de la acción del propio ozono (este deterioro no se observa en la oxidación fotocatalítica) y de la presencia de fosfatos utilizados para mantener el pH constante. Puede observarse de la figura 18 que durante los primeros 45 minutos de reacción el proceso más eficaz es la ozonación fotocatalítica (63% de conversión de COT) frente a la oxidación fotocatalítica (45% de conversión de COT) si bien el primer proceso se inhibe a partir de la hora de reacción y no el segundo que llega a alcanzar un 80% de conversión de COT en 90 minutos para inhibirse a continuación. Contrariamente a lo que pudiera deducirse por estas cifras se ha de resaltar que en procesos no tamponados la ozonación fotocatalítica daba lugar a conversiones del COT de casi el 100% en menos de 40 minutos de reacción lo que confirma la suposición realizada sobre el papel negativo de los fosfatos combinado con la presencia de ozono.

4. Conclusiones

Las principales conclusiones que se alcanzan en estos trabajos son:

- Una gran parte de contaminantes emergentes presentan una elevada reactividad frente al ozono de modo que su eliminación del agua puede llevarse a cabo mediante ozonación simple. En este sentido, pocos minutos de ozonación son necesarios para eliminar estos compuestos.
- La conclusión anterior lleva a afirmar que la adición a la ozonación de catalizadores, luz, etc, no es necesaria para eliminar dichos compuestos del agua.
- El conocimiento de las constantes cinéticas de las reacciones directas del ozono con los contaminantes emergentes resulta de especial importancia para asegurar que la ozonación simple es suficiente.
- En materia de eliminación del COT remanente o mineralización, no obstante, la aplicación de procesos catalíticos con ozono conduce a resultados que mejoran significativamente la depuración del agua.
- En relación a procesos de ozonación catalítica, diferentes catalizadores de metales u óxidos metálicos soportados sobre alúmina, perovskitas y carbones activados resultan aceptables para estos procesos. La principal dificultad, en algunos casos, es la posible lixiviación del metal lo que puede favorecerse en estos procesos donde el pH de la disolución disminuye por la generación de ácidos carboxílicos.
- Otro aspecto importante es la actividad del catalizador que debe ser comprobada en experimentos de reutilización del mismo.
- Muchos de los procesos de ozonación catalítica no son de oxidación avanzada contrariamente a lo que pudiera pensarse, especialmente, algunos que utilizan óxidos metálicos soportados.
- La ozonación catalítica mediante carbón activado es claramente un proceso de oxidación avanzada donde el peróxido de hidrógeno generado en la descomposición de ozono sobre grupos superficiales de carácter básico juega un papel muy importante.
- La ozonación catalítica más recomendable a aplicar, por la ausencia de lixiviación, es la realizada en presencia de carbones activados. No obstante, al consumirse grupos superficiales por su reacción con ozono, las características del carbón (superficie

específica, volumen de poros, concentración de grupos, etc,) cambian y con ello el proceso puede inhibirse. De nuevo se hace necesaria la reutilización del carbón para comprobar su estabilidad como catalizador.

- La ozonación catalítica mediante carbón activado puede modelizarse conociendo parcialmente el contenido del agua a tratar a diferentes tiempos de reacción.
- La aplicación de luz en un proceso de ozonación catalítica donde el material es un semiconductor como el TiO_2 permite en muchos casos mejorar sustancialmente los resultados de la ozonación catalítica.
- El tipo de radiación es fundamental para tener un proceso más sostenible, de modo que es recomendable seguir investigando con la aplicación de luz negra (365 nm) o solar.
- La ozonación fotocatalítica es un proceso que puede también modelizarse si alguno de los productos intermedios que aparecen a distintos tiempos de reacción son conocidos así como su reactividad con ozono y el radical hidroxilo y si la radiación lo descompone.
- La aplicación de ozono en aguas residuales para eliminar contaminantes emergentes conduce a similares resultados que en agua ultrapura.
- En relación a la eliminación del COT la ozonación catalítica y fotocatalítica mejoran la depuración del agua residual efluente de un tratamiento secundario pero sin alcanzar los altos rendimientos observados en agua ultrapura.

Los excelentes resultados obtenidos, especialmente con los sistemas de ozonación catalítica mediante carbón activado y la ozonación fotocatalítica con luz negra o solar hacen necesario la continuidad de esta investigación para su posible aplicación a procesos de tratamiento de aguas reales a mayor escala.

5. Agradecimiento

Los autores agradecen el apoyo económico del MICINN y Feder mediante una serie de proyectos (PPQ2003/00554, PPQ2006/04745, CSD2006/0044 y CTQ2009/13459/ C05/05) para la realización de los trabajos referenciados en esta memoria.

6. Referencias

- Agustina, T.E., Ang, H.M., Vareek, V.K., 2005, A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation of wastewater treatment, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 6, 264.
- Álvarez, P.M., García-Araya, J.F., Beltrán, F.J., Giráldez, I., Jaramillo, J., Gómez-Serrano, V., 2006, The influence of various factors on aqueous ozone decomposition by granular activated carbons and development of a mechanistic approach, *Carbon*, 44, 3102-3112.
- Bader, H., Hoigné, J., 1981, Determination of ozone in water by the indigo method. *Water Res.*, 15, 449-456.
- Beltrán, F.J., Rivas, F.J., Fernández, L.A., Álvarez, P., MonterodeEspinosa, R., 2002, Kinetics of catalytic ozonation of oxalic acid in water with activated carbon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 6510-6517.
- Beltrán, F.J., Rivas, F.J., MonterodeEspinosa, R., 2003, Ozone enhanced oxidation of oxalic acid in water with cobalt catalysts. 2. Heterogeneous catalytic ozonation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 3218-3224.
- Beltrán, F.J., Ozone-UV radiation-Hydrogen peroxide oxidation technologies, en *Chemical degradation methods for wastes and pollutants. Environmental and Industrial Applications* (M.Tarr: Editor), pp 1-74, 2003, Marcel Dekker, Inc., Nueva York.
- Beltrán, F.J., Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems. Lewis Publ. Boca Raton, Florida. 2004.
- Beltrán, F.J., Rivas, F.J., Montero de Espinosa, R., 2004, A $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst to improve the ozonation of oxalic acid in water, *Appl. Catal. B Environ.*, 47, 101-109.
- Beltrán, F.J., Rivas, F.J., Montero de Espinosa, M., 2005, Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water, *Water Res.*, 39, 3553-3564.
- Beltrán, F.J., Acedo, B., Rivas, F.J., Gimeno, O., 2005b, Pyruvic acid removal from water by the simultaneous action of ozone and activated carbon, *Ozone Science Engineering*, 27, 159-169.
- Beltrán, F.J., Gimeno, O., Rivas, F.J., Carbajo, M., 2006, Photocatalytic Ozonation of Gallic Acid in Water, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 81, 1787-1796.
- Beltrán, F.J. Ozone and solids catalysts for the treatment of water pollutants. En *Recent research developments in environmental technology*. A.Gil y S.A. Korili (Editores). Transworld Research Network. Kerala. India. 2008.
- Beltrán, F.J., Aguinaco, A., García-Araya, J.F., Oropesa, 2008, A. Ozone and photocatalytic processes to remove the antibiotic sulfamethoxazole from water, *Water Res.*, 42, 3799-3808.
- Beltrán, F.J., Pocostales, P., Álvarez, P., Oropesa, A., 2009a, Diclofenac removal from water with ozone and activated carbon, *J. Haz. Mater.*, 163, 768-776. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.033>.
- Beltrán, F.J., Pocostales, P., Álvarez, P., López-Piñero, F., 2009b, Catalysts to improve the abatement of sulfamethoxazole and the resulting organic carbon in water during ozonation, *Appl. Catal. B: Environ.*, 92, 262-270. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.033>.
- Beltrán, F.J., Aguinaco, A., García-Araya, J.F., 2009c, Mechanism and kinetics of sulfamethoxazole photocatalytic ozonation in water, *Water Res.*, 43, 1359-1369.
- Beltrán, F.J., Pocostales, P., Álvarez, P., Jaramillo, J., 2009d, Mechanism and kinetic considerations of TOC removal from the powered activated carbon ozonation of diclofenac aqueous solutions, *J. Haz. Mater.*, 169, 532-538. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.033>.
- Beltrán, F.J., Pocostales, P., Álvarez, P., García-Araya, J.F., Gimeno, O., 2010a, Perovskite catalytic ozonation of some pharmaceutical compounds in water. *Ozone Sci. Eng.*, 32, 230-237.
- Beltrán, F.J., Aguinaco, A., García-Araya, J.F., 2010b, Kinetic modelling of TOC removal in the photocatalytic ozonation of diclofenac aqueous solutions, *Appl. Catal. B Environ.* 100, 289-298.
- Bhatkhande, D.S., Pagarkar, V.G., Beenackers, A.C.M., 2001, Photocatalytic degradation for environmental applications- A review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 77, 102-116.
- Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B., 1988, Critical review of data constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}^\cdot$) in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17, 513-886.
- Carbajo, M., Rivas, F.J., Beltrán, F.J., Álvarez, P., Medina, F., 2006, Effects of different catalysts on the ozonation of pyruvic acid in water, *Ozone Sci. Eng.*, 28, 229-235.

- Chave, P. *The EU water framework directive*. IWA Publ. Cornwall. Inglaterra 2001.
- Deborde, M., Rabouan, S., Duguet, J.P., Legube, B., 2005, Kinetics of aqueous ozone induced oxidation of some endocrine disruptors, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 6086-6092.
- Eisenberg, G.M., 1976, Colorimetric determination of hydrogen peroxide, *Ind. Eng. Chem.* 15, 327-328.
- Escher, B.I., Baumgartner, R., Koller, M., Treller, K., Lienert, J., McCardell, C.S., 2011, Environmental toxicology and risk assessment of pharmaceuticals from hospital wastewater, *Water Res.* 45 75-92.
- Esplugas, S., Bila, D.M., Gustavo, L., Krause, T., Dezotti, M., 2007, Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents, *J. Haz. Mater.*, 149, 631-642.
- Huber, M.M., Canonica, S., Park, G.Y., von Gunten, U., 2003, Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environ. Sci. Technol.* 37:1016-1024.
- Hoigné, J., Bader, H. Rate constants of the reactions of ozone with organic and inorganic compounds. I. Non dissociating organic compounds. *Water Res.*, 17, 173-183 (1983) II. Rate constants of the reactions of ozone with organic and inorganic compounds. II. Dissociating organic compounds. *Water Res.*, 17, 185-194 (1983).
- Hsiao, C.Y., Lee, C.L., Ollis, D.F., 1983, Heterogeneous photocatalysis: Degradation of dilute solutions of dichloromethane (CH_2Cl_2), chloroform (CHCl_3), and carbon tetrachloride (CCl_4) with illuminated TiO_2 photocatalyst, *J. Catal.*, 82, 418-423.
- International Organization for Standardisation ISO 6341, (1996). Water quality-Determination of the inhibition to the mobility of *Daphnia magna* Strauss (Cladocera, Crustacea)-Acute Toxicity Test. British Standards Institute, London.
- Kamiya, T., Yamauchi, T., Hirotsuji, J.; Fujita, M., 2005, Ozone based decomposition of main endocrine disruption chemicals in sewage effluent. *Ozone Sci. Eng.*, 27, 389-395.
- Kasprzyk-Hordern B, Ziolk, M, Nawrocki, J., 2003, Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Appl. Catal. B Environ.* 46, 639-69.
- Kolaczowski, S., Plucinski, P., Beltrán, F.J., Rivas, F.J., McLurgh, D.B., 1999, Wet Air Oxidation: A review of Process technologies and aspects in reactor design, *The Chem. Eng. J.*, 73, 143-160.
- Kummert, R., Stumm, W., 1980, The Surface Complexation of organic acids on hydrous $\text{g-Al}_2\text{O}_3$. *J. Colloid Interf. Sci.* 75, 373-385.
- Lee, J., Park, H., Yoon, J., 2003, Ozonation characteristics of bisphenol A in water. *Environ. Technol.*, 24, 241-248.
- Legube, B., Vel Leitner, N., 1999, Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. *Catalysis Today*, 53, 61-72.
- Leitzke, A., von Sonntag, C., 2009, Ozonolysis of unsaturated acids in aqueous solution: Acrylic, methacrylic, maleic, fumaric and muconic acids, *Ozone Sci. Eng.*, 31, 301-308.
- Lipczynska-Kochany, E., 1991, Degradation of nitrophenols and nitrobenzene by means of the Fenton reaction. *Chemosphere*, 22, 529-536.
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W., 2009, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catal. Today*, 147, 1-59.
- Mvula, E., von Sonntag, C., 2003, Ozonolysis of phenols in aqueous solutions. *Org. Biomol. Chem.*, 1, 1749-1756.
- Nelson, E.D. Do, H., Lewis, R.S., Carr, S.A., 2011, Diurnal Variability of Pharmaceutical, Personal Care Product, Estrogen and Alkylphenol Concentrations in Effluent from a Tertiary Wastewater Treatment Facility, *Environ. Sci. Technol.* 45, 1228-1234.
- Nicole, I., DeLaat, J., Doré, M., Duguet, J.P., Bonnel, C., 1990, Utilization du rayonnement ultraviolet dans le traitement des eaux. Mesure du flux photonique par actinometrie chimique au peroxyde d'hydrogene. *Water Res.*, 24, 157-168.
- Organization for Economic Cooperation and Development (OECD) (2004). *Daphnia* sp. Acute Immobilization Test. Test Guideline No. 202, OECD Guidelines for Testing of chemicals.
- Pocostales, P., 2009, Aplicación de la ozonización catalítica como proceso de oxidación avanzada en el tratamiento de aguas residuales. Tesis Doctoral. Universidad de Extremadura.
- Pocostales, P., Álvarez, P., Beltrán, F.J., 2011, Catalytic ozonation promoted by alumina-based

- catalysts for the removal of some pharmaceutical compounds from water. *Chem. Eng. J.* 168, 1289-1295.
- Pruden, A.L., Ollis, D.F., 1983, Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water, *J. Catal.*, 82, 404-417.
- Rivas, F.J., Beltrán, F.J., Vera, E., Gimeno, O., 2004, Aqueous ozone decomposition onto a Co_2O_3 alumina supported catalyst, *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic & Hazard. Subst. & Environ. Appl.*, A39, 2915-2924.
- Rivas F.J., Carbajo M., Beltrán F.J., Acedo B., Gimeno O., 2006, Perovskite catalytic ozonation of pyruvic acid in water. Operating conditions influence and kinetics, *Appl. Catal. Part B: Environmental*, 62, 93-103.
- Rivas, F.J., Encinas, A., Acedo, B., Beltrán, F.J., 2009d, Mineralization of bisphenol A by advanced oxidation processes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 84, 589-594.
- Rodríguez, E.M., Fernández, G., Ledesma, B., Álvarez, P., Beltrán, F.J., 2009, Photocatalytic degradation of organics in water in the presence of iron oxides: Influence of carboxylic acids, *Appl. Catal. B: Environ.*, 92, 240-249. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.033>.
- Rodríguez, E.M., Fernández, G., Álvarez, P., Hernández, R., Beltrán, F.J., 2011, Photocatalytic Degradation of Organics in Water in the Presence of Iron Oxides: Effects of pH and light source, *Appl. Catal. B: Environ.*, 102, 572-583.
- Sein, M.M., Zedda, M., Tuerk, J., Schmidt, T.C., Golloch, A., von Sonntag, C., 2008, Oxidation of diclofenac with ozone in aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6656-6662.
- Staehelin, S., Hoigné, J., 1982, Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 666-681.
- Staehelin, S., Hoigné, J., 1985, Decomposition of Ozone in Water the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions. *Environ. Sci. Technol.*, 19, 1206-1212.
- Tambosi, J.L., de Sena, R.F., Gebhardt, W., Moreira, R.F.P.M., Jose, H.J., Schroder, H.F., 2009, Physicochemical and Advanced Oxidation Processes - A Comparison of Elimination Results of Antibiotic Compounds Following an MBR Treatment, *Ozone Sci. Eng.* 31, 428-435.
- Ternes, T.A., Stüber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M., Teiser, B., 2003, Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater, *Water Res.*, 37, 1976-1982.
- Turchi, C.S., Ollis, D.F., 1990, Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack. *J. Catal.* 122, 178-192.

tecnologías
de **tratamiento**
de **aguas** para su
reutilización
Programa Consolider Tragua

Capítulo **3**
Fotocatálisis
solar

Fotocatálisis solar mediante TiO_2 inmovilizado

M.I. Maldonado, S. Suárez, N. Miranda-García y B. Sánchez

Plataforma Solar de Almería-CIEMAT, Carretera Senés, km 4, 04200 Tabernas, Almería- Avda.

Complutense 22, 28040 Madrid

1. Introducción

1.1. Antecedentes

Los Procesos Avanzados de Oxidación, PAOs, de la terminología inglesa Advanced Oxidation Processes, AOPs, fueron definidos por Glaze en 1987 (Glaze et al., 1987) como aquellos procesos que son capaces de generar radicales hidroxilo en suficiente cantidad como para afectar a la purificación del agua. Se trata por tanto, de procesos fisico-químicos capaces de producir la degradación de las moléculas orgánicas mediante el ataque a enlaces estructurales de compuestos contaminantes. Para que estos cambios se produzcan, es necesaria la generación de especies transitorias de alto poder oxidante, como es el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), los cuales son altamente inestables debido a su elevada reactividad, lo que conlleva su generación "in situ" por medio de distintos procesos.

Las características más relevantes de los PAOs están relacionadas con su enorme potencial para alcanzar elevados grados de mineralización de los contaminantes orgánicos y oxidación de compuestos inorgánicos al tratarse de procesos de oxidación no selectivos, hecho especialmente interesante si se quiere evitar la formación de subproductos más tóxicos que los contaminantes de partida.

Su clasificación se basa principalmente en el procedimiento empleado para la generación de éstos radicales, ya sea por métodos fotoquímicos, inducidos por la luz, o a través de reacciones químicas de óxido/reducción, asistidas externamente mediante otra fuente de energía.

De entre todos los PAOs aquellos que son capaces de aprovechar la radiación solar son de especial interés,

ya que se eliminaría la desventaja que tienen estos procesos del consumo de energía mediante lámparas, ya que éstas son sustituidas por el sol (Malato et al., 2009). Estos procesos son la fotocatálisis (heterogénea) con un catalizador sólido y la fotocatálisis (homogénea) con foto-Fenton.

1.2. Aplicaciones de la fotocatálisis heterogénea

Las primeras publicaciones en fotocatálisis aparecen a principios de la década de los 70. Una de las más conocidas es la de Fujishima y Honda, (Fujishima y Honda, 1972) que trata sobre el descubrimiento de la electrolisis del agua con un electrodo de TiO_2 bajo la acción de la luz UV. Posteriormente, Carey (Carey et al., 1976) publicó por primera vez sobre la degradación fotocatalítica de moléculas orgánicas (bifenilo y cloro-

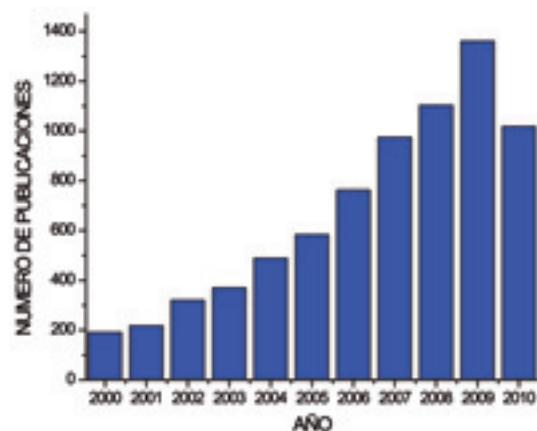


Figura 1. Publicaciones relacionadas con el proceso de fotocatálisis con TiO_2 entre 2000 y junio de 2010 (Fuente: www.sciencedirect.com; palabras clave utilizadas en la búsqueda: (" TiO_2 , photocatalysis").

bifenilo) en presencia de TiO_2 . Desde la aparición de las primeras publicaciones en los años setenta hasta la actualidad, el campo de la fotocatalisis ha aumentado considerablemente en grupos y líneas de investigación. Este hecho se ve reflejado en la figura 1, donde se observa el crecimiento exponencial del número de publicaciones en relación con la fotocatalisis.

Una de las principales aplicaciones que más interés ha despertado en la comunidad científica es el tratamiento y purificación de aguas mediante fotocatalisis heterogénea con TiO_2 . A mediados de la década de los años 80 es cuando se empieza a producir un importante avance en la evolución científica y el desarrollo técnico del proceso fotocatalítico para el tratamiento de contaminantes.

Las aplicaciones de la fotocatalisis heterogénea para el control medioambiental son muy extensas. Se podrían citar un gran número de ejemplos, ya que el empleo de la fotocatalisis es adecuado para la purificación del aire y del agua en ciertas condiciones, e incluso ha sido explorada la posibilidad de la remediación de suelos contaminados.

El uso del TiO_2 como fotocatalizador para la oxidación de moléculas orgánicas en fase gas comienza con los estudios de S. J. Teichner (Teichner et al., 1971), cuyo objetivo inicial fue el de emplear el proceso fotocatalítico como método de síntesis. A partir de entonces, se comprobó la efectividad de la fotocatalisis en la destrucción de distintas sustancias en fase vapor incluyendo alcoholes, cetonas, compuestos aromáticos, sustancias nitrogenadas, hidrocarburos halogenados, etc. No obstante, en contraste con la abundante bibliografía encontrada sobre la destrucción fotocatalítica de hidrocarburos clorados, se han publicado pocos trabajos sobre la destrucción de compuestos nitrogenados o sulfurados, contaminantes tóxicos que pueden estar presentes en atmósferas interiores. El tema es de gran interés por su impacto en la salud pública y porque es bien conocida su capacidad desactivadora de los catalizadores. En este sentido, se está dedicando creciente atención a la eliminación de aminas y piridinas, compuestos que provocan malos olores (Alberici et al., 2001; Huang et al., 1999)

En el caso de los gases, algunas aplicaciones tecnológicas ya han alcanzado madurez, especialmente a través del trabajo de tecnólogos japoneses. Dichas aplicaciones apuntan a superficies autolimpiables (parabrisas de automóviles), desodorización, desinfección y destrucción de compuestos orgánicos volátiles. Una serie de estudios realizados en Japón están dirigidos hacia la viabilidad de tratar mediante fotocatalisis bajas concentraciones de óxidos de nitrógeno. El número de publicaciones sobre fotocatalisis en fase gaseosa es considerablemente menor que el correspondiente a estudios en fase acuosa, pero está creciendo rápidamente debido a sus aplicaciones potenciales: problemas de contaminación en atmósferas interiores de oficinas (síndrome del edificio enfermo), residencias, naves y estaciones espaciales, y naves industriales en general.

En aplicaciones de fotocatalisis en fase líquida, el compuesto a degradar puede transformarse en toda una serie de compuestos intermedios de la reacción antes de llegar a su completa mineralización. Por lo tanto, para poder verificar la viabilidad del proceso fotocatalítico como técnica para la degradación de contaminantes, resulta importante demostrar que es posible alcanzar la eliminación no solo de los compuestos iniciales, sino también de todos los compuestos intermedios que se generen durante la reacción. En definitiva, en las aplicaciones prácticas del proceso de degradación oxidativa, no basta la mera desaparición de los contaminantes; es imprescindible también la conversión de, al menos un importante porcentaje del carbono orgánico en carbono inorgánico, en forma de CO_2 .

Sin embargo, la descontaminación fotocatalítica presenta básicamente ciertas limitaciones. Entre otras, la más importante es que no es capaz de tratar volúmenes de efluentes industriales muy grandes ni con concentraciones relativamente elevadas; sumado a que el proceso debe brindar la posibilidad de ser barato, simple y con bajos requerimientos operativos. A pesar de estas limitaciones la fotocatalisis heterogénea en fase líquida presenta un amplio campo de aplicaciones en las que el proceso puede llegar a ser altamente competitivo. Entre otros, se han estudiado el tratamiento de compuestos fenólicos (Parra et al., 2003)

que pueden provenir de una gran variedad de industrias, como por ejemplo, de la industria de la fabricación de resinas fenólicas o de la industria de la celulosa, compuestos orgánicos clorados, como el diclorometano, cloroformo o el pentaclorofenol (Malato, 1999), procedentes de plantas de PVC o industrias madereras, productos farmacéuticos, como los generados durante la producción de antibióticos u otros fármacos que no pueden ser tratados mediante sistemas biológicos (Pérez-Estrada et al., 2005). Igualmente se ha analizado la aplicación en la degradación fotocatalítica de cianuros o compuestos relacionados (Augugliari et al., 1999). La aplicación de la fotocatalisis a la degradación de plaguicidas también ha sido de gran importancia debido a que esta familia de compuestos comprende un amplio rango de productos químicos, extensamente utilizados en agricultura. La destrucción de plaguicidas es una de las aplicaciones más adecuadas de la tecnología de fotocatalisis [Malato et al., 1999, Malato et al., 2000] ya que generalmente, se deben tratar soluciones o suspensiones multi-componentes relativamente diluidas y en pequeños volúmenes que pueden recircularse.

Una aplicación interesante es la eliminación de iones metálicos. Muchas especies metálicas son conocidas por sus efectos nocivos sobre la salud, como por ejemplo el cromo, mercurio, cobre, níquel, cadmio etc. Los tratamientos fotocatalíticos pueden convertir las especies iónicas en su forma sólida metálica y depositarlas sobre la superficie del semiconductor, o bien transformarlas en otras especies solubles (Ollis et al., 1991). Al final del proceso, la especie metálica puede ser extraída de la suspensión por procedimientos mecánicos o químicos. Una aplicación interesante es la fotoreducción de Cr(VI) a Cr(III) (Prairie et al., 1992; Doménech et al., 1987), contaminante frecuente en aguas residuales industriales provenientes de procesos como galvanoplastia, tintura de cueros o manufactura de pinturas.

Otra de las aplicaciones que cada vez está teniendo más posibilidades es la utilización de la fotocatalisis para la desinfección de aguas. En este sentido, el cloro es el producto químico por excelencia cuando se habla de desinfección química de aguas debido a su gran capacidad para inactivar bacterias y virus. No

obstante, la presencia de impurezas orgánicas en el agua puede generar subproductos no deseados irritantes o cancerígenos tras el tratamiento, tales como halometanos; por estas razones se comenzó a estudiar la posibilidad de aplicar en ciertos casos tecnologías alternativas de desinfección. En una serie de trabajos de divulgación, Fujishima et al., (1999) reflejan el poder bactericida de la fotocatalisis, el tema también fue estudiado entre otros por Ohgaki et al. y Kersters et al., en donde el efecto antibacteria ha sido demostrado para varios microorganismos, incluyendo *Escherichia Coli*, *Lactobacillus Streptococos* así como Phage MS2 y poliovirus1; recientemente se ha analizado el tratamiento de hongos típicos de cultivos en invernaderos, tales como distintas especies de *fusarium sp.* (Sichel et al., 2007). En todos los casos, la oxidación superficial inducida fotocatalíticamente produce una división entre la pared de la célula y la membrana, resultando en su desintegración y, por tanto, en la aniquilación de los organismos existentes en el medio. Las aplicaciones de desinfección se centran en piscinas, torres de refrigeración de aire acondicionado, cultivos hidropónicos, piscifactorías, acuarios, etc...

La aplicación de la fotocatalisis a contaminantes inicialmente presentes en una fase sólida también se ha tenido en cuenta y para ello se han desarrollado algunos métodos para tratar suelos contaminados. Dependiendo de la naturaleza de los contaminantes y del coste del proceso, el tratamiento puede realizarse en fase tanto acuosa como gaseosa, dependiendo de si la limpieza se realiza con agua o con aire. Igualmente se ha propuesto un sistema fotocatalítico para el control de emisiones tóxicas al aire que contengan compuestos como el tricloroetileno y percloroetileno, presentes en suelos y en aguas subterráneas, en lugares con desechos peligrosos y en efluentes industriales.

1.2.1. **Fotocatálisis solar heterogenea como tratamiento terciario. Aplicación para reutilización de aguas urbanas**

España tiene unas tasas de explotación de agua (consumo anual/recursos) superiores al 30%, lo que nos

convierte en el país europeo (excluidos Malta y Chipre) con mayor déficit hídrico. Según el Centro de Investigaciones Sociológicas (CIS), en nuestro país la escasez de agua se plantea como un problema, actual o de futuro, que afecta a un 96,5% de los españoles. La distribución aproximada de consumos es 65% para uso agrícola, 20% para uso industrial y 15% para uso doméstico.

Por lo que la gestión sostenible del agua tiene como uno de sus pilares básicos la reutilización. Así, si bien España es uno de los países europeos que más agua reutiliza, son cantidades poco significativas y no se llega a reutilizar más del 5% del volumen de aguas residuales recogidas (Hochstrat et al., 2005). Según estudios recientes realizados en nuestro país, el potencial de reutilización de agua es alrededor de 10 veces superior al nivel actual. Las causas de la escasa reutilización de agua son diversas, siendo las más importantes el no disponer de protocolos de tratamiento para las aguas generadas en estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs), la no existencia de criterios claros para elegir tecnologías en los tratamientos avanzados, la falta de indicadores de calidad de las aguas de aceptación generalizada en función de su uso posterior y la carencia de instrumentos que permitan establecer las ventajas económicas y sociales de la reutilización.

Las EDARs son una fuente importante de agua para aumentar el potencial de reutilización. Sin embargo, las exigencias de calidad del agua reutilizable (Díaz-Cruz y Barceló, 2008; Rose, 2007; Wintgens et al., 2008) obligan a que no contengan contaminantes tóxicos que no hayan sido eliminados mediante el tratamiento convencional (Radjenovic et al., 2007; Teske y Arnold, 2008). En este sentido, destacar la preocupación por la existencia de concentraciones cada vez más elevadas de contaminantes tales como productos farmacéuticos, antisépticos y de cuidado personal, debido a sus efectos potenciales sobre la salud (Richardson, 2007; Petrovic et al., 2003). Muchos de estos compuestos, considerados contaminantes emergentes, no son biodegradables, por lo que su presencia es común en los efluentes de las EDAR. (Richardson, 2008; Hernando et al., 2007; Kasprzyk-Hordern et al., 2008). Al no ser degradados

mediante el tratamiento convencional, se ha constatado su presencia en los efluentes de las EDARs en el rango de concentración de 0.1 hasta 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Gómez et al., 2007; Martínez-Bueno et al., 2007). Por lo tanto, es necesario eliminarlos para que el agua pueda ser reutilizada (Radjenovic et al., 2007; Teske y Arnold, 2008).

1.2.2. Contaminantes emergentes

Durante los últimos 30 años, se ha creado un amplio rango de compuestos desarrollados por el hombre para su uso en la industria, en la agricultura, y como productos de consumo, y compuestos formados intencionadamente o producidos como subproductos de procesos industriales, que presentan una fuerte preocupación medioambiental (Petrovic y Barceló, 2006). Nos encontramos los contaminantes conocidos denominados "contaminantes convencionales", donde principalmente se encuentran los plaguicidas y una gran cantidad de productos químicos industriales. No obstante, en términos del gran número de productos químicos de uso comercial, los contaminantes convencionales (CC) representan sólo un pequeño porcentaje del total de productos químicos que se pueden detectar en el medio ambiente (Daughton y Ternes, 1999), debido a que numerosos nuevos compuestos son sintetizados cada año y liberados al medio ambiente con consecuencias imprevisibles.

Los estudios señalan que la duración de la condición de contaminante emergente (CE), típicamente depende de si el contaminante es persistente o presenta efectos potencialmente nocivos para el ser humano o medio ambiente (Richardson, 2007), y a menudo, el caso de que los contaminantes emergentes hayan estado presentes en el medioambiente durante algún tiempo (en algunos casos décadas), pero que han sido descubiertos gracias a una amplia búsqueda de posibles contaminantes, o a través del uso de nuevas tecnologías, que han permitido su descubrimiento y medida en el medioambiente por primera vez (Petrovic y Barceló, 2006; Hogenboom et al., 2009; Pietrogrande y Basaglia, 2007; Gómez et al., 2009). Barceló (Barceló, 2003) hace hincapié en que el término "con-

taminante emergente” no se refiere necesariamente a “nueva sustancia”, como por ejemplo, compuestos recientemente introducidos y sus productos de degradación y/o metabolitos o subproductos, sino que también se refiere a compuestos, incluyendo compuestos naturales, no reconocidos anteriormente y que presentan efectos adversos sobre los ecosistemas. “Contaminantes emergentes”, por consiguiente, se pueden definir como los contaminantes que actualmente no se incluyen en los programas de vigilancia rutinaria y los cuales pueden ser candidatos para una futura regulación, dependiendo de estudios de su (eco) toxicidad, efectos potenciales para la salud, percepción pública, y los datos de seguimiento que revelan su presencia en diferentes regiones medioambientales. Varios grupos de compuestos han surgido con especial relevancia:

- toxinas de algas y cianobacteria
- subproductos de desinfección
- aditivos de la gasolina
- hormonas y compuestos endocrinos disruptores
- compuestos órgano metálicos
- compuestos perfluorinados
- productos farmacéuticos y de cuidado personal
- surfactantes y sus metabolitos
- productos pesticidas y su degradación y/o transformación

La mayoría de estos contaminantes han sido detectados en efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales, así como en aguas superficiales, subterráneas y potabilizadas.

1.3. Fundamento teórico

La fotocatalisis heterogénea, así como otros procesos avanzados de oxidación, son buenos ejemplos del empleo de catalizadores para el tratamiento y degradación de contaminantes (Hoffman et al., 1995). La IUPAC define el término fotocatalisis como la reacción catalítica que implica la absorción de luz por medio de un catalizador o sustrato (IUPAC). Esta definición implica dos tipos de reacciones: a) una debida a la excitación directa del semiconductor, de manera que éste absorba los fotones usados en el proceso; y/o b)

una segunda reacción debida a la excitación de moléculas contaminantes adsorbidas sobre la superficie del catalizador que a su vez podrían ceder electrones al catalizador (Doménech et al., 2004). El primer caso es el más habitual y al que generalmente se hace referencia cuando se utiliza el término fotocatalisis heterogénea.

Entre los distintos catalizadores utilizados en los procesos fotocatalíticos destacan los materiales semiconductores de banda ancha como pueden ser: TiO₂, ZnO, CdS, óxidos de hierro, WO₃, ZnS, etc... Estos óxidos metálicos son económicamente asequibles, contienen elementos relativamente abundantes en la naturaleza y pueden excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar. Sin embargo, el material que ha presentado una mayor actividad fotocatalítica en la mayoría de los estudios llevados a cabo en fotocatalisis es el TiO₂. Además de su relativamente alta actividad, el TiO₂ presenta otras propiedades deseables en un fotocatalizador: estabilidad frente a la corrosión, baja toxicidad y bajo coste (Fox and Dulay, 1993). Por otro lado, tiene el inconveniente de su anchura de banda prohibida (denominada *band gap* o salto de banda), el cual corresponde a la región del espectro electromagnético del ultravioleta cercano, de manera que absorbe sólo una pequeña parte del espectro solar.

En líneas generales puede resumirse que el proceso fotocatalítico está basado en la excitación de un semiconductor, mediante la absorción de luz de distintas longitudes de onda, según se ha representado en la figura 2.

Cuando sobre el fotocatalizador incide luz suficientemente energética, como para igualar o superar la energía del salto de banda del semiconductor, tiene lugar la excitación de un electrón de la banda de valencia hacia la banda de conducción. De esta manera, se consiguen crear pares electrón-hueco que serán capaces de migrar a la superficie del catalizador y de este modo reaccionar con las especies adsorbidas. Los huecos que se forman en la banda de valencia del sólido reaccionan con especies dadoras de electrones; por ejemplo, en presencia de hidroxilos a nivel

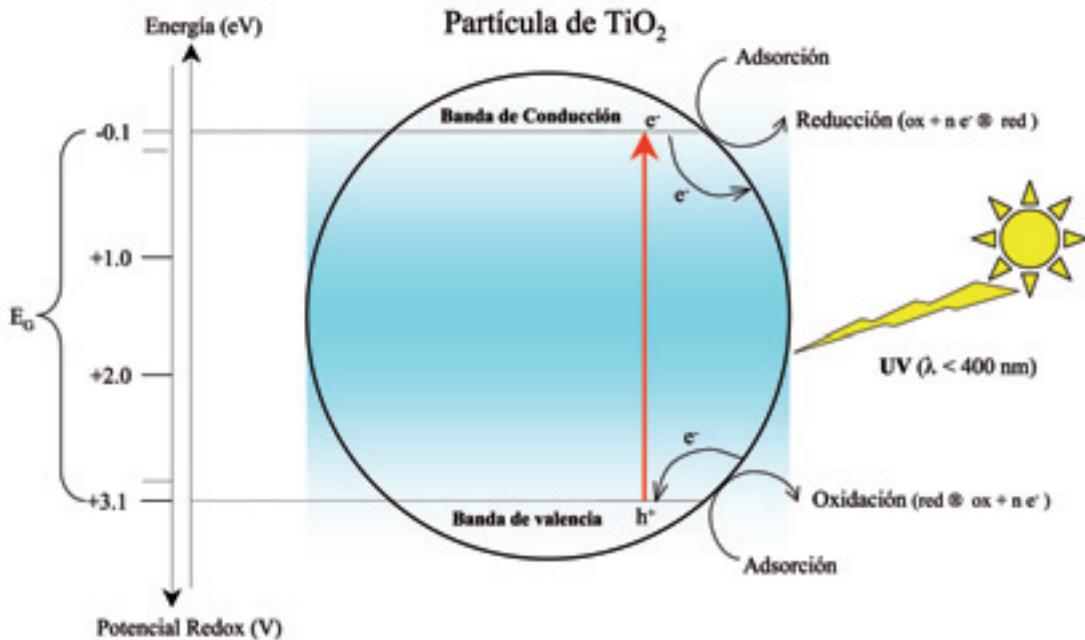


Figura 2. Representación esquemática del proceso de fotocatalisis heterogénea en una partícula de TiO_2 (adaptada de Herrmann, 1999).

superficial (formalmente OH^\cdot), generándose los radicales hidroxilo ($^\cdot\text{OH}$) responsables de la degradación de la materia orgánica. En el caso de los electrones que llegan a la banda de conducción, la principal especie aceptora de electrones suele ser el oxígeno, ya que los procesos fotocatalíticos suelen llevarse a cabo en ambientes aerobios. Sin embargo, en competencia con los procesos de transferencia de carga están los procesos de recombinación, en los que los pares generados electrón-hueco se recombinan antes de reaccionar con las especies de la superficie, disipándose de esa manera la energía. Es importante señalar que la recombinación del par e^-/h^+ es perjudicial para la eficiencia del proceso fotocatalítico, dado que reduce el número de electrones y huecos que pueden ser transferidos a las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor los cuales son los responsables de producir la generación de especies activas en el proceso fotocatalítico.

Por otro lado, los procesos de absorción de luz, generación de pares e^-/h^+ y la recombinación de cargas en la superficie o el volumen del catalizador vendrán

determinados en gran medida por las propiedades químico-físicas de los catalizadores sintetizados.

1.3.1. Fotocatalisis solar

Un alto porcentaje de estudios fotocatalíticos emplean lámparas como fuente de excitación del catalizador. Las lámparas más empleadas suelen ser de mercurio y xenón o los denominados simuladores solares. No obstante, el empleo de radiación solar resulta más interesante, aunque añade ciertos problemas de caracterización debido a la variación de la intensidad y la potencia en diferentes circunstancias atmosféricas.

En este sentido, se sabe que el sol radia continuamente una potencia de $3.8 \cdot 10^{23}$ kW de los cuales la Tierra intercepta $1.7 \cdot 10^{14}$ kW. La mayor parte de esta potencia llega a la Tierra en forma de radiación y el 99% de la misma está comprendido en el rango de longitudes de onda de 276 a 496 nm. La radiación solar no es más que la energía radiante que proviene del Sol y en su

espectro pueden distinguirse las regiones del visible, infrarrojo y ultravioleta. El máximo de intensidad del espectro solar cae en el centro del espectro visible que se extiende de 380 a 740 nm.

La radiación solar global recibida en la superficie terrestre modifica su naturaleza y, sobre todo, su componente direccional como consecuencia de la posición del Sol y de las interacciones que sufre con las partículas y sustancias que componen la atmósfera. Esta radiación global consta de tres componentes: radiación directa, difusa y reflejada. La radiación solar directa es la que no sufre interacciones al atravesar la masa atmosférica. La radiación difusa es la que llega al nivel del suelo con una dirección distinta a la de la directa, debido a los procesos de absorción y dispersión de luz que tienen lugar a su paso por la atmósfera. La radiación reflejada es la radiación que llega a una superficie determinada tras su reflexión solar previa en el suelo o en superficies verticales. Las dos componentes que mayor importancia tienen para su uso en fotocatálisis son la radiación directa y difusa.

De toda la radiación que incide, la densidad superficial de energía radiante se distribuye en un 7,8% de ultravioleta, un 47,3% de visible y un 44,9% de infrarrojo (Fernández-Ibáñez et al., 2004). En este sentido, la energía del espectro solar aprovechable en fotocatálisis empleando semiconductores es pequeña si se compara con el total. Además, según lo mencionado anteriormente la radiación UV está sometida a variaciones en su intensidad así como por las condiciones climatológicas siempre cambiantes. Sin embargo, el factor más atenuante en la región UV, es la presencia de nubes. La irradiancia total ultravioleta presenta una proporción de componente difusa, en relación con la global, relativamente elevada si se compara con la visible. Esto es debido a que la presencia de nubes y vapor de agua dispersa los fotones UV, aunque éstos no sean absorbidos.

A partir de esto, se entiende por qué el flujo de radiación debe ser continuamente medido y considerado a la hora de presentar los resultados de actividad fotocatalítica cuando se trabaja con radiación solar, ya que éste puede variar mucho de un día de medida a otro,



Figura 3. Captador Cilindro-Parabólico Compuesto (CPC) instalado en la Plataforma Solar de Almería.

dependiendo de la presencia de nubes, partículas atmosféricas en suspensión u otros factores. Por ello, para los experimentos realizados con radiación solar se registran los datos radiométricos necesarios para caracterizar la radiación que en cada momento llega a la superficie del reactor.

Por otro lado, el empleo de reactores solares también resulta necesario para poder trabajar en fotocatálisis solar. Los captadores de radiación utilizan sistemas ópticos reflectores y en algunos casos particulares refractores, para aumentar la densidad de flujo que se dirige sobre la superficie receptora. La investigación de los sistemas de concentración de luz solar ha dado lugar a una amplia variedad de captadores empleados para distintas aplicaciones solares. Del mismo modo ocurrió con los reactores empleados para fotocatálisis solar, los cuales partiendo de diseños y sistemas ya existentes para procesos térmicos de baja y media temperatura y se desarrollaron hasta lo que hoy en día se denominan Captadores Cilindro-Parabólicos Compuestos (CPC), como el mostrado en la figura 3.

Básicamente, las modificaciones iniciales de los equipos existentes consistieron en la modificación del reflector solar y en el receptor, dado que éste debe de ser transparente a la luz para poder introducir los fotones dentro del fluido que se quiere tratar (Bechtel, 1991). Otra de las diferencias importantes en el diseño de reactores fue la decisión de emplear sistemas de captadores sin concentración solar, debido a que

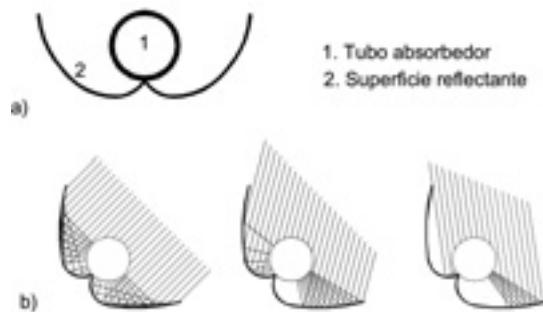


Figura 4. Esquema de un captador tipo CPC (a) y de cómo refleja la radiación solar que llega en diferentes ángulos de incidencia (b).

la radiación difusa no puede ser concentrada por lo que, teniendo en cuenta que en fotocatalisis un 50% de la radiación UV puede ser radiación difusa parece innecesaria la utilización de concentradores de luz (Fernández-Ibáñez et al., 1999).

Los CPCs son captadores estáticos con una superficie reflexiva formada por dos espejos cóncavos unidos entre sí donde se colocan los tubos de borosilicato y se focaliza la luz (ver figura 4). El factor de concentración se define como la relación entre la apertura del captador y el perímetro del tubo de absorción y normalmente se encuentra entre 1.0 y 1.5 dependiendo de la aplicación. Para los ensayos fotocatalíticos con este tipo de reactores, el factor de concentración es de 1.0. La luz reflejada se distribuye en la parte trasera del fotoreactor tubular (tubo de Pyrex), por donde el agua contaminada y el catalizador circulan a su través absorbiendo toda la radiación que les llega.

Los captadores Cilindro-Parabólico Compuestos (CPC) han demostrado aportar una de las mejores ópticas para sistemas de baja concentración con lo que, gracias al diseño particular del reflector, prácticamente la totalidad de la radiación UV que llega al área de apertura del captador CPC (tanto la directa como la difusa, independientemente ésta última de la dirección con que llega) es reflejada hacia el reactor, iluminando la parte interior del reactor tubular. Además, la forma tubular del reactor permite una fácil impulsión y distribución del agua a tratar, simplificando la parte hidráulica de la instalación.

1.3.2. Catalizadores inmovilizados

La utilización de catalizadores inmovilizados surge de la necesidad de trabajar en procesos en continuo, donde el empleo de partículas de TiO_2 suspendidas es tecnológicamente inviable, debido al elevado coste económico que requieren los procesos de filtración para su posterior eliminación o el excesivo tiempo que es necesario invertir en los procesos de decantación. En un sistema en suspensión es complicado alcanzar una iluminación homogénea en todas las partículas del fotocatalizador. En un lado, la penetración de la radiación en la suspensión es limitada, y por otro, las partículas cercanas a la fuente de radiación hacen sombras que no permiten la iluminación de aquellas partículas más alejadas.

Desde 1993, surge la idea de un fotocatalizador inmovilizado en un substrato inerte (Shan et al., 2010), dando como resultado excelentes resultados y numerosas publicaciones sobre la fijación de las partículas del fotocatalizador en diferentes soportes. Como respuesta, los fotocatalizadores han sido inmovilizados en una gran variedad de soportes, tales como vidrio, sílica gel, metal, cerámica, polímeros, películas delgadas, fibras, arcillas, zeolitas, alúmina, carbón activado, celulosa, paredes de un reactor y otros (Jean et al., 1986; Fabiyi et al., 1999; Turkevych et al., 2008; Huang et al., 2008; Brezova et al., 1994; Monneyron et al., 2003; Jackson et al., 1991; Iguchi et al., 2003; Chun et al., 1993; Dijkstra et al., 2001; Parra et al., 2004). Sin embargo, al depender de la incidencia de la radiación, para la activación del catalizador, los sistemas de catalizador inmovilizado sufren una limitación en la transferencia de masa debido a la reducción en la concentración del área específica comparada con sistemas de catalizador en suspensión (Dijkstra et al., 2001; Parra et al., 2004). Hoy día, las estrategias están enfocadas a mejorar el método de fijación del TiO_2 en el soporte, aumentar el área específica iluminada del catalizador, incrementar la capacidad de adsorción y analizar la influencia de estos parámetros en la selectividad de la reacción fotocatalítica. Es preciso conseguir un buen grado de adherencia entre el soporte inerte y el material fotoactivo siendo deseable una conformación del substrato que permita el paso del fluido sin oponer demasiada resistencia, al mismo tiempo que facilite el contacto de la fase activa con los reactivos.

Técnicas de inmovilización del TiO₂

Un recubrimiento óptimo debe cumplir dos condiciones básicas:

1. La existencia de una buena interacción entre el soporte y el recubrimiento.
2. Que el proceso de incorporación del catalizador al sustrato no produzca una disminución de la actividad fotocatalítica.

La primera condición es básica, puesto que el soporte debe resistir las fuerzas de tensión generadas en el proceso de deposición del TiO₂; y una vez en el reactor y en condiciones de reacción debe de soportar los procesos de erosión, que conllevan una pérdida de material y la consecuente disminución de actividad. La actividad catalítica puede verse afectada por los siguientes factores:

- Cambio de la estructura de las bandas energéticas del TiO₂, causada por la interacción con el sustrato o por el cambio del tamaño de partícula del catalizador.
- Modificación de la estructura cristalina del catalizador, como consecuencia del tratamiento térmico necesario para mejorar la fijación en el soporte.
- Formación de aglomerados o agregados con la consecuente reducción del área superficial.
- Penetración de partículas de TiO₂ en los microporos del sustrato, poco accesibles a la radiación.

Hay dos tipos de fotocatalizadores soportados:

1. **Másicos:** El TiO₂ está disperso en una matriz que le sirve de soporte, se incorpora durante el proceso de fabricación del mismo (Avila et al., 1998). Se desperdicia parte del TiO₂, que es inactivo si no es accesible, pero la distribución del fotocatalizador es homogénea y debido a la fuerte interacción con el soporte se descartan posibles pérdidas.
2. **Recubiertos:** La inmovilización del TiO₂ a un sustrato o soporte se puede clasificar, su vez, en dos métodos generales:

- a) Aquellos donde se manipula un óxido de TiO₂ previamente sintetizado., p.e., Degussa P25 o Millenium G5.
- b) Aquellos donde el TiO₂ cristalino se genera in situ durante el proceso de deposición, mediante:
 - Deposición Química de Vapor (CVD, chemical vapor deposition) (Ding et al., 2001). Los precursores están en fase vapor y reaccionan formando una película sólida sobre el sustrato, que se encuentra a temperatura elevada. La vaporización del precursor se puede favorecer mediante plasma (Karches et al., 2002) o nebulización (Gao et al., 1992) y según el método se puede operar a presión atmosférica, a baja presión o a alto vacío.
 - Bombardeo (sputtering) (Ting et al., 2000). En una cámara a presión menor de 10-5 Torr se encuentra un blanco-cátodo (Ti en este caso) que se bombardea con un gas inerte (Ar) o reactivo (O₂, permite oxidar el Ti). Los iones del gas acelerados eléctricamente llegan al blanco con energías entre 10 y 30 eV y arrancan átomos y electrones. Los átomos forman una película sobre el sustrato –cátodo– mientras que los electrones ionizan el gas hasta obtener un plasma autosostenido.
 - Sol-Gel. Se deposita sobre el sustrato una suspensión de partículas del óxido metálico, que se obtiene a partir de reacciones de hidrólisis/ condensación de precursores como sales, alcóxidos u organometálicos. Para la deposición de fases líquidas se pueden emplear varios métodos:

1. Inmersión del sustrato en la fase líquida y retirada a velocidad constante. Se denomina dip-coating si el sustrato no es poroso y slip-coating si es poroso.
2. Spin-coating. Recubrimiento con la fase líquida en exceso del sustrato adherido a una plataforma giratoria, provocando su expansión y la eliminación del exceso por acción de la fuerza centrífuga y la evaporación.
3. Spray. Pulverización de la fase líquida sobre el sustrato. Mediante esta técnica

resulta complejo obtener películas finas de espesor uniforme.

Si el sustrato es conductor, es posible emplear otras técnicas como el electrospray o la electroforesis (Fernández et al., 1995).

2. Equipos y procedimiento: Condiciones de operación

El propósito de este estudio fue investigar la eficacia de TiO_2 inmovilizado en esferas de vidrio para degradar 15 contaminantes emergentes (fármacos, plaguicidas y productos de cuidado personal, ver figura 5) a

baja concentración (100 mg L^{-1} de cada uno de ellos) usando agua sintética (SW), efluente de EDARs simulado (SE) y efluente real de EDARs (RE) con energía solar en captadores CPCs. Estos contaminantes están seleccionados de una lista de 80 compuestos encontrados en estudios previos (Martínez-Bueno et al., 2007) en efluentes de EDARs. La estabilidad y el tiempo de vida del catalizador ha sido evaluado durante cinco ciclos de tratamiento consecutivos bajo las mismas condiciones de operación.

Tomando en consideración que las concentraciones típicas de los contaminantes emergentes, como se menciona en la introducción, en los efluentes de

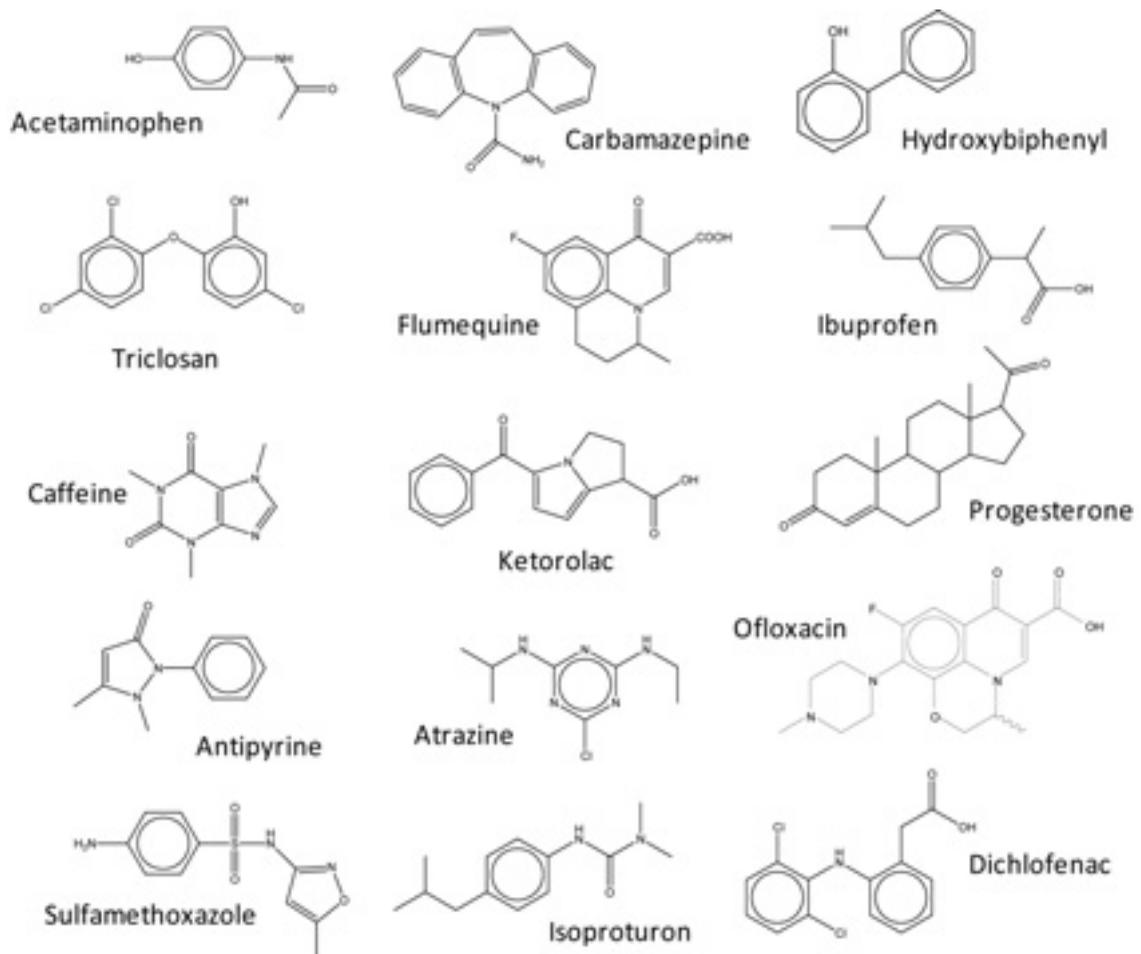


Figura 5. Nombre y estructura química de los 15 compuestos emergentes seleccionados.

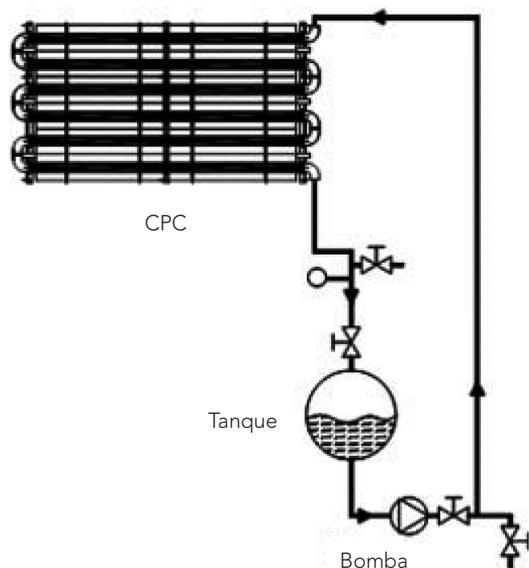


Figura 6. Esquema de la configuración original de la planta piloto CPC utilizada en este trabajo.

EDARs están en el rango $0.1\text{-}20.0 \mu\text{g L}^{-1}$, se decide trabajar a $100 \mu\text{g L}^{-1}$ como un compromiso entre (i) la concentración requerida para poder caracterizar cinéticamente la reacción de degradación mediante análisis en UPLC y (ii) una concentración simulando las condiciones reales de efluentes de EDARs.

Se experimentó con tres tipos de agua diferentes, SW, SE y RE con los 15 contaminantes emergentes en las mismas condiciones de operación. La composición química de la SW, agua moderadamente dura preparada siguiendo las directrices de la OECD Guidelines for Testing of Chemicals (OECD, 1999) es NaHCO_3 (96 mg L^{-1}), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (60 mg L^{-1}), MgSO_4 (60 mg L^{-1}), and KCl (4 mg L^{-1}). La composición de la SE consiste en la SW más peptona (32 mg L^{-1}), extracto de carne (22 mg L^{-1}), urea (6 mg L^{-1}), K_2PO_4 (28 mg L^{-1}), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4 mg L^{-1}) and $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2 mg L^{-1}), con un valor de Carbono Orgánico Disuelto (COD) de 20 mg L^{-1} (Clesceri et al., 1998). El efluente real de EDARs (RE) fue tomado de la EDAR de El Ejido (Almería) y usada al día siguiente ($\text{COD}@13 \text{ mg L}^{-1}$).

Los experimentos con TiO_2 inmovilizado se han llevado a cabo en una planta piloto solar formada por

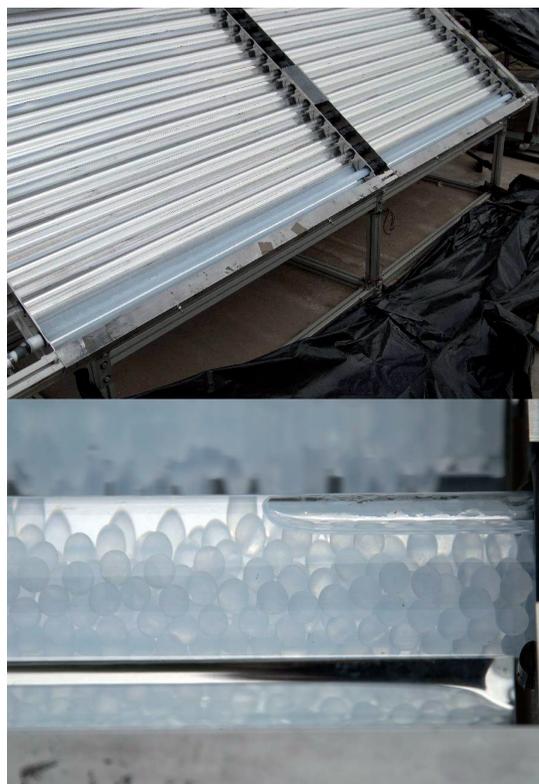


Figura 7. Modificación de la planta CPC para el uso de los dos tubos inferiores del captador con el catalizador inmovilizado (imagen superior). Detalle del empacamiento de las esferas de catalizador en el tubo absorbedor del CPC (imagen inferior).

Captadores Parabólico Compuestos (CPCs) diseñada para aplicaciones fotocatalíticas (figura 6). Este reactor está compuesto por dos módulos con 12 tubos de vidrio Pyrex (30 mm. de diámetro interno) montados en una plataforma fija e inclinada 37° sobre la horizontal (latitud local). Para llevar a cabo los experimentos que se describen en este trabajo, se ha modificado la usual configuración con objeto de utilizar sólo dos tubos de vidrio en los que se empacaron de manera uniforme las esferas de vidrio (figura 7). El área de captador total iluminada es 0.30 m^2 y el volumen total (V_T) de la planta con esta configuración es de 10 L , de los cuales 0.96 L están irradiados (V_i). El caudal es de 3.65 L min^{-1} . La radiación solar ultravioleta se mide mediante un

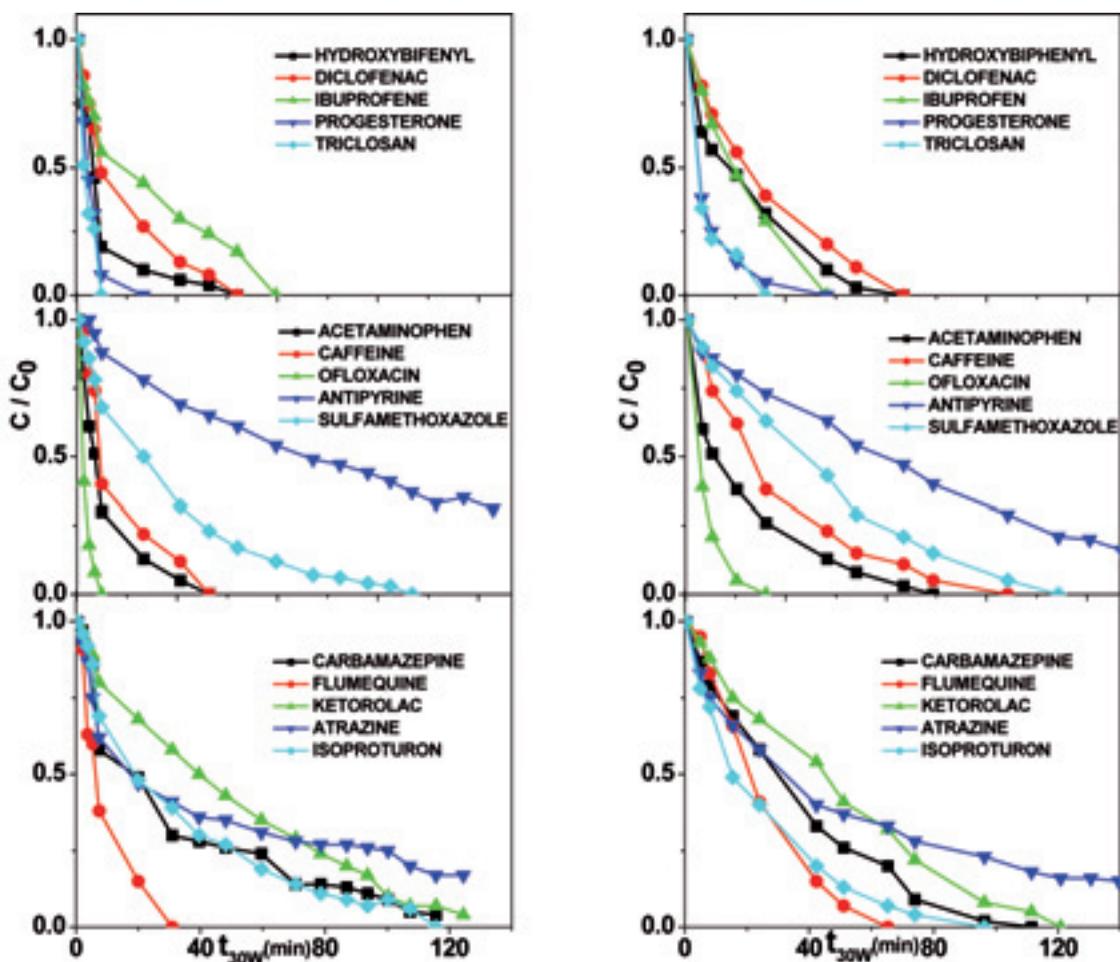


Figura 8. Degradación de los 15 compuestos seleccionados en agua sintética (izquierda) y en efluente de EDAR simulado (derecha) durante el quinto ciclo de tratamiento.

radiómetro de radiación global UV Kipp&Zonen, modelo CUV 4, montado en una plataforma inclinada 37°.

Con objeto de comparar datos provenientes de varios días y con otros dispositivos fotocatalíticos, los datos se normalizan usando el parámetro t_{30W} , calculado según la ecuación 1, donde t_n es el tiempo experimental para cada muestra, UV es la radiación solar UV media ($\lambda < 400$ nm) medida entre t_{n-1} y t_n , y t_{30W} es el "tiempo de iluminación normalizado". En este caso, el tiempo está referido a una irradiación solar constante de 30 W m^{-2} (típica irradiación solar

UV de un día perfectamente soleado alrededor del mediodía solar).

$$(1) \quad t_{30W,n} = t_{30W,n-1} + \Delta t_n \frac{UV}{30} \frac{V_i}{V_T}; \Delta t_n = t_n - t_{n-1}; t_0 = 0 (n = 1)$$

Una vez que las esferas se habían introducido en los tubos se pasó agua destilada por el reactor para eliminar posibles partículas de TiO_2 no sujetas o débilmente enlazadas a las esferas. Se ensayaron cinco ciclos de tratamiento para cada tipo de agua (SW, SE y RE) con el mismo fotocatalizador.

La mezcla de los contaminantes disuelta en metanol (2.5 g L⁻¹) se añadió directamente al tanque de la planta piloto y se homogeneizó en la oscuridad mediante recirculación turbulenta durante 15 minutos (concentración final de cada uno de los compuestos 100 µg L⁻¹, el COD que aporta el metanol fue de 12 mg L⁻¹). Después de la homogeneización, los captadores solares fueron descubiertos y el experimento comienza.

Por otro lado, la preparación del catalizador se realizó sobre esferas de vidrio borosilicato de 6 mm de diámetro y el TiO₂ fue sintetizado mediante sol-gel añadiendo isopropóxido de titanio TIP Ti(OPrⁱ)₄ a una disolución acuosa de ácido nítrico con una relación de 900:6.5:74 (H₂O:HNO₃:TIP). Seguidamente la suspensión se agitó durante 24 horas hasta completar la peptización. Se preparó una solución de PEG 600 a 20 g L⁻¹ y se añadió al sol de isopropóxido de titanio. Finalmente una solución de TiO₂ Degussa P25 (10 g L⁻¹) fue incorporada mediante continua agitación con un resultado final de TiO₂ P25 de 1% p/p. Las esferas de vidrio fueron recubiertas con el sol mediante "dip-coating" y secadas a 110 °C durante 90 minutos y finalmente calcinadas a 400 °C durante 300 minutos mediante un gradiente de 3 °C min⁻¹ (Miranda-García et al., 2010).

3. Resultados

La viabilidad de este catalizador inmovilizado ha sido demostrada para los 15 compuestos emergentes seleccionados en agua destilada durante cinco ciclos de tratamiento consecutivos en previos estudios (Miranda-García et al., 2010). Pero como el objetivo es la aplicación en el reuso del agua tratada para regadío de invernaderos, campos de golf, jardines públicos, etc., el efecto de la matriz ha sido investigado usando agua sintética (SW) en primer lugar, seguidamente efluente simulado de EDAR (SE) y, finalmente, efluente de EDAR real (RE).

3.1. Resultados de SW Y SE

Estos experimentos fueron llevados a cabo tomando la composición de las aguas SW y SE descrita anteriormente. Cada ciclo se repitió cinco veces con el mismo catalizador inmovilizado para determinar su durabilidad,

repetibilidad y fotoactividad con ese tipo de aguas. La carga orgánica de SW fue reducida de 15 a 6 mg L⁻¹ y el pH varió de 7.40 a 7.60. La carga orgánica de SE fue reducida de 32 a 5 mg L⁻¹ y el pH varió de 7.53 a 8.01.

En el agua sintética (ver Fig. 8, izquierda), la mayoría de los compuestos, excepto Antipirina, Atrazina y Keterolac, se degradaron en menos de $t_{30W}=120$ min de tiempo de irradiación. La cantidad de catalizador (TiO₂ inmovilizado) que hay en el sistema es de 0.335 g L⁻¹, pero este catalizador se dispuso solamente en la parte iluminada del fotorreactor. En un experimento previo con SW utilizando TiO₂ Degussa P25 en suspensión a 5 mg L⁻¹ se encontró que la degradación era más lenta, y sólo el ofloxacina, hidroxibifenilo, diclofenaco, progesterona y triclosan se degradan en menos de 120 minutos.

El comportamiento de los compuestos en SE resultó ser muy similar (ver Fig. 8, derecha). La mayoría de los compuestos se degradaron en menos de 120 minutos de iluminación, excepto la atrazina y antipirina. Se puede observar, pues, que el TiO₂ inmovilizado degrada esos compuestos en una matriz de efluente de EDAR simulada y que fue más fotoactivo que 5 mg L⁻¹ de TiO₂ en suspensión y capaz de degradar la mayoría de los compuestos al menos durante cinco ciclos.

3.2. Resultados de RE

Estos experimentos se llevaron a cabo con efluentes reales provenientes del tratamiento biológico secundario de la EDAR de El Ejido (Almería) (COD@13 mg L⁻¹) y fueron siempre utilizados al día siguiente a su recogida.

De manera similar a como se trabajó con SW y SE se repitió el tratamiento cinco veces con el mismo catalizador con objeto de determinar su durabilidad, repetibilidad y fotoactividad en este tipo de agua. El contenido orgánico descendió de 26 a 16 mg L⁻¹. El pH varió de 7.82 a 8.22. La degradación de los 15 compuestos seleccionados al quinto ciclo de degradación puede verse en la figura 9.

En el primer ciclo (figura 9, izquierda), hidroxibifenilo, diclofenaco, ibuprofeno, progesterona, triclosan, ofloxacina, acetaminofen y cafeína fueron degradados en

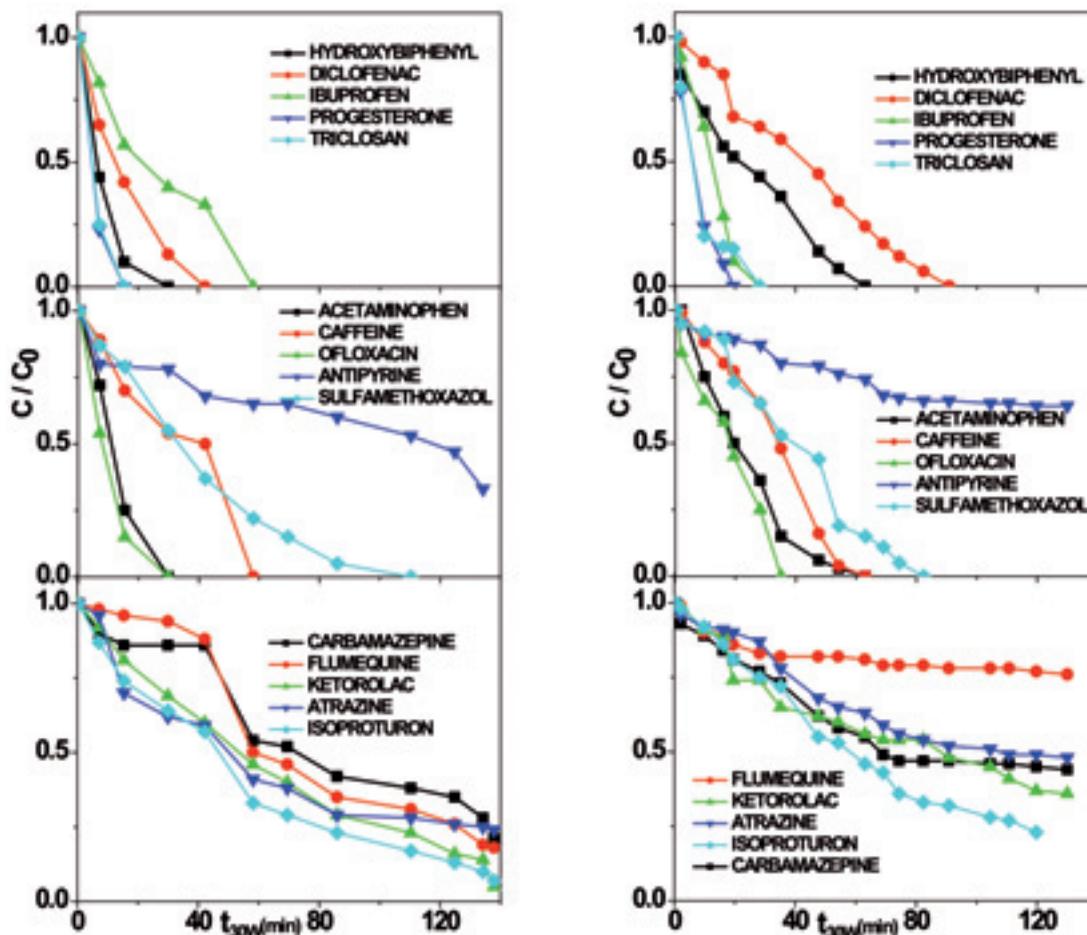


Figura 9. Degradación de los 15 compuestos seleccionados en RE después del 1er ciclo (izquierda) y después del 5° ciclo (derecha).

menos de 60 minutos de iluminación. El sulfametoxazol se degradó en menos de 100 minutos. Sólo isoproturon y ketorolac fueron completamente degradados después de 150 minutos de iluminación. Antipirina, atrazina, flumequina y carbamazepina no se degradaron completamente. Estos últimos compuestos fueron más resistentes a la degradación en todos los experimentos. La carbamazepina está descrita por Castiglione et al. (Castiglione et al., 2006) como un compuesto persistente, raramente degradado o no degradado en efluentes de EDAR.

En el quinto ciclo de tratamiento (figura 9, derecha), la degradación de los compuestos fue más lenta. El

hidroxifenil, diclofenaco, ibuprofeno, progesterona, triclosan, acetaminofen, ofloxacin, cafeína y sulfametoxazol se degradaron en menos de 90 minutos de tiempo de iluminación, mientras que antipirina, flumequina, ketorolac, atrazina, isoproturon y carbamazepina no se degradaron completamente. Es importante considerar que el uso prolongado podría disminuir la efectividad del TiO_2 inmovilizado.

En el quinto ciclo, los compuestos fueron degradados más lentamente, pero no hay una correlación lógica entre el número de ciclos y la pérdida de actividad. Sólo el diclofenaco y el hidroxibifenilo requieren más tiempo de iluminación para una completa degrada-

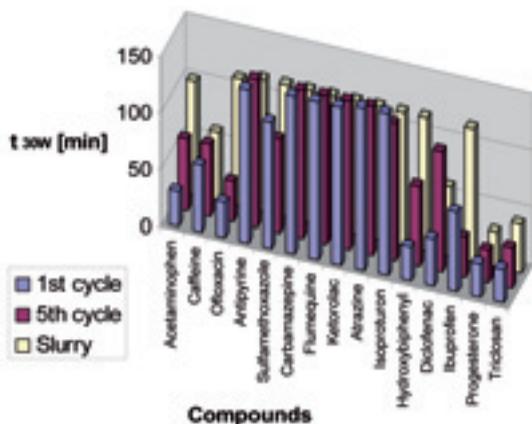


Figura 10. Tiempo de iluminación para alcanzar la degradación de los compuestos en el primer ciclo, quinto ciclo y en suspensión de 5 mg L⁻¹ en RE.

ción al incrementar el número de ciclos del catalizador. Un menor porcentaje de antipirina, atrazina, carbamazepina y flumequina se degradó al incrementar el número de ciclos.

Una posible vía para evitar esto podría ser el operar de manera ocasional la planta con agua limpia con objeto de degradar completamente algún producto intermedio adsorbido en la superficie del catalizador.

Con el objetivo de comparar la eficiencia entre el sistema descrito y el mismo reactor trabajando con TiO₂ en suspensión se realizó una experimento con 5 mg L⁻¹ de TiO₂ usando, igualmente, efluente real de EDAR. La figura 10 resume el tiempo de degradación requerido para degradar cada compuesto en el primer y quinto ciclo con el TiO₂ inmovilizado, así como con el TiO₂ en suspensión. Los resultados muestran que el tiempo de degradación con el catalizador inmovilizado resultó ser más corto o igual que en la experiencia con TiO₂ en suspensión.

3.3. Conclusiones

Las principales preocupaciones en el reuso de los efluentes tratados son la desinfección y la eliminación de los contaminantes emergentes. Estos experimen-

tos muestran que contaminantes emergentes en concentraciones de µg L⁻¹ en agua pueden ser degradados con TiO₂ inmovilizado bajo irradiación solar a escala de planta piloto, no sólo en efluentes simulados de EDAR, sino en efluentes reales. Estos resultados abren el campo de la aplicación de la fotocatalisis mediante TiO₂ al reuso de aguas tratadas.

Después de cinco ciclos de tratamiento bajo severas condiciones, el fotocatalizador permanece todavía activo, y degrada la mayoría de los compuestos emergentes seleccionados, aunque requiere tiempos de iluminación ligeramente mayores para el tratamiento. Estos resultados demuestran la estabilidad de la capa de TiO₂ sobre el vidrio, y por lo tanto, la aplicabilidad del TiO₂ inmovilizado para este propósito. Debe ser mencionado que el principal objetivo fue eliminar pequeñas concentraciones de compuestos emergentes, y que la baja eficiencia del catalizador inmovilizado frente a suspensiones concentradas de TiO₂ no parece ser un problema en estos casos. De hecho, es ventajoso desde el punto de vista de la operación de una planta, ya que el costo/complcado proceso de separación del TiO₂ de las aguas aptas para el reuso podría no ser necesario.

4. Nomenclatura

λ	Longitud de onda (nm).
t_{30w}	Tiempo de iluminación normalizado (min.). Tiempo referido a una irradiación solar constante de 30 W m ⁻² (típica irradiación solar UV de un día perfectamente soleado alrededor del mediodía solar).
t_n	Tiempo experimental para la muestra n (min.)
UV	Radiación (irradiancia) solar UV media ($\lambda < 400$ nm) medida entre t_{n-1} y t_n (W m ⁻²).
V_T	Volumen total de la planta.
V_i	Volumen iluminado de la planta.

5. Abreviaturas

CC	Contaminante Convencional.
CE	Contaminante Emergente.
CIS	Centro de Investigaciones Sociológicas.

COD	Carbono Orgánico Disuelto.
CPC	Captador Cilindro-Parabólico Compuesto.
CVD	Deposición Química por Vapor (Chemical Vapor Deposition).
EDARs	Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales.
PAOs	Procesos Avanzados de Oxidación.
PEG	Polietilenglicol.
PVC	Cloruro de Polivinilo.
RE	Efluente Real.
SE	Efluente Simulado.
SW	Agua Sintética.
TIP	Isopropóxido de Titanio.

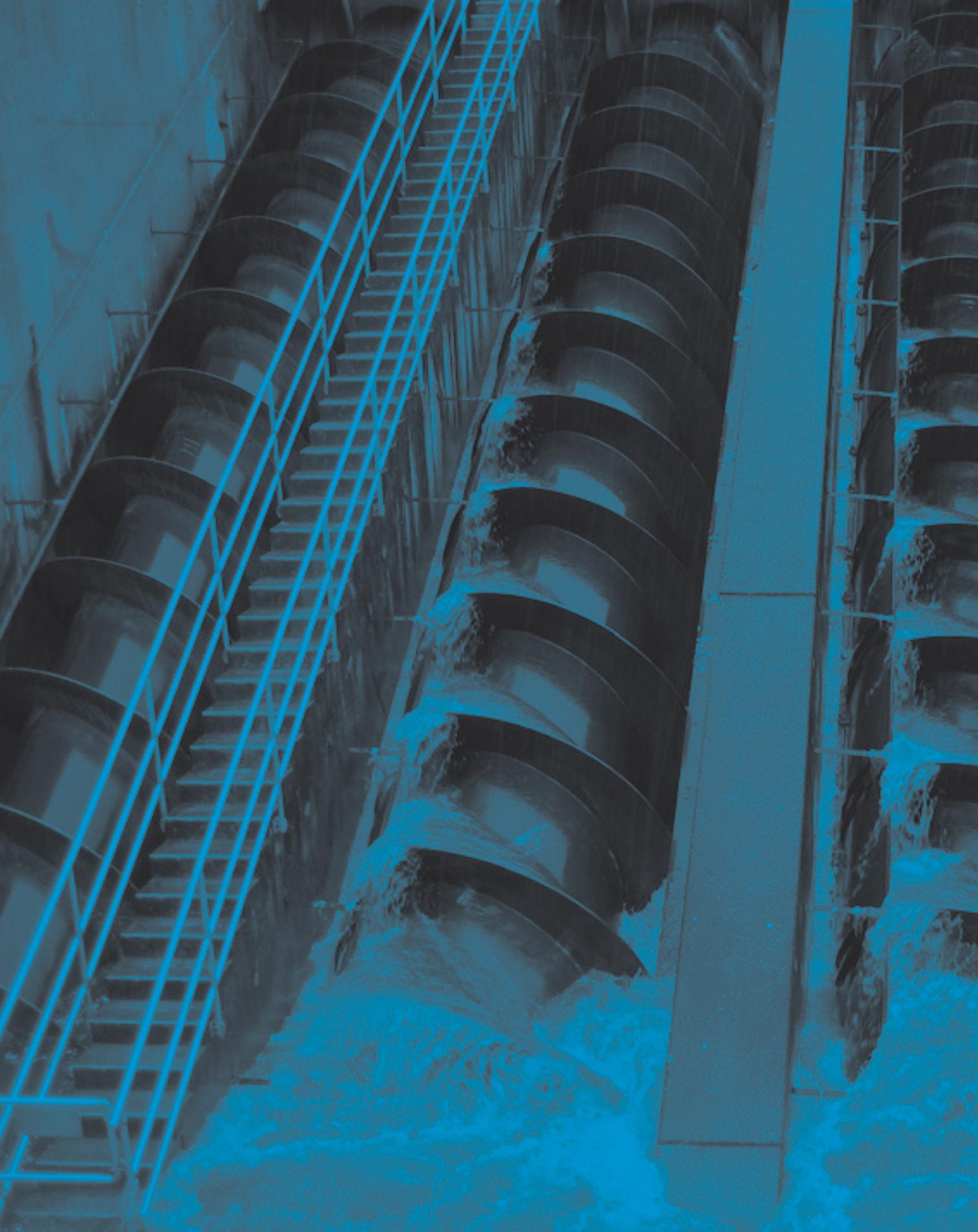
6. Bibliografía

- Alberici, R. M., Canela, M. C., Eberlin, M. N., Jardim, W. F., 2001, Catalyst deactivation in the gas phase: destruction of nitrogen-containing organic compounds using TiO₂/UV-vis. *Appl. Catal. B*, 30, 389.
- Augugliario, V., Blanco, J., Cáceres, J., García, E., Loddo, V., López, M. J., Malato, S., Marci, G., Palmisano, L., Schiavello, M., Soria, J., 1999, "Photocatalytic oxidation of cyanide in aqueous TiO₂ suspensions irradiated by sunlight in mild and strong oxidant conditions". *Catal. Today*, 54, 245.
- Ávila, P., Bahamonde, A., Blanco, J., Sánchez, B., Cardona, A.I., Romero, M., 1998, "Gas-phase photo-assisted mineralization of volatile organic compounds by monolithic titania catalysts". *Appl. Catal. B Environm.*, 17, 75-88.
- Barceló, D., 2003, "Emerging pollutants in water analysis", *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22, XIV-XVI.
- Bechtel Corporation, Sandia National Laboratory Report. SAND91-7005 (1991).
- Brezova, V., Jankovicova, M., Soldan, M., Blazkova, A., Rehakova, M., Surina, I., Ceppan, M., Havlinova, B., 1994, "Photocatalytic degradation of p-toluenesulfonic acid in aqueous systems containing powdered and immobilized titanium dioxide", *J. Photochem. Photobiol. A* 83, 69-75.
- Castiglioni, S., Bagnati, R., Fanelli, R., Pomati, F., Calamari, D., Zocato, E., 2006, "Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy". *Environ. Sci. Technol.*, 40, 357.
- Chun, L.M., Roam, G.D., Chen, J.N., Huang, C.P., 1993, "Toxicity and oxidation of pesticides in water with near-UV illuminated titanium dioxide". *Hazardous and Industrial Wastes-Proceedings of the Mid-Atlantic Industrial, Waste Conference*, 266-274.
- Clesceri, L. S., Greenberg, A. E., Eaton, A. D., (eds). *Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment federation, 20th Edition, 1998. United Book Press Inc., Baltimore, Maryland.
- Daughton, C.G., Ternes, T.A., 1999, *Pharmaceuticals and Personal Care Products in the environment: Agents of subtle change?*, *Environmental Health Perspectives*, 107, 907-938.
- Díaz-Cruz, M. S., Barceló, D., 2008, "Trace organic chemicals contamination in ground water recharge". *Chemosphere*, 72, 333-342.
- Dijkstra, M.F.J., Michorius, A., Buwalda, H., Panneman, H.J., 2001, "Comparison of the efficiency of immobilized and suspended systems in photocatalytic degradation". *Catal. Today*, 66, 487-494.
- Ding, Z., Hu, X., Yue, P.L., Lu, G.Q., Greenfield, P.F., 2001, "Synthesis of anatase TiO₂ supported on porous solids by chemical vapour deposition". *Catal. Today*, 68, 173-182.
- Doménech, X., Muñoz, J., 1987, "Photocatalytic reduction of Cr(VI) over ZnO powder". *Electrochem. Acta*, 32, 1383.
- Doménech, X., Jardim, W. F., Litter, M. I., 2004, "Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea". Capítulo 1. Documentos Ciemat. Editorial Ciemat, Madrid.
- Fabiyi, M.E., Skelton, R.L., 2000, "Photocatalytic mineralisation of methylene blue using buoyant TiO₂-coated polystyrene beads". *J. Photochem. Photobiol. A*, 132, 121-128.
- Fernández, A., Lassaletta, G., Jiménez, V.M., Justo, A., González-Elipe, A.R., Hermann, J.M., Tahiri, H., Ait-Ichou, Y., 1995, "Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysis supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification". *Appl. Catal. B*, 7, 49-63.
- Fernández-Ibáñez, P., Malato, S., De Las Nieves, F. J., 1999, "Relationship between TiO₂ particle size and

- reactor diameter in solar photodegradation efficiency". *Catalysis Today*, 54, 195-204.
- Fernández-Ibáñez, P., Malato, S., De Las Nieves, F. J., 2004, "Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: Aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas". Colección documentos CIEMAT. Editorial CIEMAT, Madrid.
- Fox, M. A., Dulay, M. T., 1993, "Heterogeneous photocatalysis". *Chem. Rev.*, 93, 341.
- Fujishima, A., Honda, K., 1972, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", *Nature*, 37, 238.
- Fujishima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T., 1999, "Photocatalysis. Fundamentals and Applications". BKC, Inc., 24.
- Gao, Y.M., Shen, H.S., Dwight, K., Wold, A., 1992, "Preparation and photocatalytic properties of titanium (IV) oxide films", *Mater. Res. Bull.*, 27, 1203-1030.
- Glaze, W. H., Kang, J. W., Chapin, D. H., 1987, "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation". *Ozone Sci. Eng.*, 9 (4), 335.
- Gómez, M. J., Martínez Bueno, M. J., Lacorte, S., Fernández-Alba, A. R., Agüera A., 2007, "Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast". *Chemosphere*, 66, 993-1002.
- Gómez, M.J., Gómez-Ramos, M.M., Agüera, A., Mezcuca, M., Herrera, S., Fernández-Alba, A.R., 2009, "A new gas chromatography/mass spectrometry method for the simultaneous analysis of target and non-target organic contaminants in waters", *J. of Chromatography A*, 1216, 4071-4082.
- Hernando, M. D., Gómez, M. J., Agüera, A., Fernández-Alba, A. R., 2007, "LC-MS analysis of basic pharmaceuticals (beta-blockers and anti-ulcer agents) in wastewater and surface area". *Trends in Analytical Chemistry*, 26, 581-594.
- Herrmann, J.M., 1999, "Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants", *Catal. Today*, 53, 15-129.
- Hochstrat, R., Wintgens, T., Melin, T., Jeffrey, P., 2005, "Wastewater reclamation and reuse in Europe: a model-based potential estimation". *Water Supply*, 5, 67-75.
- Hoffman, M. R., Martin, S. T., Choi, W. Bahnemann, D., 1995, «Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis». *Chem. Rev.*, 69, 95.
- Hogenboom, A.C., van Leerdam, J.A., de Voogt, P., 2009, "Accurate mass screening and identification of emerging contaminants in environmental samples by liquid chromatography-hybrid linear ion trap Orbitrap mass spectrometry", *J. of Chromatography A*, 1216, 510-519.
- Huang, A., Cao, L., Chen, J., Spiess, F. J., Suib, S. L., Obee, T. N., Hay, S.O., Freihaut, J. D., 1999, "Photocatalytic Degradation of Triethylamine on Titanium Oxide Thin Films". *J. Catal.*, 188, (1) 40.
- Huang, M., Xu, C., Wu, Z., Huang, Y., Lin, J., Wu, J., 2008, "Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO₂ loaded on natural zeolite". *Dyes Pigments*, 77, 327-334.
- Iguchi, Y., Ichiura, H., Kitaoka, T., Tanaka, H., 2003, "Preparation and characteristics of high performance paper containing titanium dioxide photocatalyst supported on inorganic fiber matrix". *Chemosphere*, 53, 1193-1199.
- IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, <http://www.iupac.org>
- Jackson, N.B., Wang, C.H., Luo, Z., Schwitzgebel, J., Novell, J., Broch, J.R., Heller, A., 1991, "Attachment of TiO₂ powders to hollow glass microbeads. Activity of the TiO₂-coated beads in the photoassisted oxidation of ethanol to acetaldehyde". *J. Electrochem. Soc.*, 138, 3660-3664.
- Jean, J.H., Ring, T.A., 1986, "Processing monosized TiO₂ powders generated with HPC dispersant". *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66, 1574-1577.
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M., Guwy, A. J., 2008, "The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales UK", *Water Res.*, 42, 3498-3518.
- Karches, M., Morstein, M., Rudolf von Rohr, P., Pozzo, R.L., Giombi, J.L., Baltanas, M.A., 2002, "Plasma-CVD-coated glass beads as photocatalyst for water descontamination". *Catal. Today*, 72, 267-279.
- Kerstens, I., De Keyser, T., Verstraete, W., 1998 "Sensitivity of Bacteria to Photoactivated Titanium Dioxide in Comparison with UV Irradiation". *Indian J. Eng. Mater. Sci.*, 5, (4) 211.

- Malato, S., 1999, "Solar Photocatalytic Decomposition of Pentachlorophenol Dissolved in water". Colección documentos CIEMAT. Editorial CIEMAT, Madrid.
- Malato, S., Blanco, J., Richter, C., Milow, B., Maldonado, M.I., 1999, "Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: methamidophos". *Chemosphere*, 38(5), 1145-1156.
- Malato S., Blanco, J., Richter, C. and Maldonado, M. I., 2000, "Optimization of pre-industrial solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides. application to pesticide container recycling". *Appl. Catal. B: Environ.*, 25, 31-38.
- Malato S., Fernández-Ibáñez P, Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W., 2009, "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends", *Catal Today*, 117, 1-59.
- Martínez Bueno, M. J., Agüera, A., Gómez, M. J., Hernández M. D., García-Reyes, J. F., Fernández-Alba, A. R., 2007, "Application of Liquid Chromatography Quadrupole-Linear Ion Trap Mass Spectrometry and Time-of-Flight Mass Spectrometry to the Determination of Pharmaceuticals and Related Contaminants in Wastewater", *Anal. Chem.*, 79, 9372-9384.
- Miranda-García, N., Maldonado, M. I., Coronado, J. M., Malato, S., 2010, "Degradation study of 15 emerging contaminants at low concentration by immobilized TiO₂ in a pilot plant". *Catal. Today*, 151, 107-113.
- Monneyron, P., Benoit-Marquié, F., Maurette, M.T., Manero, M.M., Foussard, J.N., 2003, "Industrial air treatment-Heterogeneous photocatalysis development", *Advances in Air pollution*, 13, 561-270.
- OECD Guidelines for Testing of Chemicals, Simulation Test-Aerobic Sewage Treatment 303A, 1999.
- Ohgaki, S., Otaki, M., Katayama, H., Oguma, K., Hirata, T., 2000, *Tokio Daigaku Kogakubu Sogo Shikenjo Nempo*, 58, 65.
- Ollis, D. F., Pelizzetti, E., Serpone, N., 1991, "Photocatalyzed destruction of water contaminants". *Environ. Sci. Technol.*, 25, 1523.
- Shan, A.Y., Mohf, T.I., Rashid, S.A., "Immobilization of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review". *Appl. Catal. A: General. In Press*. DOI 10.1016/j.apcata.2010.08.053.
- Parra, S., Stanca, S.E., Guasaguillo, E., Thampi, K.R., 2004, "Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO₂". *Appl. Catal. B*, 51, 107-116.
- Parra, S., Olivero, J., Pacheco, L., Pulgarin, C., 2003, "Structural properties and photoreactivity relationships of substituted phenols in TiO₂ suspensions". *Appl. Catal. B: Environ.*, 43, 293.
- Pérez-Estrada, L. A., Maldonado, M. I., Gernjak, W., Agüera, A., Fernández-Alba, A. R., Ballesteros, M. M., Malato, S., 2005, "Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot plant scale". *Catal. Today*, 101, 219.
- Petrović, M., González, S., Barceló, D., 2003, Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22, 685-96.
- Petrovic, M., Barceló D., 2006, "Liquid chromatography-mass spectrometry in the analysis of emerging environmental contaminants". *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 385, 422-424.
- Pietrogrande, M.C., Basaglia, G., 2007, "GC-MS analytical method for the determination of personal care products in water matrices". *TrAC-Trends Anal. Chem.*, 26, 1086-1094.
- Prairie, M. R., Evans, L. R., Martínez, S. L., 1992, "Destruction of organics and removal of heavy metals in water via TiO₂ photocatalysis". *Chem. Oxid.*, 2, 428.
- Radjenovic, J., Petrovic, M., Barceló, D., Petrovic, M., 2007, Advanced mass spectrometric methods applied to the study of fate and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment. *TrAc - Trends in Analytical Chemistry*, 26 (11), pp. 1132-1144.
- Richardson D. S., 2007, "Water Analysis: Emerging contaminants and current issues". *Anal. Chem.*, 79, 4295-4324.
- Rose, J. B., 2007, "Water reclamation, reuse and public health". *Wat. Sci. Techn.*, 55, 275-282.
- Sichel, C., Tello, C., de Cara, M., Fernández-Ibáñez, P., 2007, «Effect of UV-intensity and dose on the photocatalytic disinfection of bacteria and fungi under natural sunlight». *Catalysis Today*, 129, 152-160.
- Teichner, S. J., Formenti, M., Juillet, F., Meriaudeau, P., 1971, "Heterogeneous photocatalysis for partial oxidation of paraffins". *Chem. Technol.*, 1, 680.

- Teske, S. S., Arnold, R. G., 2008, "Removal of natural and xeno-estrogens during conventional wastewater treatment". *Reviews in environmental Science and Biotechnology*, Vol. 7, No. 2, pp.107-124.
- Ting, C.C., Chen, S.Y., Liu, D.M., 2000, "Structural evolution and optical properties of TiO₂ thin films prepared by thermal oxidation of sputtered Ti films". *J. Appl. Phys.*, 88, 4628-4633.
- Turkevych, I., Pihosh, Y., Goto, M., Kasahara, A., Tosa, M., Kato, S., Takehana, K., Koguchi, N., 2008, "Photocatalytic properties of titanium dioxide sputtered on a nanostructured substrate". *Thin Solid Films*, 516, 2387-2391.
- Wintgens, T., Salehi, F., Hochstrat, R., Melin T., 2008, "Emerging contaminants and treatment options in water recycling for indirect potable use". *Water Science and Technology*, 57, 99-107.



Regeneración y reutilización de agua mediante fotocátalisis solar homogénea (Foto-Fenton)

S. Malato¹, N. Klammerth^{1, 2}, A. Agüera² y A.R. Fernández-Alba²

¹ Plataforma Solar de Almería (CIEMAT), Carretera Senés, km 4, 04200 Tabernas, Almería.

² Universidad de Almería, 04120 Almería.

1. Introducción

1.1. Antecedentes

Durante los últimos 30 años, la química ambiental se ha focalizado casi exclusivamente en contaminantes convencionales, como plaguicidas y otros muchos contaminantes industriales. Sin embargo, éstos son solo un pequeño porcentaje de los que aparecen en el medio ambiente (Daughton y Ternes 1999). Durante las últimas décadas, sustancias sintéticas biológicamente activas se han utilizado en la agricultura, industria y medicina y vertido en el medio ambiente sin tener en cuenta las posibles consecuencias negativas. El tipo de sustancias potencialmente nocivas y su intervalo de concentración puede variar considerablemente. En la UE hay registradas aproximadamente cien mil sustancias orgánicas, y este número crece continuamente. Recientemente, a finales de 2008, la Comisión Europea aprobó una nueva directiva (2008/105/EC) relacionada con estándares medioambientales de calidad en el campo de las políticas del agua, complementando y por tanto sustituyendo a las directivas del Consejo 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC y complementando la Directiva Marco Europea del Agua (WFD, Directiva 2455/2001/EC). La nueva directiva considera una prioridad identificar las causas de la contaminación química en aguas superficiales y se dirige al origen de las emisiones como la manera más efectiva y económica de abordar el problema. En lo que respecta a las 33 sustancias prioritarias y peligrosas (alaclor, antraceno, atracina, benceno, etc), la Directiva 2008/105/EC expresa los parámetros de calidad de la regulación como medias anuales para exposición pro-

longada y concentración máxima admisible para exposición durante un periodo de tiempo corto.

Además de los contaminantes prioritarios que tiene un riesgo establecido, la gran mayoría de los compuestos orgánicos se han estudiado muy poco y no hay criterios de calidad ambiental relacionados con ellos. El desarrollo actual de las técnicas analíticas como la cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (GC-MS y GC-MS/MS) y sobre todo la cromatografía líquida acoplada también a la espectrometría de masas (LC-MS y LC-MS/MS) han hecho posible la detección y análisis de muchos de estos nuevos compuestos que eran difíciles de evaluar anteriormente en el medioambiente (Petrovic y Barceló 2006; Hogenboom et al. 2009; Pietrogrande y Basaglia 2007; Gómez et al. 2009). Los contaminantes emergentes (cuyo acrónimo en inglés es EC) son definidos como un grupo de sustancias que no están reguladas pero que pueden ser candidatas a serlo en el futuro, dependiendo de los resultados de la investigación actual sobre sus efectos en la salud humana y el medio acuático, y de la asiduidad con la que se detecten en el medio ambiente. Un amplio espectro de compuestos como detergentes, medicamentos, anti-sépticos, aditivos industriales, esteroides, hormonas se han demostrado recientemente como especialmente relevantes. Su principal característica es que no precisan ser persistentes en el medio ambiente para causar un efecto nocivo, porque sus altas tasas de transformación o eliminación se compensan por su entrada constante en el medio ambiente. La presencia conjunta de ellos en los organismos no se ha establecido o incluso entendido aún correctamente. El aumento de su uso incrementa continuamente su con-

centración en aguas tratadas y aguas naturales en general (Fono et al. 2006; Jackson y Sutton 2008; Nakada et al. 2008), ya que las plantas de tratamiento convencionales no son capaces de eliminarlos completamente (Göbel et al. 2007; Teske y Arnold 2008). Como muchos de estos EC son alteradores de sistema endocrino, no biodegradables, tóxicos o persistentes, deben eliminarse del agua antes de verterla al medioambiente. Esto es más importante, si cabe, cuando el agua pretenda reutilizarse para irrigación, ya que pueden acumularse en el suelo y las plantas (Radjenović et al. 2007; Muñoz et al. 2009; Snow et al. 2007).

Tradicionalmente, el tratamiento de aguas residuales se focalizó en la disminución de la contaminación, la protección de la salud pública y medioambiental mediante la eliminación de compuestos biodegradables, nutrientes y microorganismos patógenos (Levine y Asano 2004). Pero hoy en día la regeneración de aguas residuales es fundamental para mejorar la gestión de los recursos hídricos que se retiran de los ciclos naturales para ser utilizados en actividades humanas. La manera en que se reutiliza el agua debe estar ligada a la protección de la salud pública pero también a aspectos de viabilidad técnica, aceptación pública y valorización del recurso. Por tanto, el principal objetivo en proyectos de regeneración y reutilización de aguas residuales debe ser producir agua de suficiente calidad para todos aquellos usos diferentes del de agua potable, ya que no requieren alcanzar niveles de calidad tan exigentes. Usar el agua para estas aplicaciones puede suponer un gran ahorro en agua dulce (Sala y Serra 2004). Por tanto, el agua reutilizable no debe contener además contaminantes persistentes, tóxicos, perturbadores endocrinos o sustancias no biodegradables (Radjenović et al. 2007; Teske y Arnold 2008), y por tanto es preciso un tratamiento terciario para eliminarlas por completo. Las estaciones depuradoras municipales (EDAR) convencionales, basadas habitualmente en tratamientos biológicos, son capaces de eliminar muchas sustancias pero aquellas no biodegradables pueden no ser tratadas y verterse al medio ambiente. (Carballa et al. 2004., Ternes et al. 2007). Por ejemplo, los antibióticos se han identificado como un grupo de contaminantes de especial dificultad. (Le-Minh et al. 2010). Mucha de

la preocupación relacionada con la presencia de antibióticos en aguas residuales y su resistencia al tratamiento está justificada por la influencia que puedan tener sobre la creación de cepas bacterianas resistentes a los antibióticos que puedan permanecer en los efluentes y en los cursos de agua cercanos a las plantas de tratamiento. (Auerbach et al. 2007). Los EC y contaminantes prioritarios se han encontrado en efluentes de EDAR en concentraciones desde 0.1 hasta 20 $\mu\text{g/L}$ (Martínez Bueno et al. 2007; Richardson 2007; Zhao et al. 2009). Los temores respecto a este problema aumentan conforme aumenta la concentración encontrada de estos compuestos y por tanto se hace necesaria la aplicación sistemática de métodos de tratamiento más exhaustivos y el desarrollo de metodologías novedosas. Los tratamientos secundarios (biológicos) se han demostrado como muy variables en cuanto a la eliminación de estos compuestos, con una eficiencia que depende de variables operacionales específicas como el tiempo específico de retención (SRT). Por tanto, el tratamiento terciario avanzado se hace cada vez más necesario.

Entre los tratamientos avanzados que son capaces de eliminar ECs, los procesos avanzados de oxidación (AOPs) es una opción muy atractiva (Westerhoff et al. 2009; Klavarioti et al. 2009). Aunque existen muchos y muy diferentes (ver <http://www.jaots.net/>), todos ellos se identifican por la misma característica química: producción de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), capaces de oxidar y mineralizar cualquier molécula orgánica, hasta dióxido de carbono y ácidos inorgánicos. Las constantes de reacción (k_{OH} , $r = k_{\text{OH}} [\bullet\text{OH}] C$) para la mayoría de las reacciones de radicales hidroxilo en fase acuosa son del orden de 10^6 a $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Se caracterizan también por no ser selectivos, lo que es muy deseable para tratar aguas residuales y en general para resolver cualquier problema de contaminación en aguas. La versatilidad de los AOPs se ve acrecentada por la variedad de procesos existentes para producir radicales hidroxilo, facilitando su adaptación a cada caso concreto. Métodos basados en UV, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ utilizan la fotólisis del peróxido de hidrógeno y ozono para producir radicales hidroxilo. Otros métodos como la fotocatalisis heterogénea y homogénea (foto-Fenton) están basados en el uso de semiconductores y peróxido de hidrógeno junto a sales de

hierro, respectivamente, junto a radiación UV-Visible (Pignatello et al. 2006; Cominellis et al. 2008; Shannon et al. 2008).

Las desventajas de los AOPs suelen tener que ver con sus elevados costes de operación, dependiendo de cada proceso concreto: (i) consumo eléctrico (procesos basados en ozono y/o UV), (ii) reactivos (oxidantes como H_2O_2 o catalizadores como TiO_2) y (iii) pH (como Fenton, foto-Fenton u ozono a pH básico). Usando energía solar como fuente de luz y optimizando el pH y la concentración de oxidantes y catalizador, procesos como el foto-Fenton pueden llegar a tener una aplicación comercial a corto plazo.

La eficiencia de los AOPs en la degradación de ECs se ha estudiado hasta ahora en agua desmineralizada y a escala de laboratorio, con concentración inicial del orden de mg/L. Este tipo de estudios no son muy realistas ya que estos compuestos se detectan en el agua a concentraciones habitualmente menores de $10 \mu\text{g/L}$ y el resto de los componentes contenidos en la matriz acuosa afectan sensiblemente a la eficiencia del AOP aplicado. Por esto, este trabajo se enfoca en la degradación de ECs en efluentes de EDAR mediante foto-Fenton solar, con el objetivo de permitir su reutilización pero también teniendo en cuenta que la experimentación se haga en condiciones cercanas a la realidad para evaluar correctamente su aplicabilidad. Por tanto, se ha evitado el uso de concentración elevada de Fe y H_2O_2 , se ha trabajado sobre un efluente real de EDAR, y cuando éste se ha enriquecido con ECs, la concentración empleada ha sido de 5 a 100 mg/L seleccionados entre más de 80 diferentes encontrados habitualmente en efluentes de EDAR (Martínez Bueno et al. 2007). Cuando se ensayaron efluentes reales, los resultados se evaluaron mediante LC-MS, que permite la detección y cuantificación correcta de los ECS. También se presentan resultados preliminares de eliminación de patógenos.

1.2. Foto-Fenton solar

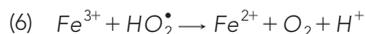
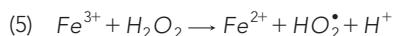
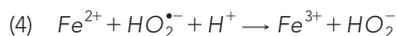
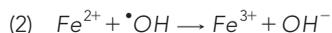
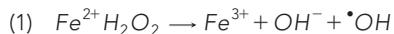
El proceso Fenton implica la reacción entre peróxido de hidrógeno e iones de hierro para formar especies reactivas capaces de oxidar compuestos orgánicos. El

reactivo de Fenton (peróxido de hidrógeno en presencia de iones ferrosos), fue descrito por primera vez por Henry J. Fenton, quien demostró que el H_2O_2 podía activarse en presencia de iones ferrosos para oxidar ácido tartárico (Fenton, 1894). No obstante, las primeras aplicaciones al tratamiento de aguas datan de mediados de 1960 (Huang et al., 1993). Desde ese momento, el interés por el proceso de Fenton ha ido creciendo, debido tanto a su capacidad para degradar diversos compuestos orgánicos e inorgánicos como a su aplicabilidad al tratamiento de efluentes reales provenientes de refinerías, industria química, metalúrgica, etc. (Pignatello et al., 2006). El peróxido de hidrógeno presenta algunas ventajas en relación a otros oxidantes clásicos. Su coste es relativamente bajo, es una sustancia segura, fácil de manejar y no contaminante, ya que se descompone de manera natural dando lugar a agua y oxígeno. Las sales de hierro son también baratas e inocuas.

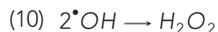
Las reacciones de Fenton se ven aceleradas en presencia de luz, debido a la regeneración catalítica de los iones ferrosos. Una ventaja añadida es que el proceso de foto-Fenton es el AOP más apto para emplear la luz solar como fuente de radiación, ya que ciertos complejos que intervienen en la reacción (ferro-hidroxi y ferro-ácidos orgánicos) absorben parte de la luz visible, aprovechándose no sólo la región UV del espectro solar. Esto aumenta de manera considerable la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ y por tanto la eficiencia de la reacción. El creciente interés que los procesos de foto-Fenton aplicados al tratamiento de aguas han suscitado en la comunidad científica son evidentes ya que en los últimos 10 años se han publicado más de 700 artículos científicos relacionados con este tema (fuente: www.scopus.com, Enero 2011, criterio de búsqueda "foto-Fenton" y "agua"). Cabe destacar también la calidad de ciertas revisiones bibliográficas acerca de la química de las reacciones de Fenton y foto-Fenton así como de algunas de sus aplicaciones (Walling, 1998; Neyens, 2003; Pignatello et al., 2006).

Las reacciones que tienen lugar entre el H_2O_2 y los iones ferrosos y férricos en medio acuoso, ácido y en ausencia de otras sustancias se resumen a continuación (reacciones 1 – 8). Las constantes cinéticas y de

equilibrio correspondientes fueron publicadas por Sychev y Isaak (1995). En ausencia de otras especies oxidables también se produce la descomposición del peróxido de hidrógeno en oxígeno molecular y agua según la reacción 9:



Los radicales ΣOH , responsables de la oxidación de los compuestos orgánicos, se generan estequiométricamente en la reacción 1 y se consumen en las reacciones 2 y 8. Cabe destacar que la regeneración de los iones ferrosos a partir de los férricos (reacciones 5 – 7) es la etapa limitante del ciclo catalítico cuando el hierro está presente en concentraciones bajas. La reacción 5 se inicia a través de la formación de complejos de H_2O_2 con los iones férricos que se disocian para dar lugar a iones ferrosos. Algunas reacciones radical-radical (10 – 12) también juegan un papel importante en el mecanismo del proceso de Fenton.



Cuando hay sustancias orgánicas presentes en el medio, éstas reaccionan con los radicales ΣOH a través de un ataque oxidativo electrofílico, que puede consistir en abstracción de un átomo de hidrógeno de los enlaces C-H, N-H u O-H (13), adición electrofílica a enlaces dobles C=C o a anillos aromáticos (14), transferencia de electrones (15).

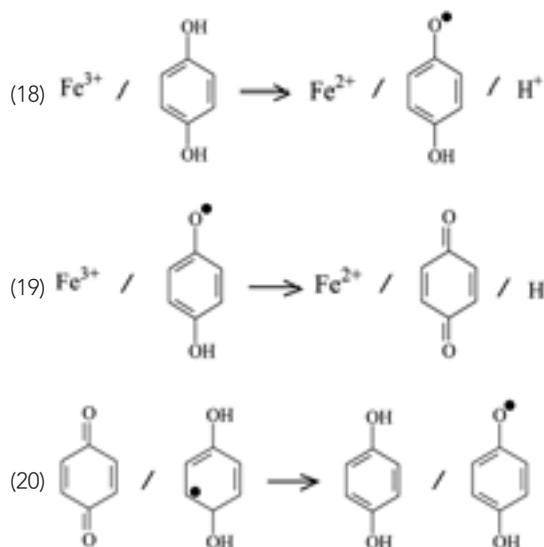


Los radicales orgánicos que se forman ($\text{R}\Sigma$, $\text{R}-\text{O}\Sigma$, $\text{R}-\text{OO}\Sigma$) siguen reaccionando, continuando así el mecanismo radicalario en cadena. En presencia de O_2 disuelto, éste puede reaccionar con los radicales $\text{R}\Sigma$ de acuerdo con el mecanismo de Dorfman (reacciones 16 – 17). En este caso, las constantes de velocidad descritas para la reacción entre los radicales $\text{R}\Sigma$ y el O_2 son superiores a las de las reacciones entre $\text{R}\Sigma$ y los iones hierro, por lo que este mecanismo se daría como vía preferente. Estas reacciones favorecen el proceso global ya que aceleran la velocidad del sistema y contribuyen a la disminución del consumo total de H_2O_2 en los procesos de Fenton y foto-Fenton (Bossmann et al., 2001; Sun y Pignatello, 1993).



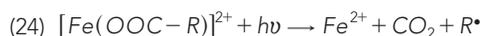
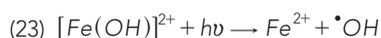
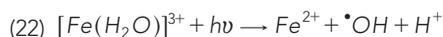
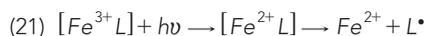
En presencia de radicales ΣOH , los anillos aromáticos suelen sufrir hidroxilación antes de que se produzca la rotura oxidativa del anillo. Como consecuencia, los compuestos tipo quinonas o hidroquinonas suelen aparecer como intermedios de degradación. La for-

mación de estos compuestos acelera la regeneración de los iones ferrosos a través de las reacciones 18 – 19, y por tanto se favorece el proceso global. Además las benzoquinonas formadas pueden reducirse según la reacción 20, participando en el ciclo catalítico de regeneración de hierro. No obstante, este ciclo queda interrumpido en el momento en que se produce la apertura del anillo como consecuencia del ataque de los radicales ΣOH . Una desventaja del proceso de Fenton es que no es capaz de mineralizar por completo todos los compuestos orgánicos presentes en el agua. Esto se debe a que las especies generadas en las últimas etapas de la oxidación (ácidos carboxílicos y dicarboxílicos) forman complejos estables con el hierro, evitando así el ataque de los radicales ΣOH y deteniendo el ciclo catalítico antes de alcanzar la mineralización completa (Kavitha y Palanivelu, 2004).



En presencia de radiación UV o UV-visible tiene lugar la fotorreducción de los iones férricos en disolución a través de una reacción de transferencia de carga metal-ligando. Los complejos férricos formados en la reacción se disocian dando lugar a iones ferrosos y un ligando en estado oxidado, tal y como se describe en la ecuación 21 (Zepp et al., 1992.). Los ligandos pueden ser cualquier base de Lewis capaz de formar complejos con los iones férricos tales como OH^- , H_2O , HO_2^- , Cl^- , R-COO^- , R-OH , R-NH_2 , etc. Dependiendo

del ligando, la reacción da como resultado la formación de radicales ΣOH (como en las reacciones 22 – 23) o de otro radical derivado del ligando. La foto-oxidación directa de ciertos ligandos orgánicos también puede producirse según la reacción 24.



Dependiendo del ligando, los complejos férricos presentan diferentes propiedades de absorción, por lo que la reacción 21 tiene lugar con rendimientos cuánticos variables y a distintas longitudes de onda. En este contexto, el pH del medio juega un papel fundamental, ya que determina los complejos férricos que se forman de manera preferente. De manera general, 2.8 se considera el pH óptimo para el proceso de foto-Fenton ya que en esas condiciones se evita la precipitación de hidróxidos y la especie de hierro mayoritaria es $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, complejo ferro-acuoso que presenta una mayor fotoactividad. Cabe destacar que ciertos complejos férricos formados a partir de ácidos carboxílicos (intermedios de degradación típicos en un proceso de oxidación) presentan rendimientos cuánticos mucho más elevados que los complejos férricos formados a partir del agua, siendo algunos capaces de absorber en la región del visible. Como consecuencia, el proceso de oxidación se ve acelerado a medida que avanza la reacción debido a la formación de algunos intermedios que favorecen la regeneración de los iones ferrosos vía fotoquímica (reacción 24), vía térmica (reacciones 18 – 20) o por una combinación de ambas, hecho que se ve potenciado en presencia de radiación solar.

Los complejos de $\text{Fe}(\text{III})$ presentes en disoluciones ligeramente ácidas como $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ absorben luz UV y también visible. El rendimiento cuántico para la formación de Fe^{2+} en la reacción 23 depende de la lon-

gitud de onda pero oscila entre 0.14-0.19 a 313 nm y 0.017 a 360 nm (Faust y Hoigne, 1990). Fe(III) se puede complejar con ciertos compuestos y sus productos de degradación, que suelen tener un coeficiente de absorción molar en las regiones UV-visible superior a los complejos acuosos de hierro. Por tanto, rendimientos cuánticos policromáticos en UV/Visible entre 0.05 y 0.95 son habituales (Pignatello et al. 2006). Por estas razones el proceso de foto-Fenton es tan adecuado para llevarlo a cabo con radiación solar.

1.3. Captadores solares para foto-fenton

Muchos de los componentes de los sistemas solares para fotocatalisis son idénticos a los usados para otros procesos de tratamientos de agua y los materiales con los que se construyen son comerciales (Blanco y Malato 2003). Las tuberías son de polietileno o polipropileno, evitando el uso de componentes metálicos o aleaciones que pueden dañarse debido a las condiciones oxidantes del proceso. En todo caso, los materiales no deben reaccionar o interferir con las reacciones fotocatalíticas. Además, los materiales deben ser resistentes a la radiación solar (>300 nm) y a la operación a la intemperie. El reactor fotocatalítico debe transmitir adecuadamente la radiación UV/Visible solar. Con respecto a los materiales para la superficie reflectante del captador solar, el aluminio es la mejor opción debido a su coste y elevada reflectividad de UV (92.3% a 280 nm hasta 92.5% a 385 nm). La reflectividad entre 300 y 400 nm de los espejos de plata tradicionales es muy baja (25.2% a 280 nm hasta 92.8% a 385 nm).

El fotorreactor debe ser transparente a la radiación UV y resistente a sus efectos. Los materiales que cumplen estos requisitos suelen ser fluoropolímeros y diversos tipos de vidrio. El cuarzo sería la opción ideal, pero su elevado coste lo hace inviable. Los fluoropolímeros son una buena opción debido a su buena transmitancia UV, excelente estabilidad ante la radiación UV y reactivos químicos. Una gran desventaja es su baja resistencia mecánica a la presión al conformarlo como tubos, ya que el espesor de pared no puede ser elevado (algunos milímetros) para mantener la transpa-

rencia. El vidrio normal no es adecuado ya que absorbe parte de la radiación que le llega debido a su contenido en hierro. El vidrio borosilicatado tiene una buena transmisividad en el intervalo de radiación necesario (>300 nm) ya que no transmite bien solo por debajo de 285 nm (Blanco et al. 2000). Por tanto, esta es la mejor opción para instalaciones grandes donde el agua debe circular provocando elevadas pérdidas de carga, aunque los fluoropolímeros también serían útiles en algunas aplicaciones donde no hiciera falta una alta resistencia a la presión.

Los primeros diseños de fotorreactores solares para aplicaciones fotoquímicas estuvieron basados en captadores parabólicos (Goswami 1995). Esto fue lógico, en parte, debido a que para entonces estos captadores ya se habían desarrollado suficientemente, aunque para aplicaciones térmicas. Además, era una tecnología madura y los dispositivos existentes se podían modificar con relativa facilidad para esta nueva aplicación. Los principales inconvenientes de estos captadores es que utilizan solo radiación directa, son costosos (sistema de seguimiento solar y motores), calientan innecesariamente el agua y tienen una baja eficiencia óptica y cuántica (Malato et al., 2009). Por otro lado, la otra tecnología de captadores solares disponibles en ese momento, los captadores sin concentración no precisan de seguimiento solar y al no concentrar la radiación solar la eficiencia óptica (no es necesario reflejar la radiación) y cuántica es mejor. Además, permiten utilizar la radiación difusa. Por tanto, se hizo un esfuerzo durante unos años en el desarrollo de este tipo de captadores para aplicaciones de fotocatalisis (Blanco et al. 2007) pero a pesar de sus ventajas el diseño de un captador solar sin concentración para estas aplicaciones son es trivial. Se precisan materiales resistentes a la intemperie y que además permitan la transmisión de la radiación UV al interior del agua. Por otro lado, estos sistemas precisan una gran superficie de fotorreactor comparada con los sistemas con concentración solar, que además debe soportar elevadas presiones de operación para que el fluido circule.

Por tanto, el diseño de un captador solar para aplicaciones fotocatalíticas debe optimizarse teniendo en cuenta: (i) la captación de radiación UV, (ii) que no

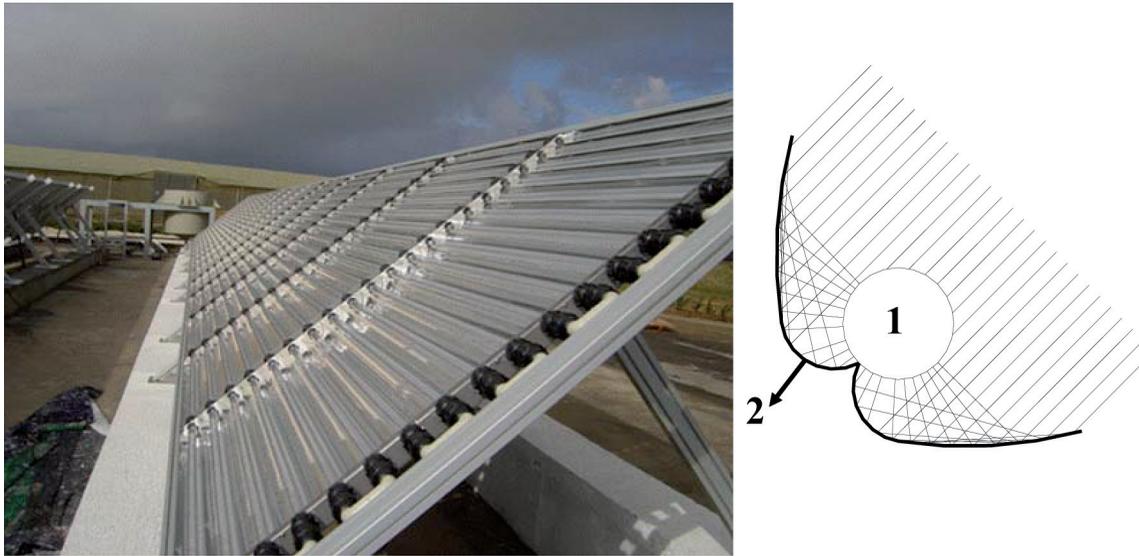


Figura 1. Esquema de CPCs (1 fotorreactor; 2 captador solar) y fotografía de planta para aplicaciones fotocatalíticas en operación.

eleve la temperatura del agua y (iii) eficiencia cuántica. Además, deben ser económicos y con baja pérdida de carga al circular el agua por ellos. Por tanto, el uso de fotorreactores tubulares parece obligado ya que todos los diseños y materiales para circulación de agua a presión se basan en ellos, existiendo un amplio abanico de materiales y tamaños que simplifican la construcción, muy importante para nuevos desarrollos.

Hay un tipo de captadores de baja concentración, llamados captadores parabólicos compuestos (CPCs) que también se utilizan en aplicaciones térmicas. Son una opción muy interesante para aplicaciones fotocatalíticas a medio camino entre captadores planos estáticos y captadores parabólicos con seguimiento solar (Ajona y Vidal, 2000). Los CPCs son captadores estáticos con una superficie reflectante diseñada para ser ideal desde el punto de vista de "Non-Imaging Optics" (expresión que significa que los captadores están diseñados para maximizar la captación de energía, mas que para captar una imagen exacta de la fuente de esa energía) y que pueden construirse adaptados a diferentes diseños del fotorreactor. Los CPCs tienen una superficie reflectante formada por dos espejos parabólicos conectados y un tubo foto-

reactor en el eje. Son sistemas de baja concentración en los que el factor de concentración (FC, relación entre la apertura del captador y el perímetro del absorbedor) suele estar entre 1 y 1.5 dependiendo de la aplicación. Como consecuencia del diseño de la superficie reflectora, se aprovecha la mayor parte de la radiación incidente incluyendo la componente difusa, ya que los concentradores solares aprovechan $1/FC$ de la radiación difusa disponible. La luz reflejada por el captador se distribuye por la parte posterior de la superficie del tubo, posibilitando la iluminación casi completa del tubo absorbedor (Malato et al., 2004). El FC en un captador CPC viene expresado por la ecuación 25:

$$(25) FC = \frac{1}{\text{sen}\theta_a}$$

Para aplicaciones fotocatalíticas, los valores del semiángulo de aceptación (θ_a) suelen oscilar entre 60° y 90° . Cabe destacar que cuando $\theta_a = 90^\circ$ (sistema sin concentración, $FC=1$), toda la radiación que llega a la superficie del captador (tanto directa como difusa) se recibe en el tubo, de manera que casi la totalidad del tubo receptor queda iluminado (Colina-Márquez et al., 2009) recibiendo una radiación UV incidente muy similar a la de los fotorreactores basados en captado-

Tabla 1. Consideraciones para el diseño de un fotorreactor para procesos de foto-Fenton solar

Materiales	Resistentes a líquidos corrosivos, iones hierro, condiciones ácidas (pH: 2.5-3), elevadas concentraciones de sales y temperaturas moderadamente altas (60-70°C)
Limpieza	Limpiezas químicas periódicas para evitar pérdida de penetración de la radiación por la deposición de óxidos de hierro con ácido oxálico y a pH ácido
Diámetro de tubo	La distribución de la radiación en el interior del tubo depende de la absorbancia del agua a tratar, que a su vez es función de la concentración de hierro y de la naturaleza del agua residual. Cabe destacar que la absorbancia de la solución varía sustancialmente a lo largo del proceso debido a la formación y degradación de diversos compuestos orgánicos.
Rango de longitud de onda efectivo	Varía en función de los complejos de hierro presentes. Suele comprender el rango < 550-600 nm, suponiendo éste un 28-35% aproximadamente de la radiación solar en días soleados
Zonas sin iluminación	En las zonas oscuras del reactor el proceso de degradación continúa ya que tiene lugar el proceso de Fenton, favorecido por la temperatura

res de placa plana (ver figura 1). La eficiencia máxima de captación anual para captadores estáticos sin seguimiento se consigue con un ángulo de inclinación sobre la horizontal semejante a la latitud del lugar de emplazamiento.

Las principales ventajas de estos sistemas son: su elevada eficiencia óptica y cuántica, la posibilidad de aprovechar la radiación tanto directa como difusa y las moderadas temperaturas de operación que evitan el calentamiento excesivo del fluido. Otro aspecto a considerar es que los tubos absorbentes son sistemas cerrados por los que circula el agua residual, por lo que se evita la volatilización de ciertos compuestos y pueden operarse en régimen turbulento, por lo que se minimizan las limitaciones en los fenómenos de

transferencia de materia. Además de todas las ventajas señaladas, los sistemas CPC son simples, económicos, fáciles de manejar y requieren de una inversión inicial moderada. Todos estos factores contribuyen a un excelente comportamiento de los CPC en aplicaciones fotocatalíticas solares, por lo que se han descrito como una de las mejores tecnologías disponibles en el mercado para la construcción de fotorreactores solares (Malato et al., 2009).

Uno de los parámetros más importantes es el diámetro del tubo, ya que se ha de garantizar una adecuada relación entre la distribución de la iluminación, la concentración de catalizador y la eficiencia del proceso fotocatalítico. Los valores prácticos para foto-reactores tubulares van a estar normalmente entre 25 y 50 mm. Otro factor que influye de forma importante sobre la concentración óptima de catalizador es la forma en que la radiación incide sobre el mismo y la longitud del camino óptico que sigue ésta en su interior. La superficie reflectante tiene por objeto dirigir y reflejar la luz útil hacia el reactor para conseguir un máximo aprovechamiento de ésta y evitar pérdidas innecesarias. Como ya se ha comentado, Fe^{3+} (y los complejos asociados) absorbe la radiación solar con un absorptividad determinada. Y por tanto debe tenerse esto en cuenta para elegir la concentración adecuada. En la tabla 1 se incluyen algunos aspectos específicos a tener en cuenta en el diseño de fotorreactores para foto-Fenton solar.

2. Equipos y procedimiento: condiciones de operación

2.1. Planta piloto solar

Los experimentos de foto-Fenton solar en planta piloto se han realizado en un fotorreactor del tipo CPC ubicado en la PSA (latitud 37 ° N, longitud 2.4 ° W) con radiación solar natural (figura 2). Este prototipo ha sido especialmente diseñado y construido para aplicaciones de tratamiento de aguas residuales mediante foto-Fenton. El reflector del CPC está fabricado de aluminio anodizado. El circuito hidráulico del reactor está formado por un tanque de recirculación esférico de vidrio borosilicatado de 10 L, una bomba

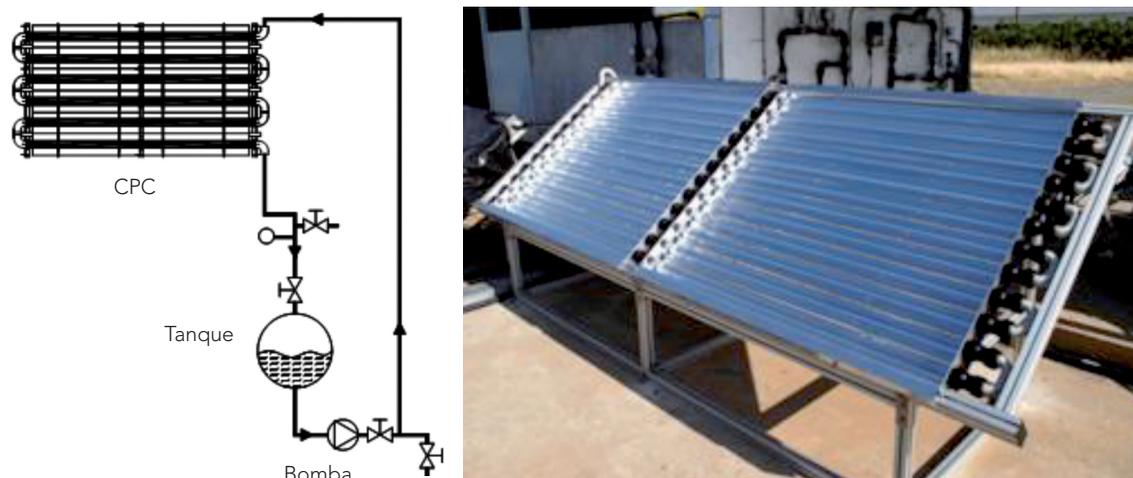


Figura 2. Esquema de la planta piloto y fotografía de los módulos CPC.

centrífuga, dos módulos de concentradores CPC con una superficie total irradiada de 3.0 m², tubos de vidrio borosilicatado (30 mm diámetro externo) conectados en serie, tubería opaca de polipropileno y válvulas también de polipropileno inerte. Esta planta piloto opera en modo discontinuo y cuenta con un volumen de operación máximo de 35 L. Los módulos de concentradores CPC están montados sobre una estructura metálica inclinados 37° y orientados hacia el sur.

El estudio de la eficiencia de los procesos de foto-Fenton solar se debe realizar en función del tiempo transcurrido y de la radiación incidente sobre el reactor. El equipo utilizado para la medida de la radiación UV global es un radiómetro KIPP&ZONEN, modelo CUV3 con una sensibilidad de 264 mV/W·m², que se encuentra montado en una plataforma inclinada el mismo ángulo que los captadores cilindro parabólicos (CPC, 37°). Este radiómetro proporciona datos en términos de radiación incidente (W_{UV}/m^2) para longitudes de onda inferiores a 400 nm. Esta medida de energía media incidente por unidad de superficie es una aproximación válida cuando los tiempos empleados en los experimentos son suficientemente largos en comparación con los que producen fluctuaciones en la radiación. La radiación solar incidente sobre el fotorreactor se incluye en los cálculos cinéticos de los experimentos de degradación mediante una aproximación mate-

mática que permite comparar y combinar experimentos llevados a cabo en diferentes días con distintas condiciones meteorológicas. Para ello se usa una relación entre el tiempo experimental (t), el volumen de la planta (V_r) y la radiación incidente medida por el radiómetro (UV , W_{UV}/m^2). Como los datos de radiación se registran continuamente, se puede calcular el promedio de la radiación incidente sobre la superficie del colector para cada período de tiempo (t_n). Resulta también útil representar los resultados de degradación obtenidos durante los procesos fotocatalíticos solares frente a un tiempo de iluminación normalizado a 30 W/m² (t_{30W}), que sería la radiación UV solar media en un día perfectamente soleado durante 2 horas alrededor del mediodía. La expresión que permite calcular el tiempo de iluminación viene dada por la ecuación 26, donde t_{30W} es el tiempo de iluminación normalizado, t_n el tiempo experimental para cada muestra, UV la radiación solar ultravioleta media medida durante Δt_n , V_i el volumen del reactor iluminado y V_t el volumen total del fotorreactor.

$$(26) \quad FC = \frac{1}{\text{sen}\theta_a}$$

2.2. Reactivos y métodos analíticos

Los patrones de los contaminantes empleados fueron de pureza analítica (> 98%) y suministrados por Sigma-

Aldrich. La tabla 1 muestra los 15 compuestos utilizados durante los estudios realizados. El acetonitrilo de pureza analítica empleado como disolvente en la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, en su acrónimo inglés) procede también de Sigma-Aldrich. El agua ultrapura empleada en todas las técnicas analíticas se obtuvo a partir de un equipo de agua desionizada de Millipore (conductividad 0.054 $\mu\text{S}/\text{cm}$, $\text{COD}_{\text{máx}}$: 0.3 mg/L). Los ensayos de foto-Fenton se realizaron empleando $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, peróxido de hidrógeno (30 % p/v) y H_2SO_4 (96%), todos provenientes de Panreac S.A. Los filtros utilizados fueron de membrana de nylon 0.2 μm Millex de Millipore. El efluente real (RE) de EDAR se tomó a la salida del tratamiento secundario de las depuradoras de Almería y El Ejido y se utilizó antes de dos días. Tanto COD (carbono orgánico disuelto), CID (carbono inorgánico disuelto) como DQO (demanda química de oxígeno) variaban de unas muestras a otras en función del día que se tomaban, pero todas estuvieron dentro de los siguientes intervalos: DQO (57-86 mg L^{-1}), 20-34 mg L^{-1} (COD) y CID (100-126 mg L^{-1}).

La evaluación del grado de mineralización se realizó mediante la determinación del Carbono Orgánico Disuelto (COD). Para ello las muestras filtradas son inyectadas directamente en un Analizador Shimadzu modelo TOC-V_{CSN} con detector IRND. EL CID se evaluó también mediante este equipo. La demanda química de oxígeno (DQO) se determinó utilizando kits comerciales de Merck Spectroquant® (ref: 1.14541.0001), y la absorbancia se midió en un fotómetro NOVA 30 de Merck usando una curva de calibrado externa. El hierro total disuelto se determinó mediante determinación colorimétrica con 1,10-fenantrolina, de acuerdo con la norma ISO 6332, en un espectrofotómetro Unicam-2 a 510 nm. Para la determinación del peróxido de hidrógeno se empleó un método espectrofotométrico con titanio (IV) oxisulfato (DIN 38 402 H15). La reacción del H_2O_2 genera un complejo amarillo que se determina a 410 nm. Las concentraciones de los contaminantes en los experimentos de degradación de los compuestos mostrados en Tabla 2 se determinaron mediante Cromatografía Líquida de Alta Resolución en fase reversa con Detector Ultravioleta con Red de Diodos (UPLC/UV-DAD, Agilent Technologies, series

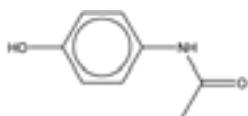
1200, con una columna C-18 (Agilent XDB-C18 1.8 mm, 4.6 x 50 mm). Se utilizó acetonitrilo (fase A) y agua ultrapura (25 mM ácido fórmico, fase B) a 1 mL min^{-1} . Un gradiente lineal desde 10% A hasta 82% A en 12 min y reequilibrado de 3 min. El límite de cuantificación de este método es de 1.5 a 10.0 $\mu\text{g L}^{-1}$, dependiendo del compuesto, si bien mediante la aplicación de SPE se pueden límites de cuantificación mucos mas bajos, tal cual se comenta mas adelante.

En los experimentos con efluente enriquecido con 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de los contaminantes, 25 mL de muestra se filtraron a través de los filtros de 0.2 μm y después se lavó este con 3 mL de acetonitrilo, mezclando ambos líquidos, inyecto un alícuota en el UPLC/UV. En los experimentos con efluente enriquecido con 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ de los contaminantes, 200 mL de muestra se extrajeron mediante SPE, se eluyeron con metanol y se recuperaron en 2 mL de acetonitrilo/agua (1/9) después de ser llevado a sequedad el extracto con N_2 . Después de filtrarlas a través de 0.2 μm las muestras se analizaron mediante UPLC/UV. El factor de recuperación fue siempre >0.8 . Este mismo procedimiento de extracción se siguió con muestras de experimentos con efluente sin enriquecer, como paso previo a su análisis mediante HPLC-QTRAP-MS.

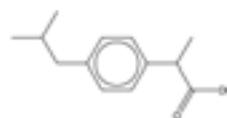
El método para análisis de contaminantes en efluentes reales sin enriquecer estuvo basado en HPLC-QTRAP-MS (Martínez Bueno et al., 2007) y desarrollado para 3200 QTRAP MS/MS system (Applied Biosystems, Concord, ON, Canada). La separación cromatográfica se hizo mediante HPLC (series 1100, Agilent Technologies, Palo Alto, CA) equipado con columna C-18 (Zorbax SB, Agilent Technologies) de 5- μm , 250-mm de longitud y 3.0-mm-i.d. Para el análisis en modo positivo, se utilizó acetonitrilo (fase A) y agua con 1% de ácido fórmico (fase B) a 0.2 mL min^{-1} con un gradiente lineal de 10% a 100% de A durante 40 minutos, y 10 minutos mas a 100% de A. Tiempo de re-equilibrio de 15 minutos. Para el modo negativo, flujo a 0.3 mL min^{-1} y gradiente 30% a 100% de A en 7 minutos, manteniéndose en 100% de A durante 10 minutos y re-equilibrándose durante 10 minutos. Volumen de inyección 20 μL en ambos casos.

Tabla 2. Nombre y estructura de los contaminantes empleados en el estudio

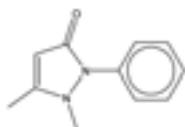
Acetaminofeno



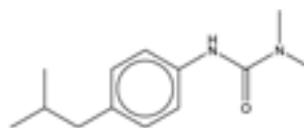
Ibuprofeno



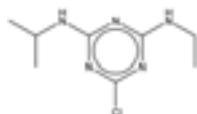
Antipirina



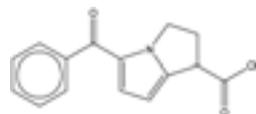
Isoproturon



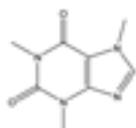
Atrazina



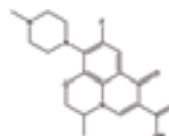
Ketorolaco



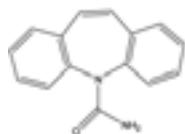
Cafeina



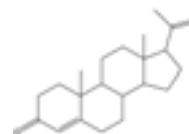
Ofloxacina



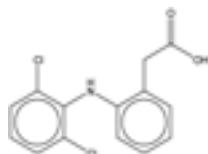
Carbamacepina



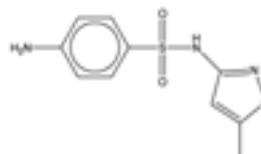
Progesterona



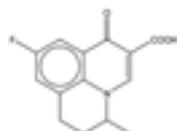
Diclofenaco



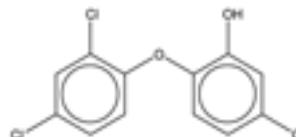
Sulfametoxazol



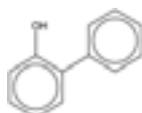
Flumequina



Triclosan



Hidroxibifenilo



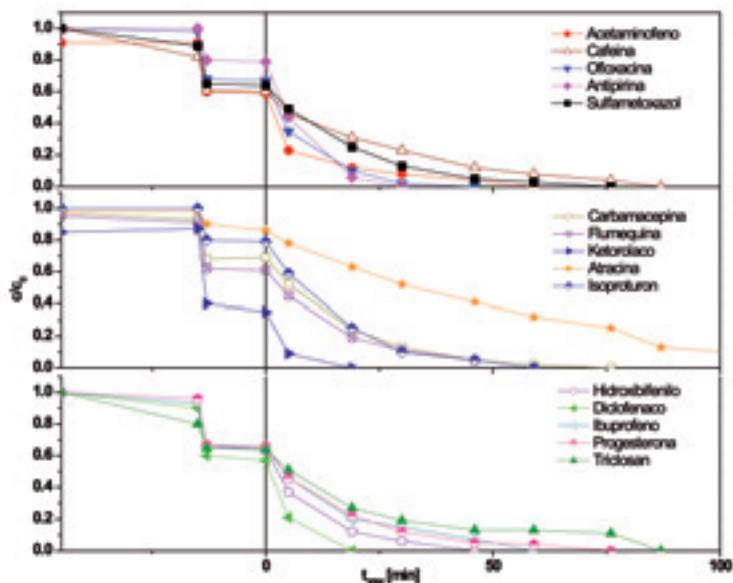


Figura 3. Degradación de los 15 compuestos (cada uno a $100 \mu\text{g L}^{-1}$) mostrados en tabla 2 mediante foto-Fenton (5 mg L^{-1} Fe y sin ajustar pH) en RE acidificado para eliminar CID.

2.3. Procedimiento experimental

Se utilizaron tres metodologías diferentes: (i) enriquecimiento del RE con $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada contaminante y análisis mediante HPLC/UV; (ii) enriquecimiento del RE con $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada contaminante, extracción y pre-concentración con SPE y análisis mediante HPLC/UV; (iii) uso directo de RE sin enriquecer, extracción y pre-concentración con SPE y análisis mediante HPLC-QTRAP-MS.

La mezcla de 15 compuestos disueltos en metanol a 2.5 g L^{-1} (disolución madre) se añadió directamente al tanque de la planta piloto (con los CPCs cubiertos para evitar cualquier reacción durante la preparación del experimento) que contiene RE para alcanzar la concentración deseada (5 o $100 \mu\text{g L}^{-1}$), recirculándose el agua durante 30 minutos para homogeneizar la disolución. Después se añadió ácido con el objetivo de eliminar el contenido en carbono inorgánico o bien de alcanzar el pH óptimo de foto-Fenton (alrededor de $\text{pH} = 2.8$). A continuación se añade H_2O_2 50 mg L^{-1} y se homogeniza durante 15 minutos. Finalmente se añade $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para conseguir $\text{Fe}^{2+} = 5 \text{ mg}$

L^{-1} . Al añadir Fe se produce inmediatamente la reacción de Fenton, que se deja transcurrir en la oscuridad durante 15 minutos, y finalmente se destapan los CPCs. El peróxido de hidrógeno se analiza en cada muestra y se añade algo más solo si es necesario para que siempre haya como mínimo 10 mg/L en disolución.

3. Resultados

La figura 3 muestra el tratamiento mediante foto-Fenton de RE con COD, CID y DQO de 36 mg L^{-1} , 106 mg L^{-1} and 60 mg L^{-1} , respectivamente. En este caso, 406 mg L^{-1} de H_2SO_4 fueron necesarios para alcanzar $< 20 \text{ mg L}^{-1}$ CID, debiendo recircularse el agua en la planta durante 30 minutos para conseguir purgar el CO_2 formado. La cantidad añadida de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada contaminante está alejada de una situación real en un RE que suele contener concentraciones que no exceden $10 \mu\text{g L}^{-1}$ en los casos de los contaminantes más concentrados, pero es suficientemente baja para poder ganar conocimiento sobre el proceso, sobre todo en cuanto a cinéticas de degra-

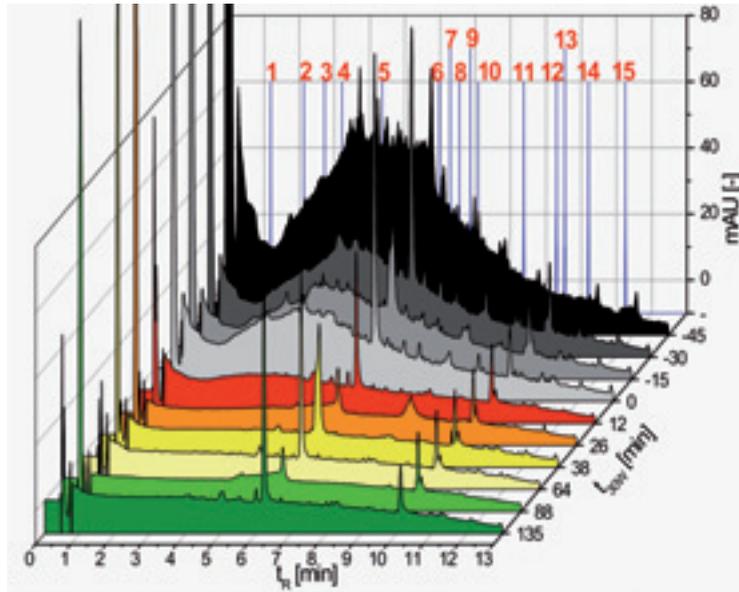
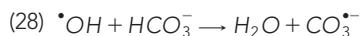


Figura 4. Degradación (cromatograma de HPLC-UV a 245 nm) de los 15 contaminantes ($5 \mu\text{g L}^{-1}$ cada uno) mediante foto-Fenton (5 mg L^{-1} Fe). 1 Acetaminofeno, 2 Cafeína, 3 Ofloxacina, 4 Antipirina, 5 Sulfametoxazol, 6 Carbamazepina, 7 Flumequina, 8 Ketorolac, 9 Atrazina, 10 Isoproturon, 11 Hidroxibifenilo., 12 Diclofenaco, 13 Ibuprofeno, 14 Progesterona, 15 Triclosan.

dación en presencia de poco hierro y con bajas concentraciones de peróxido de hidrógeno. Es preciso remarcar que experimentos previos (Klamerth et al., 2009) demostraron que el proceso de foto-Fenton con poca cantidad de hierro no es efectivo si no se eliminan previamente el contenido en carbono inorgánico (CO_3^{2-} y HCO_3^-). Estas especies compiten con los contaminantes por los radicales hidroxilos de acuerdo a las reacciones 27 y 28 y disminuyen significativamente la eficiencia de la degradación. El ión carbonato es hasta 40 veces más efectivo que el bicarbonato en capturar radicales hidroxilos, ($k_{\text{OH}\cdot\text{HCO}_3} = 8.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$; $k_{\text{OH}\cdot\text{CO}_3} = 3.9 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). En todo caso, a pH entre 7 y 8, que es el habitual en RE, el preponderante es el bicarbonato.

$$(27) \quad t_{30W} = t_{30W,n-1} + \Delta t_n \cdot \frac{UV}{30} \cdot \frac{V_1}{V_1}; \Delta t_n = t_n - t_{n-1}$$



La cantidad residual de los contaminantes al final del experimento ($t_{30W} > 100$ minutos) se puede apreciar

en la figura 3 y en este caso solo la atrazina permaneció a más del 20% de su concentración inicial. El pH varió desde 8.1 hasta 4.5, perdiéndose algo de hierro por precipitación desde 5 mg L^{-1} a 3.2 mg L^{-1} . La cantidad de peróxido consumido fue de 29 mg L^{-1} . Debe mencionarse, aunque no es muy relevante para este tipo de tratamiento ya que no es el objetivo reducir el DOC (recordemos que el efluente contenía del agua 36 mg L^{-1} y que se ha añadido únicamente 1.5 mg L^{-1} entre los 15 contaminantes que no supone más de 1 mg L^{-1} de COD), que la mineralización fue solo del 25%. También se evaluó la toxicidad mediante *Vibrio fischeri* y se observó "activación", lo que indica que de alguna forma el contenido orgánico del RE favorece el crecimiento de *Vibrio fischeri*. Durante el tratamiento, la toxicidad aumentó y se mantuvo constante hasta después de 100 minutos. Esto indica que se generan intermedios más tóxicos que los contaminantes originales, pero también es preciso remarcar que esta bacteria es muy sensible y que además los contaminantes se añadieron a una concentración más elevada que la encontrada habitualmente en RE. Por tanto, sin ser resultados muy

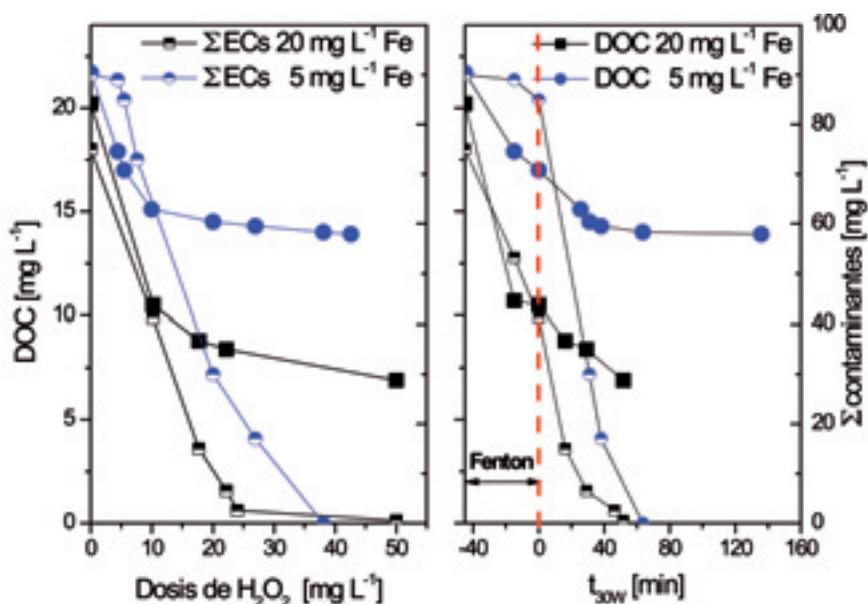


Figura 5. Mineralización del contenido orgánico y suma de todos los contaminantes añadidos en RE en función de la dosis de peróxido de hidrógeno y tiempo de iluminación en experimentos con RE enriquecido con los 15 compuestos mostrados en Tabla 2. Foto-Fenton con 5 o 20 mg/L de Fe. La línea roja indica el periodo de Fenton en la oscuridad.

relevantes debido a la sensibilidad de la bacteria y a la concentración de contaminantes utilizada, sin embargo indican que el parámetro toxicidad debe ser tenido en cuenta cuando se traten este tipo de RE mediante foto-Fenton.

Cuando se enriquece el RE con 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada contaminante y se trata también mediante foto-Fenton con 5 mg L^{-1} de hierro, la eliminación de los contaminantes se consigue en tiempos más bajos. 499 mg L^{-1} of H_2SO_4 fueron necesarios para el ajuste correcto del pH con un CID final de 4.8 m L^{-1} . Las muestras se extrajeron mediante SPE como se ha descrito anteriormente y los cromatogramas de HPLC/UV correspondientes a cada una de las muestras tomadas durante los experimentos se muestran en figura 4. Todos los contaminantes se degradan por debajo del límite de detección después de $t_{30W} = 64$ minutos y el DOC se redujo desde 21 a 14 mg L^{-1} con un consumo de H_2O_2 de 38 mg L^{-1} . Esto significa que los contaminantes a esta concentración (muy parecida a la que se encuentran habitualmente en efluentes de depuradora municipal) se degradan con facilidad

mediante ΣOH y que el contenido orgánico del RE no afecta sensiblemente al proceso.

Ya que el óptimo de concentración de hierro para este tipo de fotoreactor ha sido establecido en 0.2-0.5 mM de Fe (Malato et al., 2004), la figura 5 muestra resultados de degradación comparando 20 y 5 mg/L de Fe. En esta figura se muestra además la mineralización del contenido orgánico del RE. Aunque es obvio que la degradación es más lenta a 5 mg/L de Fe que a 20 mg/L , sin embargo puede considerarse suficiente. Las principales diferencias entre ambas concentraciones de hierro son: (i) menor degradación mediante Fenton (en la oscuridad) con 5 mg/L de Fe; (ii) Un tiempo de tratamiento similar para alcanzar el LOD durante el proceso de foto-Fenton; (iii) la mineralización alcanzada cuando se llega al LOD de los contaminantes con 5 mg/L de Fe es menor que con 20 mg/L de Fe; (iv) menor consumo de H_2O_2 para alcanzar LOD de los contaminantes con 5 mg/L de Fe. Por tanto, la figura muestra que usando menor concentración de Fe se consigue una degradación completa de los contaminantes pero con un consumo menor de peróxido

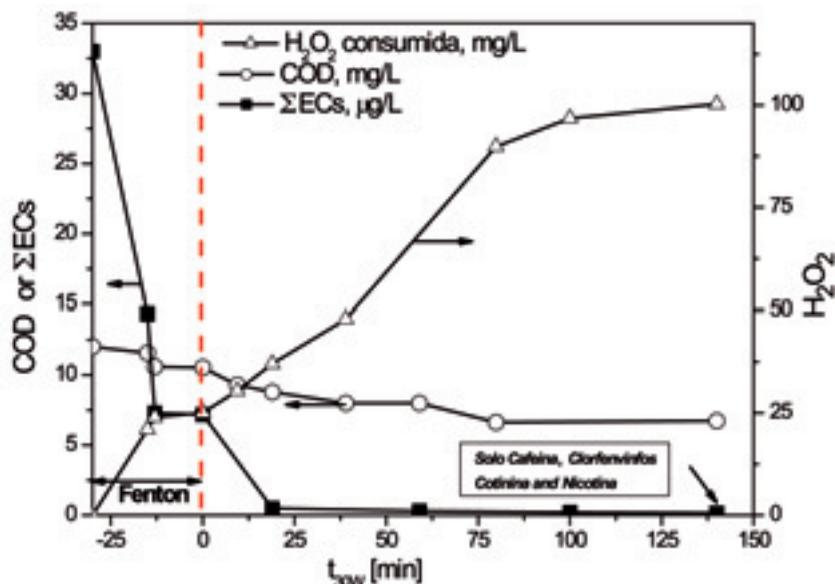


Figura 6. Mineralización del contenido orgánico (carbono orgánico disuelto, COD), consumo de peróxido de hidrógeno y degradación de todos los contaminantes (como suma de todos ellos) presentes en RE en función del tiempo de iluminación durante tratamiento de foto-Fenton con Fe 5 mg L⁻¹. La línea roja indica el periodo de Fenton en la oscuridad.

de hidrógeno y por tanto con menor mineralización del RE. Esto significa que los contaminantes se degradan fácilmente mediante ΣOH y que el contenido orgánico del RE no compite significativamente con ellos. Esto es importante, ya que permite una rápida degradación de los contaminantes en presencia de pequeñas cantidades de hierro (por tanto, no se generarán fangos o sólidos en suspensión procedentes del Fe añadido) y con bajo consumo de peróxido de hidrógeno, que simplifica y barata el tratamiento.

A la vista de estos resultados RE sin enriquecer y recién extraído de la salida de EDAR se trató mediante foto-Fenton y 5 mg L⁻¹ Fe (ver Figura 6). La DQO en este caso era de 57 mg L⁻¹ y el COD de 12.5 mg L⁻¹, conteniendo diferentes contaminantes tal cual se indica en Tabla 3. 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ se consumieron y el COD se redujo hasta 7 mg L⁻¹ en t_{30W} = 100 min y hasta 6.5 mg L⁻¹ al final del experimento (t_{30W} = 140 min) y en este momento solo se detectaron 4 compuestos, cuando en el efluente antes de tratar se cuantificaron 52. Los 52 compuestos se detectaron y cuantificaron mediante HPLC-QTRAP-MS después de

extracción mediante SPE. Debe resaltarse que 4 compuestos permanecían por encima de su LOQ después de t_{30W} = 140 min de tratamiento: Nicotina, Cafeina, Clorfenirfina y Cotina. La Figura 6 muestra el consumo de H₂O₂, la mineralización del COD y la suma de todos los contaminantes presentes en el RE (alrededor de 33 mg L⁻¹ entre todos ellos). La degradación más significativa se produjo durante el proceso de Fenton, pero la degradación casi completa por debajo del LOD no se produce hasta después de 19 minutos de iluminación. Esto significa que el 98% de los contaminantes se pueden degradar solo después de añadir 35 mg L⁻¹ de H₂O₂ al RE, siendo necesaria una cantidad equivalente de hidrógeno peróxido para alcanzar el 99% de degradación de los contaminantes (t_{30W} = 60 min). Y para eliminarlos hasta el 99.5% fueron necesarios 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ y 140 min. El proceso de Fenton ha sido muy eficiente utilizando solo 5 mg L⁻¹ de Fe²⁺ pero se detiene después de 15 minutos en la oscuridad, hasta que el reactor es iluminado (t_{30W} = 0 min), ya que la reducción de Fe³⁺ a Fe²⁺ es muy ineficiente sin iluminar. No está clara la razón de porqué estos cuatro compuestos son más persistentes

Tabla 2. Concentración inicial de los 52 compuestos encontrados en RE usando la metodología descrita por Martínez-Bueno et al. (Martínez Bueno et al., 2007) y su degradación durante experimento mostrado en figura 6. F* significa que el compuesto se eliminó durante Fenton antes de iluminar el fotoreactor. ⁽¹⁾ LOD se alcanzó antes de ese tiempo, que se corresponde con el tiempo de muestreo

Compuesto	C ₀ , ng L ⁻¹	Tiempo de degradación ⁽¹⁾	Compuesto	C ₀ , ng L ⁻¹	Tiempo de degradación ⁽¹⁾
t _{30W} , min			Gemfibrozil	2968	<19
4-AA	2257	F*	Hydrochlorothiazide	314	<19
4-AAA	4515	<59	Ibuprofen	781	<19
4-FAA	2236	<19	Indomethacin	98	F
4-MAA	5684	F	Isoproturon	20	F
Amitriptylin HCl	22	F	Ketoprofen	261	<19
Antipyrin	770	<59	Lincomycin	61	F
Atenolol	627	<19	Mefenamic Acid	27	F
Atrazin	15	<19	Mepivacain	25	<19
Azithromycin	75	F	Metoprolol	15	<19
Benzafibrate	205	<19	Metronidazol	16	F
Caffein	3782	8 ng/L a 140 min	Nadolol	13	F
Carbamazepine	89	19	Nicotine	166	47 ng/L a 140 min
Chlorfenvinphos	651	99 ng/L a 140 min	Norfloxacin	179	F
Ciprofloxacina	392	F	Ofloxacin	1139	<19
Citalopram HBr	219	F	Paraxanthin	2050	<19
Clarithromycin	109	F	Pravastatin	426	F
Clofibric Acid	16	F	Primidone	82	<19
Cotinine	172	11 ng/L a 140 min	Propranolol	20	F
Diazepam	9	F	Ranitidine	162	F
Diclofenac	793	<19	Salicylic Acid	48	F
Diuron	213	F	Simazine	8	F
Epoxi-Carbamazepine	11	F	Sulfamethoxazole	284	<19
Erythromycin	80	F	Sulfapyridine	161	<19
Famotidine	20	F	Trimethoprim	26	F
Fenofibric Acid	81	<19	Velafaxime	188	F
Furosemide	429	F			

que el resto de los otros 48 compuestos. Se hicieron diferentes experimentos con otros RE (no exactamente los mismo compuestos y con concentraciones diferentes, aunque todas dentro del mismo rango de concentraciones) y los resultados fueron similares, obteniéndose una degradación casi completa des-

pues de 30 minutos de irradiación. Y estos cuatro compuestos si desaparecían completamente.

El futuro de la regeneración y reutilización de agua es captar agua directamente de fuentes no tradicionales como aguas residuales urbanas e industriales y poder

recuperarlas. Las aguas residuales municipales se tratan mediante fangos activados que usan microorganismos en suspensión para eliminar compuestos orgánicos y otros nutrientes (amonio, fosfatos, etc) y unos grandes tanques de sedimentación que separan los sólidos del agua tratada. Este nivel de tratamiento, operado adecuadamente, genera un efluente adecuado para descargar en cauce público, e incluso para ser usada en algunos para regar o en la industria. Pero, sin embargo, su utilización no es generalizada debido a restricciones legales provocadas por la presencia de contaminantes a bajas concentraciones (como los mostrados en tabla 3) o bien por la presencia de una contaminación microbiológica elevada. Esa contaminación microbiológica impide la reutilización de este tipo de agua como agua de riego en agricultura. Teniendo en cuenta que el agua potable necesaria por persona y día es de 2-4 litros, que sin embargo hacen falta 2000-5000 L de agua para producir sus requerimientos alimenticios (FAO, 2008) y que el 80% de la tierra cultivable se riega exclusivamente cuando llueve, la utilización de agua regenerada con una calidad inferior al agua potable para riego está perfectamente justificada.

La reutilización de agua debe tener en cuenta eliminar convenientemente los organismos patógenos, conjuntamente con los contaminantes. Por tanto, el proceso de foto-Fenton debe ser utilizado para tratar agua evitando la presencia de organismos patógenos y por tanto desinfectar el efluente. La figura 7 muestra resultados en este sentido, incluyendo información sobre los límites recogidos en la directiva española, RD 1620/2007, que regula los diferentes límites atendiendo al uso final del agua regenerada. Se ensayaron dos situaciones diferentes, foto-Fenton a pH neutro y al pH óptimo. Mediante ambos procedimientos se alcanzaron los límites exigidos en la legislación, aunque es más rápido el de pH= 2.9, aunque evidentemente más costoso, aumenta la salinidad y exige un reajuste del pH de nuevo para poder reutilizar el agua. Estos resultados abren una nueva vía de tratamiento de aguas residuales municipales evitando simultáneamente la presencia de organismos patógenos y contaminantes orgánicos. La principal ventaja es que se trata de un proceso llevado a cabo con energía solar, que no requiere ningún tratamiento posterior y que

solo consume pequeñas cantidades de peróxido de hidrógeno, un reactivo medioambientalmente inocuo.

4. Nomenclatura

C	Concentración de una sustancia química en disolución (mg/L)
FC	Factor de concentración en captador solar
k	Constante cinética de velocidad de reacción (min^{-1})
r	Velocidad de reacción ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$)
t	Tiempo (min.)
t_{30W}	Tiempo de iluminación normalizado a 30 W/m^2 (min.).
V_t	Volumen total (L)
UV	Radiación ultravioleta solar incidente en una superficie (W m^{-2})
θ_a	Ángulo de aceptación en un captador solar.

5. Abreviaturas

AOPs	Procesos avanzados de oxidación.
COD	Carbono orgánico disuelto.
CID	Carbono inorgánico disuelto.
CPC	Captador parabólico compuesto.
DQO	Demanda química de oxígeno.
EC	Contaminante emergente.
EDAR	Estaciones depuradoras de aguas residuales
GC-MS	Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Tratamiento de agua combinando hidrogeno peróxido y radiación UV
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$	Tratamiento de agua combinando hidrogeno peróxido, ozono y radiación UV
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución.
LC-MS	Cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas.
LOD	Límite de detección de una sustancia química mediante un método de análisis.

LOQ	Límite de cuantificación de una sustancia química mediante un método de análisis.
O ₃ /UV	Tratamiento de agua combinando ozono y radiación UV
PSA	Plataforma Solar de Almería
RE	Efluente real.
SPE	Extracción en fase sólida.
SRT	Tiempo específico de retención en un biorreactor.
UPLC/UV	Cromatografía líquida de ultra resolución
UV	Ultravioleta

6. Bibliografía

- Ajona, J. A., Vidal, A. 2000. The use of CPC collectors for detoxification of contaminated water: design, construction and preliminary results. *Solar Energy*, 68, 109-120.
- Auerbach, E.A., Seyfried, E.E. y McMahon, K.D. 2007. Tetracycline resistance genes in activated sludge wastewater treatment plants. *Water Research*, 41, 1143-1151.
- Blanco, J., Malato, S., Fernández, P., et al. 2000. Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications. *Sol. Energy*, 67, 317-330.
- Blanco, J., Malato, S. 2003. *Solar Detoxification*. France, UNESCO Publishing.
- Blanco-Gálvez, J., Fernández-Ibáñez, P., Malato-Rodríguez S. 2007. Solar Photocatalytic Detoxification and Disinfection of Water, Recent overview. *J. Solar Energy Eng.* 129, 4-15.
- Bossmann, S.H., Oliveros, E., Goeb, S., Kantor, M., Goepfert, A., Braun, A.M., Lei, L., Yue, P.L., 2001, Oxidative degradation of polyvinyl alcohol by the photochemically enhanced Fenton Reaction. Evidence for the formation of supermacromolecules, *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism* 26 113-137.
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., et al. 2004. Behaviour of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research*, 38, 2918-2926.
- Colina-Márquez, J., Machuca-Martínez, F., Li Puma, G. 2009. Photocatalytic mineralization of commercial herbicides in a pilot-scale solar CPC reactor, Photo-reactor modeling and reaction kinetics constants independent of radiation field. *Environmental Science and Technology* 43, 8953-8960.
- Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S. A., Poullos I., Mantzavinos D. 2008. Advanced oxidation processes for water treatment, advances and trends for R&D. *J Chem Technol Biotechnol.* 83, 769-776.
- Daughton, C.G., Ternes, T.A. 1999. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the environment, Agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives* 107, 907-938.
- FAO's Information System on Water and Agriculture. NRL <http://www.fao.org/nr/water/aquastat/main/index.stm>. (accessed Novovember 5, 2010).
- Faust, B.C. y Hoigne, J. 1990. Photolysis of FeIII-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. *Atmos. Environ* 24A, 79-89.
- Fenton, H.J.H. 1894. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem Soc.* 65, 899-910.
- Fono, L.J.; Kolodziej, E.P.; Sedlak, D.L. 2006. Attenuation of wastewater-derived contaminants in an effluent dominated river. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7257-7262.
- Göbel, A.; McArdell, C.; Joss, A., Siegrist, H., Giger, W. 2007. Fate of sulfonamides, macrolides and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Sci. Total Environ.* 372, 361-371.
- Gómez, M.J., Gómez-Ramos, M.M., Agüera, A., Mezcuca, M., Herrera, S., Fernández-Alba, A.R. 2009. A new gas chromatography/mass spectrometry method for the simultaneous analysis of target and non-target organic contaminants in waters. *J. Chrom. A* 1216, 4071-4082.
- Goswami, D.Y. 1995. Engineering of solar Photocatalytic Detoxification and Disinfection Processes. In *Advances in Solar Energy*, ed. K.W. Böer, 165-209, Am. Solar En. Soc.
- Hogenboom, A.C., van Leerdam, J.A., de Voogt, P. 2009. Accurate mass screening and identification of emerging contaminants in environmental samples by liquid chromatography-hybrid linear ion trap Orbitrap mass spectrometry. *J. Chrom. A* 1216, 510-519.
- Huang C.P., Donga C., Tang Z. 1993, Advanced chemical oxidation, Its present role and potential future

- in hazardous waste treatment. *Waste Management*, 13 361-377.
- Jackson, J., Sutton, R. 2008. Sources of endocrine disrupting chemicals in urban wastewater, Oakland, CA. *Sci. Total Environ.* 405, 153-160.
- Kavitha, V., y Palanivelu, K 2004, The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*, 55, 1235-1243.
- Klamerth N., Miranda N., Malato S., Agüera A., Fernández-Alba A.R., Maldonado M.I., Coronado J.M. 2009. Degradation of emerging contaminants at low concentrations in MWTPs effluents with mild solar photo-Fenton and TiO₂. *Catalysis Today* 144, 124-130.
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D., Kassinos, D. 2009. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International* 35, 402-417.
- Le-Minh, N., Khan, S.J., Drewes, J.E., Stuetz, R.M. 2010. Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes.

tecnologías
de **tratamiento**
de **aguas** para su
reutilización
Programa Consolider Tragua

Capítulo 4

Procesos Electroquímicos

Procesos electroquímicos: Electrocoagulación y Electrooxidación

P. Cañizares¹, M.A. Rodrigo¹, C. Sáez¹, E. Lacasa¹, A. de Lucas¹, A. Pérez¹, J. Villaseñor¹, I. Ortiz², R. Ibáñez² y A. Urriaga²

¹ Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Castilla La Mancha, 13071 Ciudad Real.

² Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Cantabria, 39005 Santander.

1. Introducción

1.1. Antecedentes

La *Ingeniería Electroquímica* es una disciplina científico-tecnológica que tiene como objeto de estudio el diseño y operación de los aparatos y procesos en los que se produce interconversión entre energía química y eléctrica. Surgió en la segunda mitad del siglo XX como una nueva rama de la Ingeniería Química, pudiendo considerarse como el resultado de la interacción de la *Ingeniería Química* con la *Electroquímica* y con la *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Como consecuencia, existe un amplio grupo de disciplinas que conforman su área de conocimiento, entre las que se incluyen, por citar algunas de ellas, a los Fenómenos de Transporte, la Ingeniería de los Reactores Químicos, la Ciencia de los Materiales y la Química.

Los primeros años de vida de la Ingeniería Electroquímica han coincidido con la aparición de una mayor sensibilización social hacia la conservación del Medio Ambiente. Las legislaciones de los distintos países comenzaron a poner límites al vertido de residuos, lo que conllevó la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías de tratamiento de vertidos más eficaces, en cuanto a resultados y a costes (Coeuret, F, 1995). En este entorno, comenzaron a estudiarse las primeras aplicaciones medioambientales de la Ingeniería *Electroquímica*, en las que se utilizaban estas tecnologías para el tratamiento de efluentes líquidos, gaseosos y de suelos. Estas aplicaciones en algunas ocasiones se han convertido en tecnologías de referencia. Sin

embargo, en otras ocasiones no han pasado del estudio de laboratorio, aun cuando han demostrado grandes ventajas de uso. Tres parecen ser las razones para este hecho (Trinidad y Walsh, 1995):

1. La Ingeniería Electroquímica es una disciplina complicada que necesita conocimientos interdisciplinares, y que no suele estar incluida en los planes de formación universitaria, por lo que es desconocida y rechazada por extraña.
2. Tan sólo recientemente se ha empezado a disponer del equipamiento necesario para realizar adecuadamente procesos electroquímicos a escala industrial.
3. Debe competir con procesos clásicos en explotación, por lo que tan sólo se utiliza cuando el proceso electroquímico tiene asociado un coste muy inferior, o cuando es el único posible.

A pesar de estas razones, la Ingeniería Electroquímica es una tecnología emergente, que tiene mucho que ofrecer al Medio Ambiente debido a las inusuales propiedades del reactivo que utiliza: *el electrón*. Mediante los procesos electroquímicos se pueden llevar a cabo reacciones que necesitan grandes cantidades de energía (hasta 50 kcal/mol) a temperatura y presión ambiente, simplemente ajustando adecuadamente el potencial de la celda. Se puede utilizar además la corriente eléctrica como agente oxidante (en el ánodo de la celda) y reductor (en el cátodo). Se dispone del reactivo fácilmente y en todo momento a partir de la red eléctrica, no es necesario almacenarlo, no es inventariable, y se dispone de él justo en la medida

en que se necesita (Rajeshwar e Ibáñez, 1997; Savall, 1995).

Además, en cualquier proceso electroquímico se genera un campo eléctrico entre el ánodo y el cátodo, que actúa como fuerza impulsora en la migración de iones entre ambos sistemas. Este fenómeno puede ser utilizado en combinación con tecnología de membranas para la separación de iones en medios líquidos.

En lo referente al coste de los procesos electroquímicos, es importante resaltar que no es cierta la idea generalizada entre los técnicos e industriales de que se trata de una tecnología cara. Sin embargo, es esencial el diseño apropiado del reactor a emplear junto con la adecuada selección de los materiales para los electrodos, y la optimización de los parámetros de funcionamiento, para conseguir que esta tecnología sea competitiva con otras equivalentes.

1.2. Electrooxidación

La electrolisis es una tecnología electroquímica mediante la que se provoca un cambio químico en un líquido por intervención de la energía eléctrica. La energía eléctrica se introduce mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre dos elementos conductores (electrodos) insertos en el líquido. El líquido en el que se provoca la reacción química debe ser conductor y contener sustancias capaces de oxidarse y/o reducirse. La diferencia de potencial genera un paso neto de corriente eléctrica (electrones) entre los electrodos, con la consiguiente oxidación de algunas especies en la superficie de uno de los electrodos (ánodo) y la reducción de otras en el otro (cátodo).

El tratamiento electrolítico de aguas residuales comenzó a ser estudiado en la década de los 70 (Rajeshwar e Ibáñez, 1997; Papouchado y col., 1975), aplicándose fundamentalmente a la destrucción oxidativa de compuestos orgánicos contenidos en el agua residual. Los resultados alcanzados fueron desalentadores ya que, en muchos casos no se conseguía la mineralización de la materia orgánica, sino la forma-

ción de polímeros resistentes al ataque electroquímico, y además los rendimientos en la utilización de energía eléctrica era bajos, lo que encarecía dramáticamente la aplicación. Por este motivo, el uso de esta tecnología se desestimó hasta la década de los 90 en la que con el uso de nuevos materiales electródicos se ha conseguido superar ambos problemas. No obstante, el tratamiento electrolítico no ha conseguido superar todavía las reticencias ocasionadas en el mundo industrial, y todavía no ha salido del laboratorio, aun cuando estudios económicos demuestran que su coste es inferior en algunos casos al de tecnologías de referencia en el tratamiento de algunos tipos de efluentes residuales (De Lucas, A y col., 2002; Cañizares y col., 2009; Cañizares y col., 2009).

El objetivo del tratamiento electrolítico de aguas residuales es la oxidación o la reducción de los contaminantes contenidos en las aguas, de modo que estas especies se transformen en otras con menor peligrosidad ambiental (ec. 1).



Sin embargo, dado que en las aguas residuales pueden existir otras muchas especies químicas, durante una electrolisis en los electrodos pueden ocurrir otras reacciones distintas de las de eliminación directa de los contaminantes (figura 1). Entre ellas están las reacciones de generación de compuestos con capacidad de oxidar o reducir a los contaminantes contenidos en el agua residual. Así, si en el agua residual hay cloruros, estas especies químicas pueden oxidarse a cloro / hipoclorito, y este oxidante puede actuar sobre los contaminantes oxidándolos, y convirtiéndolos de esta forma en otras especies químicas. Esto permite clasificar a las reacciones que ocurren en una celda electrolítica en dos grandes grupos

1. Reacciones directas. La transferencia electrónica al producto de interés tiene lugar directamente en la superficie del electrodo. En este caso las reacciones son de tipo superficial y, en consecuencia, adquieren gran importancia los fenómenos de transporte de contaminantes hacia el electrodo. Para obtener una buena eficacia en el proceso debe asegurarse en todo momento que el proceso

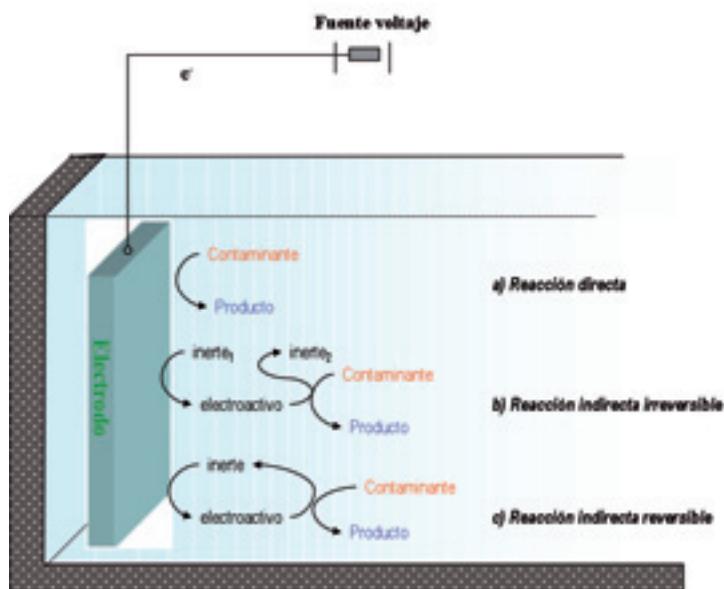


Figura 1. Mecanismos de oxidación que pueden tener lugar en el interior de una celda electroquímica durante la electrooxidación de un agua residual.

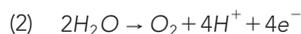
limitante sea el propiamente electroquímico, y no la transferencia de materia.

2. Reacciones indirectas. La transferencia electrónica se realiza a un mediador, oxidante o reductor inorgánico (Ti^{3+} , Sn^{2+} , Ce^{4+} , Mn^{3+} , Cl_2 , Br_2 , etc.), que posteriormente reacciona con el compuesto de interés. Al tratarse de reacciones de tipo químico, están muy influenciadas por la temperatura y, al ocurrir en todo el volumen de reacción, no son tan importantes los procesos de transporte de materia hacia el electrodo. Estas reacciones pueden clasificarse en irreversibles o reversibles, en función de que el mediador pueda o no volver a su estado inicial.

En algunas ocasiones, para incrementar el rendimiento del proceso electroquímico se pueden añadir al agua residual en tratamiento especies químicas susceptibles de actuar, una vez activadas en los electrodos, como oxidantes o reductores intermedios. Un ejemplo de estos compuestos son los iones cloruro que una vez oxidados en el ánodo a cloro gas/hipoclorito incrementan la velocidad de los procesos de oxidación que pueden ocurrir en el reactor electroquímico. En la selección de estas sustancias hay que

tener en cuenta que la velocidad de generación del agente redox en la superficie electródica debe ser elevada, y que la velocidad de la reacción química con el contaminante a eliminar debe ser mayor que la de cualquier otra reacción en la que intervenga esta especie. Asimismo, hay que tener en cuenta consideraciones sobre la peligrosidad de la sustancia adicionada, de modo que esta no incremente el daño ambiental que ya de por sí pudiese ocasionar el agua residual bruta. A modo de ejemplo, en la figura 2 se muestra la influencia de la presencia de iones sulfato y de iones cloruro en el medio de reacción durante la oxidación electroquímica con electrodos de diamante conductor de la electricidad de un agua residual.

Además de las reacciones de oxidación/reducción de contaminantes o de especies que a su vez puedan actuar sobre los contaminantes, existen otras reacciones con menor relación sobre el proceso de descontaminación. Así, dos de las reacciones superficies más importantes que van a ocurrir en una celda en la que se electroliza un agua residual son la oxidación anódica y la reducción catódica del agua (ec. 2 y 3).



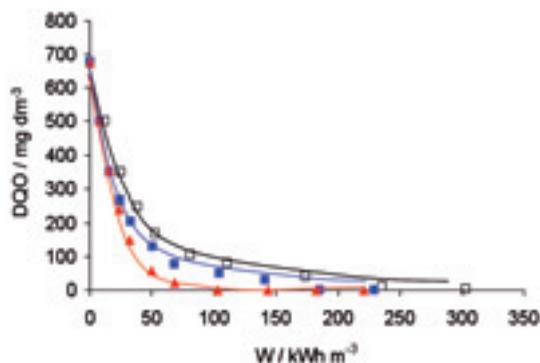
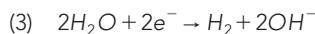


Figura 2. Variación de la DQO durante la oxidación electroquímica con electrodos DDB de un agua residual generada en el procesado de aceite. □ sin electrolito extra; ■ 2000 mg NaCl dm⁻³; ▲ 3000 mg Na₂SO₄ dm⁻³.



Estas reacciones consumen una parte importante de la energía eléctrica suministrada a la celda, ya que los electrones involucrados en las mismas no se dedican a la oxidación o reducción de los contaminantes contenidos en el agua residual, ni a la generación de especies que, indirectamente, realicen esta función. Como consecuencia disminuirán las eficacias en el uso de corriente eléctrica

En este aspecto, la aparición en el mercado de ánodos basados en recubrimientos de diamante dopado para conducir de la electricidad ha marcado un punto de inflexión en el desarrollo de estos procesos. Estos electrodos de diamante han sido desarrollados fundamentalmente para una aplicación que podría ser complementaria de la desinfección en la regeneración de un agua depurada: la eliminación de contaminantes orgánicos, concretamente de aquellos de características complejas (Brillas y col, 2005; Cañizares y col, 2006; Carlesi-Jara, 2007; Ciriaco y col, 2009; Guinea y col, 2009), pero también han demostrado ser muy eficientes en la desinfección.

Entre las características que hacen viable la utilización del diamante conductor en el tratamiento de aguas residuales urbanas depuradas está la generación de radicales hidroxilo durante la descomposición oxidati-

va del agua (Tröster y col, 2002; Marselli y col, 2003). Estos radicales son agentes oxidantes muy enérgicos con una vida media muy corta. Como consecuencia, una vez generados:

- Reaccionan rápidamente con la materia orgánica contenida en el agua residual depurada (o con los microorganismos presentes ya sean virus, bacterias, etc.), o
- reaccionan con otros componentes del agua en tratamiento para generar nuevas especies oxidantes (como hipocloritos, peroxosulfatos, peroxofosfatos, etc.), o
- se combinan entre sí para formar oxígeno.

Esto hace que la eficacia del proceso se incremente notablemente con respecto a la obtenida con el uso de otros materiales electródicos. Esta generación de radicales hidroxilo, hace que en la actualidad se considere a los procesos de electro-oxidación con electrodos de diamante conductor de la electricidad como procesos de oxidación avanzada, al igual, entre otros, que el proceso Fenton y la ozonización. En este contexto, es importante comentar que en las electrolisis con ánodos de diamante, además de la acción de los radicales hidroxilo, se ha comprobado que la oxidación de las diferentes especies contaminantes en electrodos de diamante puede ocurrir tanto de forma directa (sobre la superficie del electrodo) como de forma indirecta (por la acción de otros agentes oxidantes inorgánicos electrogenerados en el ánodo). Una u otra vía se ven favorecidas en función de la composición del agua residual y de las condiciones de operación mantenidas.

En lo que respecta a la utilización de la electrolisis para la *eliminación de contaminantes orgánicos*, es importante comentar que en los últimos años se ha estudiado la oxidación de aguas residuales contaminadas con muy diferentes tipos de compuestos. De los resultados obtenidos en estos trabajos puede afirmarse que la oxidación electroquímica con ánodos de diamante conductor de la electricidad, da lugar a procesos de oxidación de elevada eficacia, produciendo fundamentalmente la conversión total de la carga orgánica en dióxido de carbono, pero también en otros productos finales que dependerán de la presencia de heteroátomos en los contaminantes.

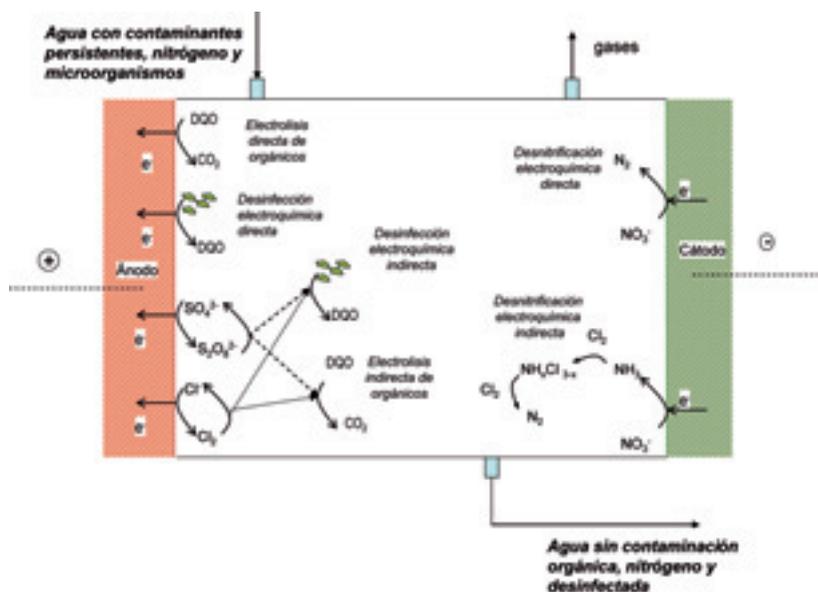


Figura 3. Esquema de los procesos con interés desde el punto de vista de la regeneración de un agua depurada en un tratamiento electrofítico.

Estas buenas propiedades hacen que las electrolisis, en las que se emplea diamante conductor como ánodo, previsiblemente tengan buenas características en la eliminación de los contaminantes refractarios a los tratamientos secundarios de las EDARs. Normalmente estos compuestos refractarios suelen corresponder con especies de origen antropogénico que suelen estar incluidas en la categoría de contaminantes emergentes (supone un problema sanitario y ambiental que aún no está suficientemente investigado y cuya regulación legal es aún poco satisfactoria), o que están incluidos en las listas de contaminantes prioritarios. Entre ellos, destacan los fármacos y otros productos de higiene personal (PPCP), los pesticidas y los surfactantes perfluorados y etoxilados, además de otros muchos productos ligados a la actividad industrial.

Otra aplicación de la electrolisis es la *eliminación del nitrógeno* contenido en el agua depurada. En el efluente de un tratamiento secundario la especie de nitrógeno que predomina es el nitrato (ya que salvo problemas operativos, la mayor parte de los tratamientos biológicos hidrolizan y nitrifican el nitrógeno presente en las aguas residuales). Este nitrato puede

ser reducido electroquímicamente a nitrógeno gas o a ión amonio. En el primer caso la eliminación del nitrógeno es inmediata, en tanto que en el segundo también, si se utilizan reactores de celda única, por cuanto el amoniaco reacciona con el hipoclorito generado a partir de la oxidación de los cloruros contenidos en las aguas depuradas para forma secuencialmente monocloramina, dicloramina, tricloruro de nitrógeno y, finalmente, nitrógeno gas y cloruros. En este punto es importante comentar dos aspectos

- Si hubiese amonio en el efluente de la EDAR (mal funcionamiento del proceso de nitrificación) este sería eliminado por acción del cloruro.
- Las cloraminas tienen un efecto desinfectante importante, que puede complementar en la celda electroquímica al de las especies oxidantes generadas anódicamente.

La *desinfección electroquímica* es, probablemente, la aplicación electrolítica más prometedora (Patermarakis y col., 1990; Feng y col., 2004; Bergmann y Koparal, 2005; Kerwick y col., 2005; Jiang y col., 2006; Jiang y Wang, 2007; Delaedt y col., 2008; Jeong y col., 2009). Básicamente, consiste en una electrolisis del agua

residual, conducente a la formación de especies oxidantes a partir de los iones contenidos naturalmente en el agua (Cañizares y col, 2009). Estos oxidantes atacan a los microorganismos contenidos en el agua depurada, destruyéndolos oxidativamente, proceso que normalmente comienza con la lisis de la membrana celular. Suele ser una tecnología muy efectiva, ya que combina la acción del hipoclorito generado a partir de los cloruros que típicamente contiene un agua, con el efecto sinérgico de otros oxidantes-desinfectantes tales como los peroxosulfatos, los ferratos, etc. El único inconveniente que presenta esta tecnología es que en ocasiones una praxis no adecuada puede dar origen a la formación de subproductos no deseados, cuya aparición hay que limitar (Bergmann y col, 2007; Bergmann y col, 2009). Además, tiene una enorme ventaja: no deja de ser un proceso de electrolisis. Esto implica que puede ser realizado conjuntamente con otros procesos de oxidación anódica (eliminación de compuestos orgánicos biorrefractarios) o catódica (reducción de nitratos), obteniéndose procesos multipropósito, que pueden conducir a una mejor calidad de las aguas regeneradas.

Por tanto, la tecnología electrolítica puede ser empleada tanto en la desinfección (tratamiento que hay que aplicar siempre en la regeneración de un agua depurada) como en la oxidación de contaminantes orgánicos y eliminación de nitrógeno, en el caso en el que la aplicación que se le pretenda dar a agua regenerada requiera de la eliminación de compuestos orgánicos, o en el caso en que se pretendan tratar los rechazos de procesos de membrana (Dialynas y col, 2008; Pérez y col., 2010a). A modo de síntesis, en la figura 3 se muestra un esquema ilustrativo de estas tres aplicaciones de la electrolisis.

1.3. Electrocoagulación

La coagulación asistida electroquímicamente, o electrocoagulación (EC), un proceso electroquímico en el que a partir de compuestos procedentes de la disolución de un ánodo (Cañizares y col, 2005), se agrupa la materia coloidal existente en un agua residual, posibilitando su conversión en sólidos suspendidos, y su separación del agua mediante técnicas convenciona-

les de separación sólido/líquido tales como la decantación, flotación y filtración (Pouet y col, 1995; Cañizares y col, 2007). Como consecuencia de su disolución, los ánodos van desapareciendo conforme transcurre el tratamiento, llegando un momento en el que es necesaria su reposición (ánodos de sacrificio).

Normalmente, el material anódico empleado consiste en planchas de aluminio o de hierro. Al aplicar una diferencia de potencial a la celda, se consigue la generación de iones en disolución. Como consecuencia, se obtienen:

1. Hidróxidos insolubles sobre los que quedan retenidos los contaminantes, que son fácilmente separados del agua, o
2. hidroxocomplejos catiónicos o aniónicos, que desestabilizan las fuerzas de repulsión electroestáticas existentes en la materia coloidal, favoreciéndose el posterior proceso físico de floculación.

La aparición de unas u otras especies depende de la concentración total del metal y del pH del agua residual.

Un factor importante ligado al proceso de coagulación química y electroquímica es la posibilidad de eliminar otros contaminantes, distintos de la materia coloidal, existentes en el agua en tratamiento regenerativo (Merzouk y col, 2009). Así, las partículas generadas en estos procesos (precipitados o flóculos) tienen capacidad de adsorber otros contaminantes presentes en el agua, tales como materia orgánica y cationes metálicos o aniones, por lo que esta tecnología también puede ser empleada para la eliminación de estos contaminantes. En este sentido, se ha descrito la eliminación de fluoruros y de nitratos. Asimismo, los precipitados y flóculos pueden unirse a especies que precipiten como consecuencia de la adición del reactivo, posibilitando así la eliminación de algunas macromoléculas orgánicas. Ejemplos de este tipo de tratamiento son la eliminación de colorantes en el tratamiento de efluentes residuales procedentes de industrias textiles, o la eliminación de compuestos fenólicos presentes en efluentes de industrias petroquímicas. Esto puede tener especial importancia, por ser un mecanismo que puede contribuir, aunque sea parcialmen-

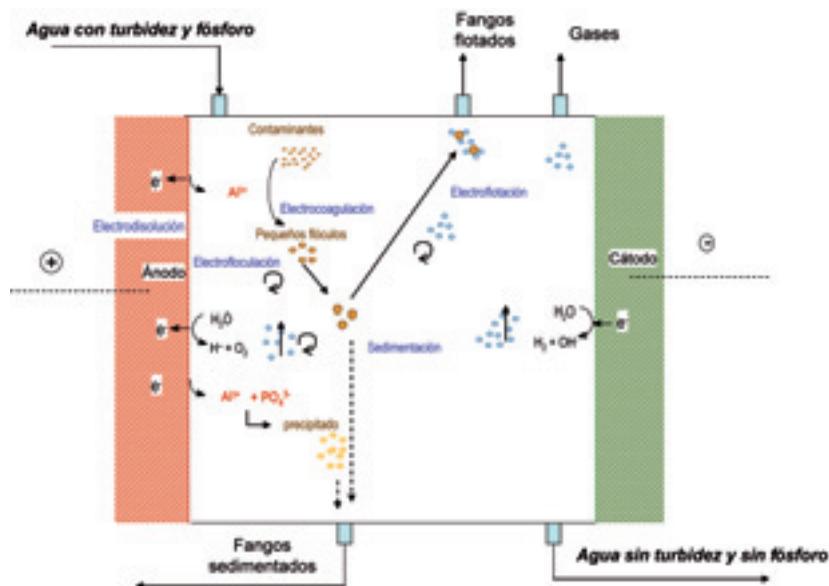


Figura 4. Esquema de los procesos que tienen lugar en una celda de electrocoagulación.

te, en la eliminación de las especies contaminantes biorrefractarias que se escapan de los reactores biológicos de las EDAR.

Por otra parte, en el interior de una celda electroquímica la carga de los coloides facilita su movimiento por el campo eléctrico generado por los electrodos, y la evolución electrolítica de gases (oxígeno en el ánodo e hidrógeno en el cátodo) genera una mezcla suave. Como consecuencia, se favorece el choque entre coloides y por tanto la floculación en el interior de la celda electroquímica sin necesidad de agitación mecánica. Al no haber elementos móviles se reducen notablemente los gastos de mantenimiento del proceso. A este proceso se le denomina electrofloculación, y puede conseguir realizar en un reducido espacio los mismos procesos que ocurren en volúmenes muy superiores en los procesos convencionales.

Asimismo, los gases generados en los electrodos pueden adherirse a la superficie de los flóculos disminuyendo la densidad del conjunto y posibilitando su separación por flotación. A este proceso se le conoce como electroflotación. La electroflotación, al igual que la electrofloculación, es un proceso secundario en

cualquier proceso de electrocoagulación. Sin embargo, en determinadas ocasiones puede ser utilizado, independientemente de la electrocoagulación, para la separación por flotación de los sólidos contenidos en un agua. A pesar de las grandes ventajas que presenta este tratamiento, se han realizado pocos trabajos en los que se estudie en detalle la electroflotación como proceso de separación independiente de la electrocoagulación, si bien, existen numerosas patentes que demuestran que un diseño adecuado del reactor de electrocoagulación permite combinar todos los procesos anteriores, y generar un tratamiento de un gran eficacia.

La figura 4 resume todo lo anterior, mediante un esquema ilustrativo de los principales procesos que pueden tener lugar durante un tratamiento de electrocoagulación de aguas residuales.

En bibliografía se recogen numerosos trabajos sobre el uso de la electrocoagulación/electroflotación para el tratamiento de distintos tipos de aguas residuales sintéticas consistentes en suspensiones coloidales (Cañizares y col., 2005), emulsiones de aceite en agua (Ogutveren y Koparal, 1997; Shin y Kim, 2001; Cañiza-

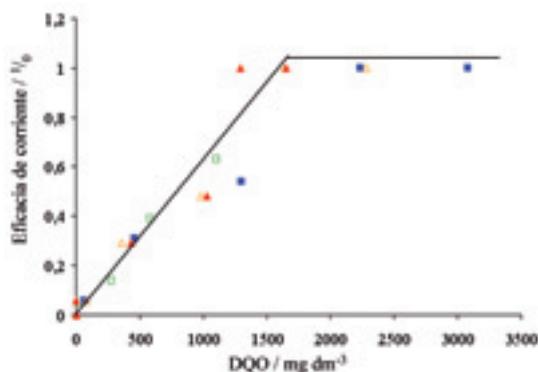


Figura 5. Perfil de la eficacia de corriente con la carga orgánica contaminante de un proceso discontinuo de electrolisis galvanostática (j : 30 mA cm^{-2}). ▲ Fenol, □ hidroquinona, ■ 4-clorofenol, △ 4-nitrofenol.

res y col., 2007; Cañizares y col., 2008), aguas residuales agro-industriales generadas en la producción de aceite (Karpuzcu y col., 2002; Inan y col., 2004), aguas procedentes de la fabricación de puertas, con alto contenido en materia coloidal y orgánica (Cañizares y col., 2009), aguas procedentes de una industria de fabricación de papel (Ugurlu y col., 2008), emulsiones de aceite en agua procedentes de restaurantes (Chen y col., 2000a; Chen y col., 2000b), de la industria de mecanizado de metales (Kobyta y col., 2008), y procedentes del pulido en la fabricación de piezas de metales semiconductores empleados en la integración de circuitos (Den y Huang, 2005; Drouiche y col., 2007).

En el caso del *tratamiento regenerativo de aguas depuradas*, dado que estas aguas contienen cantidades importantes de materia coloidal y suspendida, proveniente del tratamiento biológico y, además, pueden contener moléculas orgánicas de gran tamaño susceptibles de coagular, la electrocoagulación combinada con la electroflotación puede ser un proceso con un gran rendimiento (Emamjomeh y Sivakumar, 2009). Además, la baja solubilidad de los fosfatos de aluminio y de hierro, hace que esta tecnología sea muy adecuada para eliminar este contaminante de las aguas, eliminación que ocurrirá simultáneamente con la electrocoagulación de la materia coloidal, en el mismo reactor. En este sentido, conviene tener claro que el tratamiento tiene que ser combinado con un

sistema de filtración, para garantizar una eliminación importante de los sólidos en suspensión.

2. Equipos y procedimiento: condiciones de operación

2.1. Celdas electroquímicas

En lo que respecta al diseño del reactor electroquímico, debe tenerse en cuenta que los fenómenos electroquímicos son fenómenos de superficie. En consecuencia, las limitaciones difusivas en la transferencia de los compuestos orgánicos/inorgánicos hasta estas superficies pueden llegar a ser muy importantes. De existir, no toda la energía eléctrica que se aporta con la fuente de alimentación se empleará en la oxidación de los compuestos contaminantes y, por tanto, habrá una fracción utilizada en reacciones secundarias (por ejemplo, evolución de oxígeno), que provocara la disminución de la eficiencia del proceso. En la figura 5 se muestra el perfil típico de eficacia de corriente de un proceso discontinuo de electrolisis en función de la concentración de contaminante (cuantificada como DQO). Se puede observar como la eficacia es máxima a partir de un valor determinado de la DQO, y que desde ese valor la eficacia disminuye casi linealmente hasta hacerse cero.

Sin entrar en detalles, para asegurar un diseño adecuado del reactor electroquímico, hay que considerar los siguientes aspectos: *Complejidad del diseño* (implica un aumento en los costes de inversión y operación), *transferencia de materia* (debe ser lo suficientemente rápida para conseguir altos valores de eficacia y minimizar el consumo energético), *distribución uniforme de corriente* (evita reacciones no deseadas de corrosión de los electrodos), *conductividad del electrolito* (valores altos minimizan el consumo energético y evitan que se liberen grandes cantidades de calor por el efecto Joule), *facilidad y costes de mantenimiento*, *seguridad y relación eficacia coste / tiempo de uso*.

En los últimos años, el diseño fluidodinámico de las celdas de oxidación electroquímicas ha evolucionado, con lo que se ha conseguido mejorar los coeficientes de transferencia de materia de las especies a oxidar o

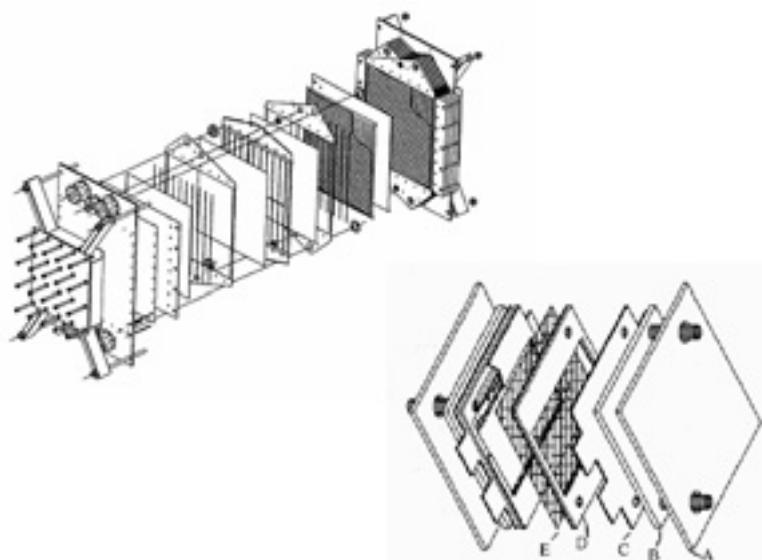


Figura 6. Esquema de dos celdas electroquímicas tipo filtro prensa (superior: Electrode Corporation Electrolyzer; inferior: Electrocell AB).

reducir, e incrementar notablemente las eficacias energéticas de los procesos.

Por otro lado, el diseño de las celdas electroquímicas que se emplean en los procesos de electrocoagulación es distinto al empleado en los procesos oxidativos de electrolisis. En este caso, el diseño puede ir encaminado a conseguir la desestabilización de los contaminantes y la separación de los mismos en una sola etapa (Hosny, 1992; Hosny, 1996; Chen y col., 2000a; Chen y col., 2000b). Tal y como se ha mencionado anteriormente, en cualquier proceso de electrocoagulación tiene lugar los procesos secundarios de electrofloculación y electroflotación. Así, un elemento discriminatorio en el diseño de procesos de electrocoagulación (y tal vez sea el más característico dentro de esta aplicación, ya que los demás son comunes al del resto de tecnologías electroquímicas) es la finalidad del reactor. Esta puede ser simplemente la dosificación de agente coagulante, o bien puede ser más ambiciosa e incluir el movimiento de contaminantes (electrofloculación) o incluso llegar a favorecer el proceso de flotación mediante la utilización del oxígeno y el hidrógeno generados respectivamente en los ánodos y cátodos de la instalación (electroflotación).

2.1.1. Reactor electroquímico de electrooxidación

El tratamiento electroquímico electrolítico de aguas residuales se desarrolla en un reactor heterogéneo, en el que gran parte (o la totalidad) de los procesos involucrados en la oxidación de la materia orgánica se desarrollan sobre superficies. Por este motivo, las celdas electroquímicas, utilizadas en esta aplicación medioambiental de la tecnología electroquímica, tienen como principal objetivo que en su interior se generen condiciones de turbulencia adecuadas para maximizar la velocidad de los procesos de transferencia de materia, y de esta forma conseguir que estos procesos no se conviertan en limitantes del proceso global de oxidación electroquímica. Por tanto, el adecuado diseño del reactor electroquímico es un factor de gran importancia para la viabilidad tecnológica y económica de los procesos electroquímicos oxidativos.

Los componentes básicos de una celda electroquímica son los electrodos (número y tipo), los separadores de compartimentos anódicos y catódicos (espaciadores porosos, diafragmas o membranas) y los promotores de turbulencia (elementos que favorecen el transporte de productos desde y hacia los electrodos).

De acuerdo con la figura 6, las celdas que más se utilizan en la actualidad para el tratamiento oxidativo de aguas residuales contaminadas con materia orgánica son las de flujo tipo filtro prensa. Estas celdas tienen como características principales:

- el tipo de flujo que presentan, que mediante la inclusión de elementos promotores de turbulencia permite maximizar la velocidad de los procesos de transferencia de materia,
- su sencillez estructural, que abarata los costes de construcción y mantenimiento,
- el presentar una elevada superficie electródica por unidad de volumen de reactor,
- el asegurar una distribución uniforme de corriente, que evita el desarrollo de reacciones no deseadas en algunas partes de la superficie electródica y,
- el no favorecer la aparición de zonas muertas en el flujo del fluido por el interior de la celda.

Dentro de la filosofía general de diseño de las celdas con flujo tipo filtro prensa, se han desarrollado en los últimos años diversos diseños de celdas electroquímicas comerciales (ej. ElectroCell ABTM, ICITM, Dia-CellTM) que permiten minimizar la distancia entre los electrodos y mejorar la turbulencia del electrolito, y, con ello, el transporte de materia hacia el electrodo. En la figura 6, se muestran, a modo de ejemplo, detalles de construcción de dos de estas celdas (Electrode Corporation Electrolyzer, ElectroCell AB).

2.1.2. Reactor electroquímico de electrocoagulación

Existen muchos tipos de celdas electroquímicas empleadas en procesos de electrocoagulación, y pueden clasificarse atendiendo a diferentes criterios:

- Dirección del flujo de agua residual.
- Modo de circulación.
- Tipo de conexión electródica.
- Finalidad de la celda.

De esta forma, en función de la dirección del flujo en la celda, los reactores se pueden clasificar en unidades de flujo horizontal y vertical. Esta disposición puede tener importancia cuando se pretende aprove-

char el movimiento provocado por el oxígeno y el hidrógeno generados en los procesos anódicos y catódicos de oxidación y reducción del agua, respectivamente. Además, en función del modo de circulación del agua a tratar entre los electrodos, se pueden encontrar celdas de canales múltiples o bien de un sólo canal. La ventaja de las celdas de canales múltiples se encuentra en la sencillez de su disposición. Sin embargo, debido al pequeño caudal de electrolito en cada uno de los canales, esta disposición puede favorecer el fenómeno de pasivación de los electrodos.

De acuerdo con el tipo de conexión electródica, los reactores pueden ser clasificados en monopolares y bipolares. La configuración bipolar trabaja a menor intensidad y mayor voltaje que la monopolar. Las celdas bipolares tienen la ventaja de la sencillez de su disposición, ya que sólo es necesaria la conexión de dos electrodos (electrodos alimentadores), y por tanto el espacio entre los electrodos puede ser más pequeño. Sin embargo, el elevado potencial entre los electrodos alimentadores también origina que una parte de corriente fluya a través de la disolución causando un bypass de corriente a los electrodos bipolares (Jiang y col., 2002), y produciendo por tanto pérdidas de corriente, lo que debe ser tenido en cuenta a la hora de prever el efecto sobre la producción y el tiempo de vida de electrodos.

Un último elemento discriminatorio en el diseño de procesos de electrocoagulación (y tal vez sea el más característico dentro de esta aplicación, ya que los demás son comunes al del resto de tecnologías electroquímicas) es la finalidad del reactor. Esta puede ser simplemente la dosificación de agente coagulante, o bien puede ser más ambiciosa e incluir el movimiento de contaminantes (electrofloculación) o incluso llegar a favorecer el proceso de flotación mediante la utilización del oxígeno y el hidrógeno generados respectivamente en los ánodos y cátodos de la instalación (electroflotación).

Con estos requisitos, existen numerosos prototipos de reactor de electrocoagulación, tales como los mostrados en las figuras 7 a 9. La celda de la figura 7 utiliza un diseño de tipo cilíndrico. Este consta de cuchillas raspadoras dentro del cilindro con objeto de

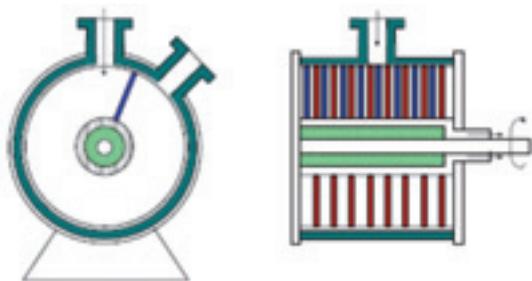


Figura 7. Unidad de electrocoagulación con electrodos cilíndricos.

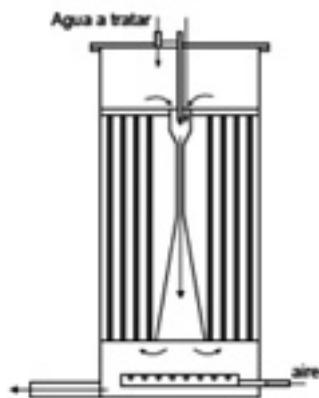


Figura 8. Unidad de electrocoagulación cilíndrica con electrodos en forma de varillas.

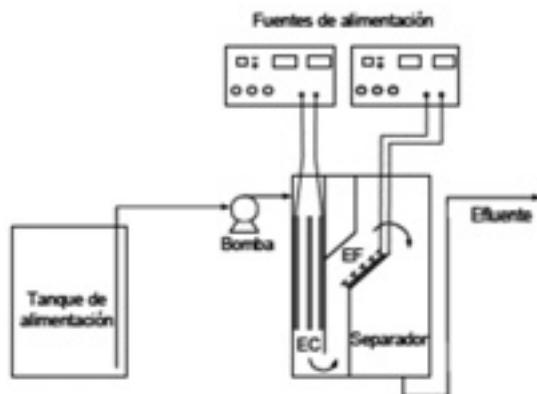


Figura 9. Unidad de electrocoagulación (EC) y de electroflotación (EF) de aguas residuales.

evitar problemas de atascamiento, y los electrodos se sitúan en los espacios abiertos entre los dientes del peine raspador. Una alternativa al diseño cilíndrico se muestra en la figura 8 donde los electrodos consisten en barras, y un venturi se sitúa en el centro del cilindro para conseguir una buena mezcla entre el agua residual y el agente coagulante generado. Por su parte, la figura 9 muestra un prototipo (Chen et al., 2000a) en el que se promociona la electroflotación mediante el uso apropiado de las microburbujas generadas en los electrodos.

2.2. Parámetros operativos

Como puede deducirse de los conceptos apuntados hasta el momento, la complejidad de estos procesos es muy superior a la de los procesos químicos y por este motivo se ven influenciados por muchas variables. De esta forma, en los procesos electroquímicos, además de las variables que típicamente influyen en los procesos químicos como el pH, la temperatura, etc, existen otras con igual o superior importancia, como son la naturaleza del ánodo y cátodo, la densidad de corriente en la superficie electródica, la geometría de la celda, etc. Este mayor número de variables dificulta aún más el estudio de un proceso electroquímico, pero a la vez ofrece la ventaja de una mayor versatilidad de operación, lo que a menudo ha permitido aplicar técnicas electroquímicas a problemas de difícil solución mediante técnicas convencionales (Ochoa, 1995).

El voltaje de celda (o la correspondiente densidad de corriente generada) es la variable manipulable con mayor influencia en el tratamiento electroquímico de un agua residual. En este punto, es importante resaltar que los costes de un proceso electroquímico se incrementan notablemente cuando se opera a elevados potenciales (modo potenciostático), o a elevadas densidades de corriente (modo galvanostático), ya que el consumo energético de la celda (W) es directamente proporcional al potencial aplicado (V) según se muestra en la ecuación 4, en la que j es la densidad de corriente, y A es el área del electrodo. En lo que respecta al proceso de electrocoagulación, la densidad

de corriente determina la cantidad de metal (M^{n+}) que se libera en el sistema: altas densidades de corriente permiten unidades de electrocoagulación más pequeñas. Sin embargo, cuando se emplean densidades de corriente demasiado elevadas, aumenta el empleo de energía eléctrica para la reacción paralela de generación de oxígeno y también la potencia disipada en forma de calor por efecto Joule.

$$(4) \quad W = j \cdot A \cdot V$$

El efecto de la temperatura en los procesos electroquímicos de oxidación de aguas residuales contaminadas con materia orgánica ha sido poco estudiado, existiendo pocas citas en la bibliografía. A partir de estas citas, se puede concluir que su influencia no es muy importante no es los procesos de electrooxidación de aguas, si bien, en determinadas condiciones, puede favorecer las reacciones de formación de polímeros a partir de aguas fuertemente cargadas en compuestos aromáticos (Feng y col., 1995). Asimismo, también se recoge en la bibliografía que la temperatura influye de forma importante cuando en el proceso electroquímico se electrogeneran oxidantes inorgánicos (peroxodisulfatos, peróxido de hidrógeno, cloro, etc.), ya que estos compuestos reaccionan químicamente con la materia orgánica, y es en esta reacción química donde sí tiene influencia la temperatura.

Otro factor importante a tener en cuenta es la conductividad del agua a tratar. Cuando la conductividad no es elevada, es frecuente la adición de un electrolito soporte para aumentar su valor, consiguiéndose así una disminución en el potencial de la celda y, por tanto, un ahorro energético considerable. En electrocoagulación, una de las sales más empleadas para este fin es el cloruro sódico, ya que se ha determinado que los iones cloruro pueden contrarrestar los efectos negativos de aniones como el HCO_3^- y el SO_4^{2-} . En este sentido, la existencia de iones bicarbonato y sulfato en el agua a tratar puede conducir a la precipitación de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} , y a la formación de una capa aislante en la superficie de los electrodos, que podría ocasionar un aumento en el potencial de la celda (Chen, 2004), y con ello en los costes de tratamiento. En electrooxidación, las sales empleadas como medio soporte suelen ser aquellas que den

lugar a la generación en el medio de reacción de potentes agentes oxidantes que pueden atacar a la materia orgánica no sólo en la superficie electródica sino en todo el volumen de agua a tratar. Dentro de las más empleadas se puede destacar las sales de cloro, fosfatos y sulfatos, que con el material electródico adecuado pueden generar en el medio de peroxosulfatos, peroxofosfatos, hipoclorito... que pueden contribuir a mejorar la eficacia del proceso global de degradación de la carga orgánica contaminante

Por otro lado, los electrodos son pieza clave en los procesos electroquímicos. Su correcta elección es un factor crítico para determinar la viabilidad del proceso, ya que influyen tanto en la selectividad como en el consumo específico de energía. En los procesos de electrocoagulación, el tipo de material electródico empleado suelen ser láminas de aluminio o hierro. La elección de un material u otro dependerá principalmente de tipo de contaminante. Sin embargo, dada la gran importancia que tienen, la selección del material electródico en procesos de electrooxidación de aguas residuales debería realizarse tras una cuidadosa experimentación. Los principales parámetros requeridos a los materiales electródicos son su estabilidad física y química, su conductividad, su capacidad catalítica y en especial la existencia de grandes sobrepotenciales para el proceso de oxidación del agua. Básicamente se utilizan dos tipos de electrodos como material anódico para estos procesos: recubrimientos de óxidos metálicos y derivados del carbono. Como ejemplo del primer tipo de material electródico destacan los recubrimientos de óxidos de plomo y estaño sobre titanio. La oxidación llevada a cabo sobre estos materiales es muy energética y los rendimientos en la utilización de corriente alcanzados son altos. El carbono se ha empleado en forma vitrificada, de fibras, de negro de carbón, de grafito poroso, de carbón activo y de diamante.

En este campo, el empleo de ánodos basados en diamante ha supuesto una revolución en la oxidación de aguas contaminadas con compuestos orgánicos (Nasr y col., 2005, polcado y col., 2005, Weiss y col., 2006, Sáez y col., 2007; Cañizares y col., 2008; Guinea y col., 2009). Entre las características que hacen viable la utilización del diamante en estos procesos está la generación de radicales hidroxilo durante la descomposi-

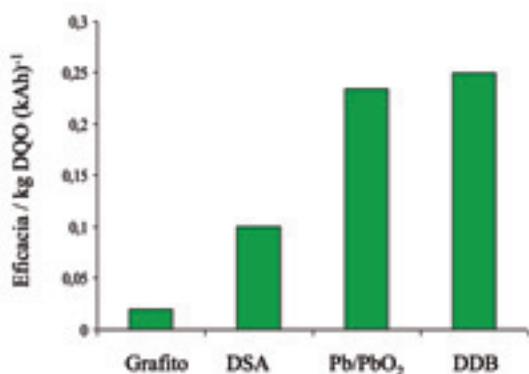


Figura 10. Eficacia del proceso de degradación electroquímica de un agua residual generada en un complejo petroquímico con distintos materiales electródicos (j : 30 mA cm^{-2}).

ción oxidativa del agua (Marselli y col., 2003) que pueden reaccionar rápidamente con la materia orgánica contenida en el agua residual. Esto hace que la eficacia del proceso se incremente notablemente con respecto a la obtenida con el uso de otros materiales electródicos (figura 10).

2.3. Procedimientos operativos

Los procesos electroquímicos se pueden llevar a cabo tanto en modo galvanostático como potenciostático. Cuando trabaja en modo galvanostático, es decir, se fija la intensidad de corriente, dejando que el potencial de la celda varíe en función de las condiciones de operación y del medio electrolítico. Por el contrario, en modo potenciostático se fija el potencial de celda y se deja libre la intensidad de corriente. En ambos casos, se monitoriza tanto la intensidad como el voltaje. Por otro lado, los procesos electroquímicos de electrolisis y electrocoagulación pueden operar en modo continuo o discontinuo.

En la figura 11 se muestra el esquema típico de una instalación de oxidación electroquímica con modo de funcionamiento discontinuo (a) y continuo (b). En el caso de operar en modo discontinuo, al principio de cada experimento el agua residual a estudiar se introduce en el depósito desde donde es impulsada mediante una bomba centrífuga hacia el reactor elec-

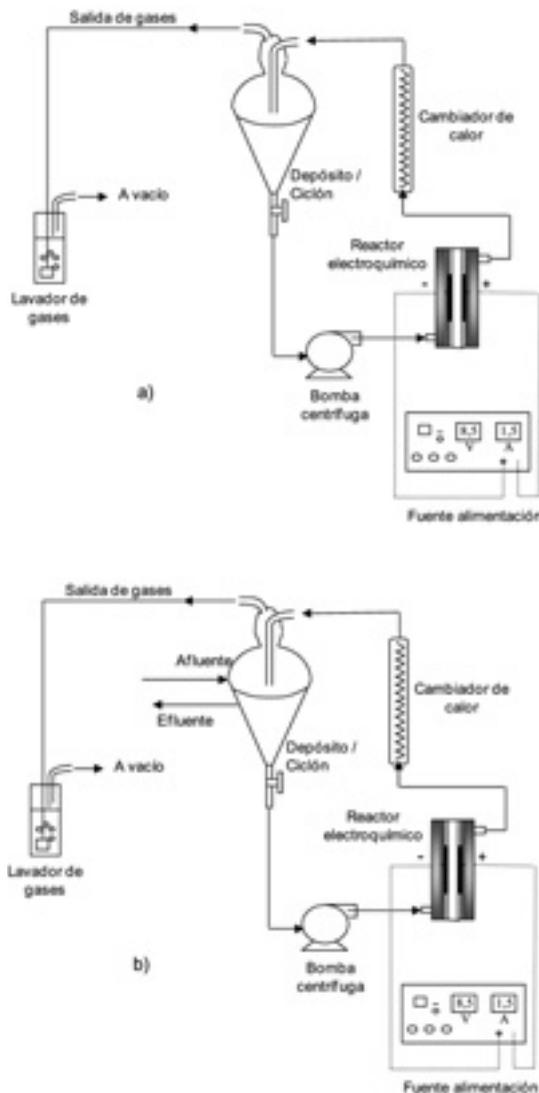


Figura 11. Esquema de una instalación de oxidación electroquímica en modo de operación discontinuo (a) y continuo (b).

troquímico, cuyos electrodos están conectados a los terminales de la fuente de alimentación. En el proceso en continuo se introduce el agua residual afluente en el tanque de alimentación y se extrae un caudal continuo de efluente del depósito. El fluido en tratamiento se recircula sucesivamente al reactor, permitiéndose la separación de los gases generados en el reactor por medio del ciclón (depósito). Estos gases son llevados

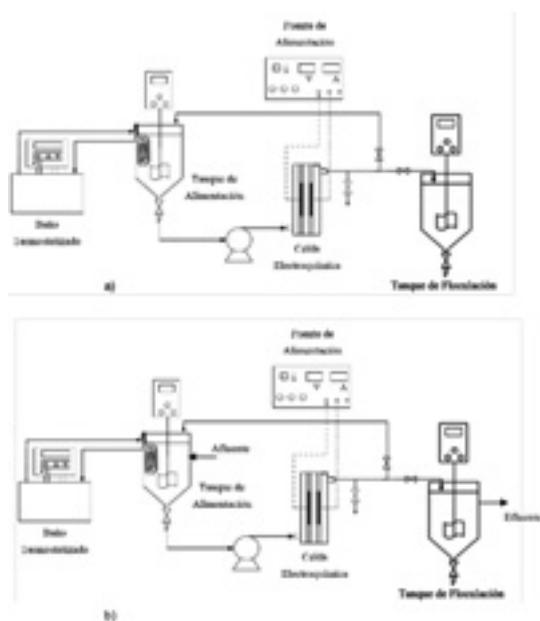


Figura 12. Esquema de una instalación de electrocoagulación que trabaja en modo de operación discontinuo (a) y continuo (b).

hasta un frasco lavador, dónde se recupera el dióxido de carbono generado al quedar absorbido en una disolución alcalina. Para el control de la temperatura en el sistema se utiliza un baño con cabeza calefactora modelo Tectron Bio (JP Selecta, Barcelona, España).

En la figura 12 se muestra el esquema típico de una instalación de electrocoagulación que puede operar tanto en modo de funcionamiento discontinuo como continuo. El fluido a tratar se introduce en un depósito termostatzado, con el fin de mantener la temperatura de las disoluciones alimento en el punto de consigna, y agitado mediante un agitador mecánico para facilitar la homogeneización en el mismo. El agua residual se hace circular a través de la celda electroquímica por medio de una bomba peristáltica con la que puede fijarse el caudal de alimentación.

3. Resultados

Con el fin de evaluar la viabilidad del empleo de las tecnologías electroquímicas de electrooxidación y

Tabla 1. Caracterización de las aguas residuales estudiadas

Tipo de agua residual (antes de tratamiento)	Doméstica	Industrial	Urbana
DQO / mg O ₂ dm ⁻³	128	43	92
Nitrógeno total / mg N _T dm ⁻³	11,9	7,3	0,97
Fósforo total / mg P _T dm ⁻³	1,02	1,13	2,08
Conductividad / mS cm ⁻¹	1030	751	928
pH	7,51	7,25	3,11
Potencial z / mV	-8,83	-4,76	-6,25

electrocoagulación en la regeneración de aguas depuradas, se han seleccionado tres aguas depuradas procedentes de la salida del tratamiento secundario de diversas EDAR. Las principales características de esta agua se muestran en la tabla 1. Las tres aguas seleccionadas proceden de poblaciones con características muy distintas en lo que respecta a tamaño y actividad industrial, lo que permite considerarlas como modelo de aguas residuales domésticas, industriales o urbanas. En el primer caso, las denominadas como aguas domésticas, la contribución industrial es prácticamente despreciable y corresponde principalmente a aguas residuales generadas en poblaciones con pequeña actividad industrial. En el segundo caso, las aguas denominadas industriales corresponden con los efluentes generados en poblaciones con un importante desarrollo industrial que contribuye significativamente al volumen total de agua residual generada. Finalmente, el tercer caso estudiado son las denominadas aguas residuales urbanas que corresponden con poblaciones en las que el aporte industrial y doméstico es similar.

3.1. Electrocoagulación

En las figuras 13 a 16 se muestran los resultados obtenidos en un estudio de electrocoagulación del agua residual urbana depurada procedente de la EDAR de Ciudad Real. Se puede observar que se elimina en su totalidad el fósforo reduciéndose de forma apreciable la DQO y, en menor medida, el nitrógeno. También se observa un efecto tampón de este tratamiento electroquímico sobre el pH del agua efluente del trata-

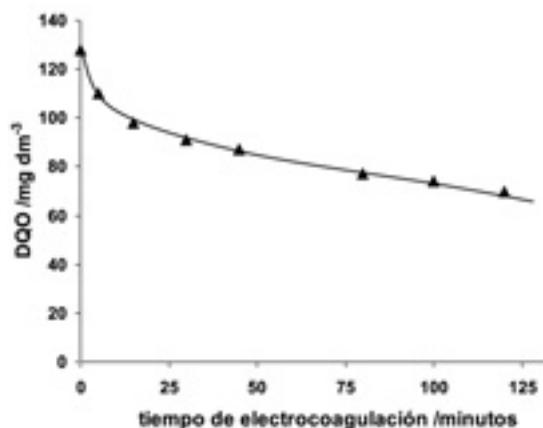


Figura 13. Cambios en la DQO durante el tratamiento por electrocoagulación de un agua residual urbana depurada (EDAR Ciudad Real). Condiciones de operación: densidad de corriente: 1 mA cm^{-2} , temperatura: $25 \text{ }^\circ\text{C}$, caudal: $50 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ y material electródico: aluminio.

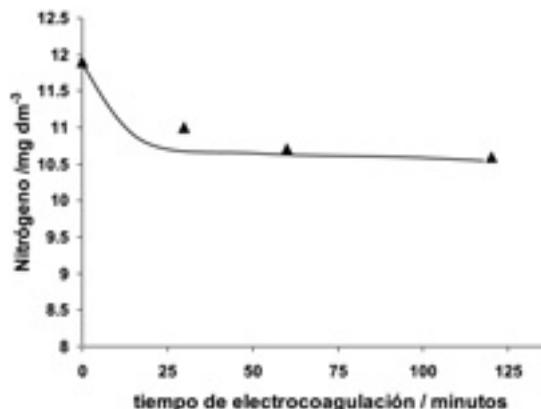


Figura 15. Cambios en la concentración de nitrógeno durante el tratamiento por electrocoagulación de un agua residual urbana depurada (EDAR Ciudad Real). Condiciones de operación: densidad de corriente: 1 mA cm^{-2} , temperatura: $25 \text{ }^\circ\text{C}$, caudal: $50 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ y material electródico: aluminio.

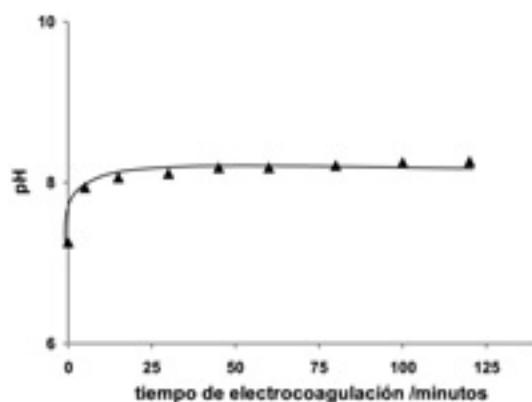


Figura 14. Cambios en el pH durante el tratamiento por electrocoagulación de un agua residual urbana depurada (EDAR Ciudad Real). Condiciones de operación: densidad de corriente: 1 mA cm^{-2} , temperatura: $25 \text{ }^\circ\text{C}$, caudal: $50 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ y material electródico: aluminio.

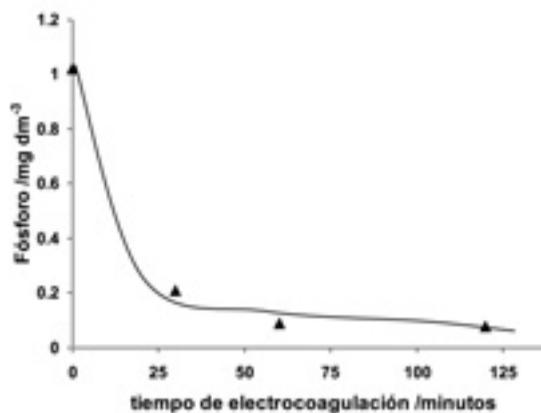


Figura 16. Cambios en la concentración de fósforo durante el tratamiento por electrocoagulación de un agua residual urbana depurada (EDAR Ciudad Real). Condiciones de operación: densidad de corriente: 1 mA cm^{-2} , temperatura: $25 \text{ }^\circ\text{C}$, caudal: $50 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ y material electródico: aluminio.

miento, que puede ser de vital importancia para una posterior aplicación.

Estos resultados preliminares son importantes, por cuanto corresponde a una aplicación directa de la tecnología, sin ningún desarrollo previo. En esta línea, con el fin de comprobar la eficacia del tratamiento en función de las

características del agua depurada se ha llevado a cabo la electrocoagulación de las aguas residuales depuradas comentadas anteriormente. Las condiciones de operación empleadas en los tres casos se han mantenido constantes: 1 mA cm^{-2} de densidad de corriente, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura y $50 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ de caudal. El pH del agua residual depurada no fue modificado en este estudio.

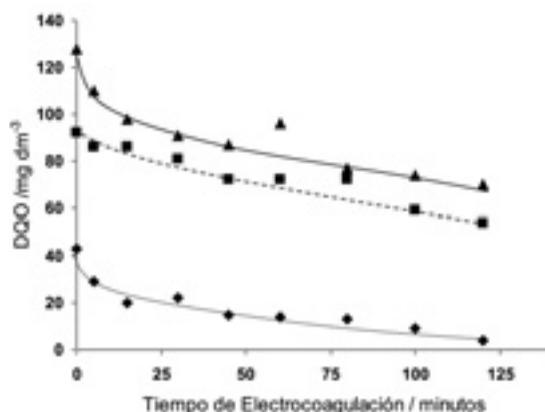


Figura 17. Cambios en la DQO frente al tiempo de electrocoagulación de tres aguas residuales depuradas: ■ urbana; ▲ industrial; ◆ doméstica. Condiciones de operación: densidad de corriente: 1 mA cm^{-2} , temperatura: $25 \text{ }^\circ\text{C}$, caudal: $50 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ y material electrodico: aluminio.

En las figuras 17 y 18 se muestran la variación de la concentración de DQO y fósforo durante la electrocoagulación de los tres aguas residuales depuradas seleccionadas.

Como se puede observar, la DQO y el fósforo total disminuyen significativamente durante el tratamiento, independientemente del tipo de efluente. Otro hecho importante de destacar es que el tratamiento no conduce a un aumento de la conductividad del agua. Las diferentes pendientes observadas en la eliminación de la DQO frente al tiempo y la carga eléctrica aplicada se puede justificar en base al mecanismo de coagulación predominante en cada caso: 1) la inclusión de los microflóculos biológicos generados en el tratamiento secundario de la EDAR en los flóculos de hidróxido de aluminio generados en el medio (inmersión en precipitado); 2) adsorción de las especies bio-refractarias solubles en el precipitado de aluminio generado.

La eliminación de fósforo es debida a la precipitación de las especies iónicas de fósforo con los iones de aluminio liberados al medio por disolución del material electrodico. En el caso del agua residual depurada con mayor componente industrial, la cantidad residual de fósforo puede ser debida a la presencia de especies de fósforo no iónicas procedentes de la

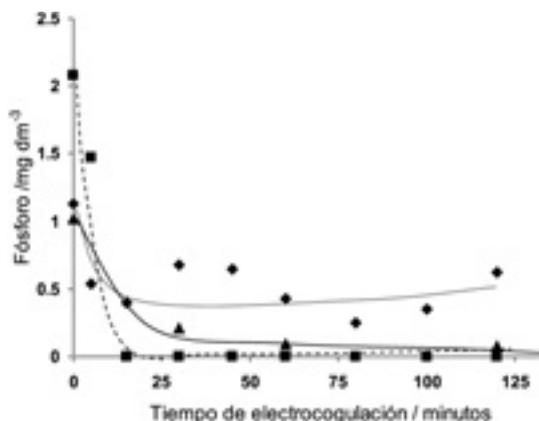


Figura 18. Cambios en el nitrógeno total frente al tiempo de electrocoagulación de tres aguas residuales depuradas: ■ urbana; ▲ industrial; ◆ doméstica. Condiciones de operación: densidad de corriente: 1 mA cm^{-2} , temperatura: $25 \text{ }^\circ\text{C}$, caudal: $50 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ y material electrodico: aluminio.

componente industrial de esta agua residuales. Los valores de potencial z monitorizados durante el proceso de electrocoagulación muestran que el punto isoléctrico sólo se alcanza para dosis muy elevadas de aluminio. Este hecho corrobora que la inmersión en precipitado y la adsorción de los compuestos solubles son los principales mecanismos involucrados en el tratamiento.

Las figuras 19 a 21 muestran los cambios en el pH, conductividad y concentración de nitratos durante los mismos tres experimentos de electrocoagulación.

Tal y como se observó en el caso de especies orgánicas solubles y bio-refractarias, el nitrato sólo es eliminado mediante adsorción en el precipitado de hidróxido de aluminio. Este hecho explica el bajo porcentaje de eliminación de este nutriente. No obstante, uno de los resultados más sorprendentes es la reducción de la conductividad de las aguas. Esta tendencia es la opuesta a la observa en los procesos convencionales de coagulación química. Esta diferencia que supone una gran ventaja para los procesos de electrocoagulación es debido a que en la coagulación química la adición de sales de coagulante contribuye a aumentar este parámetro, mientras que en la electrocoagulación el coagulante adicionado está en forma de hidróxido de aluminio insoluble. Otra obser-

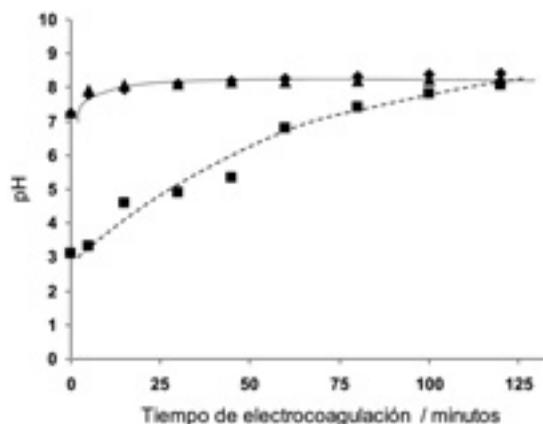


Figura 19. Cambios de la conductividad frente al tiempo de electrocoagulación de tres aguas residuales depuradas: ■ urbana; ▲ industrial; ◆ doméstica. Condiciones de operación: densidad de corriente: 1 mA cm^{-2} , temperatura: $25 \text{ }^\circ\text{C}$, caudal: $50 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ y material electrodico: aluminio.

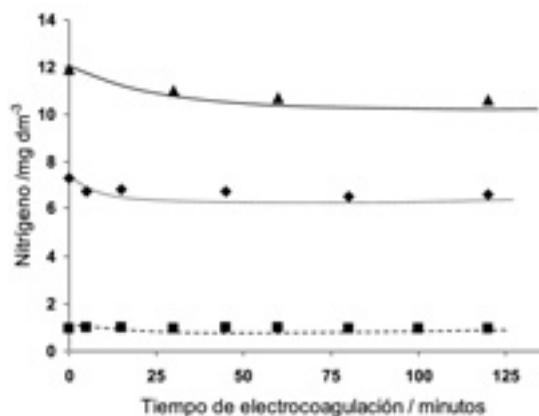


Figura 21. Cambios en el nitrógeno total frente al tiempo de electrocoagulación de tres aguas residuales depuradas: ■ urbana; ▲ industrial; ◆ doméstica. Condiciones de operación: densidad de corriente: 1 mA cm^{-2} , temperatura: $25 \text{ }^\circ\text{C}$, caudal: $50 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ y material electrodico: aluminio.

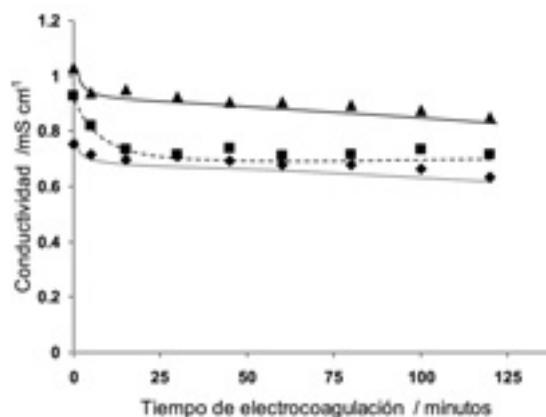


Figura 20. Cambios de la conductividad frente al tiempo de electrocoagulación de tres aguas residuales depuradas: ■ urbana; ▲ industrial; ◆ doméstica. Condiciones de operación: densidad de corriente: 1 mA cm^{-2} , temperatura: $25 \text{ }^\circ\text{C}$, caudal: $50 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ y material electrodico: aluminio.

vacación importante es el cambio de pH durante el tratamiento de electrocoagulación. Como se puede observar, la electrocoagulación actúa como operación tamponadora de pH. Como consecuencia, el pH del agua de salida está siempre cercana a pH 8 (valor muy próximo a la neutralidad y a los valores de vertido recomendados por la legislación). En este punto es importante prestar atención al inusual valor de pH del

agua residual “urbana”. En este punto, hay que tener en cuenta que es un agua residual real y que este valor puede ser debido a un hecho puntual como la adición de reactivos en el decantador secundario de la EDAR para solucionar problemas de sedimentación del bulk. De cualquier modo, este atípico valor ha permitido comprobar el efecto tamponador del proceso de electrocoagulación, incluso para aguas con características muy distintas.

En conclusión, se puede afirmar que la electrocoagulación se debe considerar como un tratamiento robusto que con cargas eléctricas aplicadas del orden de $0,1 \text{ kWh m}^{-3}$ (e incluso inferiores dependiendo de las características de las aguas) es capaz de contribuir a la reducción de la carga orgánica de aguas depuradas, sin aumentar la conductividad de la misma y alcanzando valores de pH de vertido próximos a la neutralidad.

Las bajas cargas eléctricas requeridas, junto con los bajos potenciales de celda requeridos en estas aplicaciones (3 V suele ser un valor típico) conduce a que los consumos energéticos típicos requeridos en el tratamiento de aguas urbanas sea del orden de $0,3 \text{ kWh m}^{-3}$ (Cañazares y col., 2009). Para los valores típicos de carga eléctrica anteriormente citados y considerando que se emplee una densidad de corriente típico de

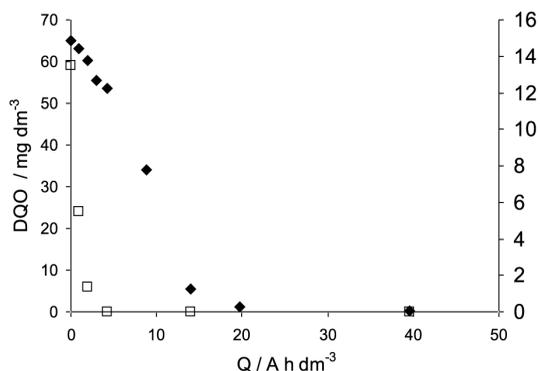


Figura 22. Cambios en la DQO y COT durante la electrolisis de agua residual depurada (EDAR Ciudad Real). Condiciones de operación: densidad de corriente: 30 mA cm^{-2} , temperatura: $25 \text{ }^\circ\text{C}$, y material anódico: DDB.

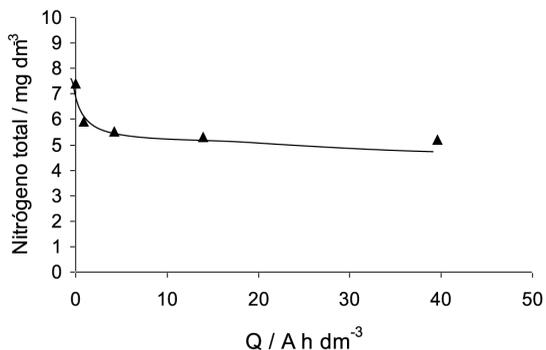


Figura 24. Cambios en la concentración de nitrógeno durante la electrolisis de agua residual depurada (EDAR Ciudad Real). Condiciones de operación: densidad de corriente: 30 mA cm^{-2} , temperatura: $25 \text{ }^\circ\text{C}$, y material anódico: DDB.

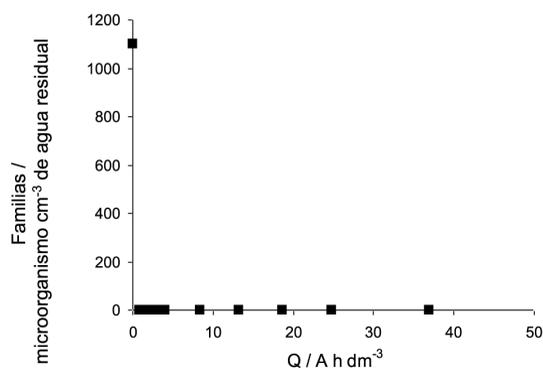


Figura 23. Cambios en la población microbiana viva durante la electrolisis de agua residual depurada (EDAR Ciudad Real). Condiciones de operación: densidad de corriente: 30 mA cm^{-2} , temperatura: $25 \text{ }^\circ\text{C}$, y material anódico: DDB.

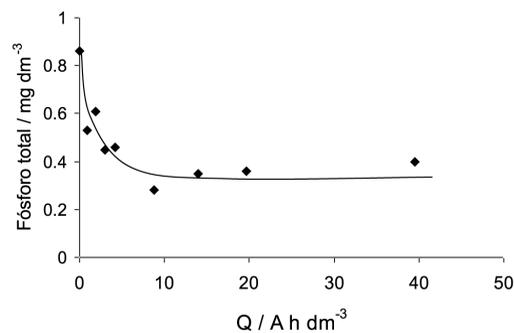


Figura 25. Cambios en la concentración de nitrógeno y fósforo durante la electrolisis de agua residual depurada (EDAR Ciudad Real). Condiciones de operación: densidad de corriente: 30 mA cm^{-2} , temperatura: $25 \text{ }^\circ\text{C}$, y material anódico: DDB.

100 A m^{-2} , se obtiene que el área de dimensionamiento requerida es del orden de $1 \text{ m}^2/(\text{m}^2/\text{h}$ de agua tratada). El coste del kWh de energía eléctrica están alrededor de $0,11 \text{ €}$, lo que permite evaluar esta partida para un caso concreto. En este punto, es importante destacar que las instalaciones a utilizar no requieren obra civil específica, que pueden ubicarse en el interior de naves industriales y que son fácilmente automatizables y muy robustas por lo que se requiere poco personal para su operación.

3.2. Electrooxidación

Las figuras 22 a 25 muestran los resultados obtenidos por la electrolisis en el tratamiento del agua residual depurada procedente de la EDAR de Ciudad Real. Se puede observar que esta tecnología es capaz de desinfectar completamente el efluente de una EDAR convencional, degradar completamente la DQO y el COT e, incluso, eliminar parte del nitrógeno contenido en el agua residual. Sorpresivamente también disminuye

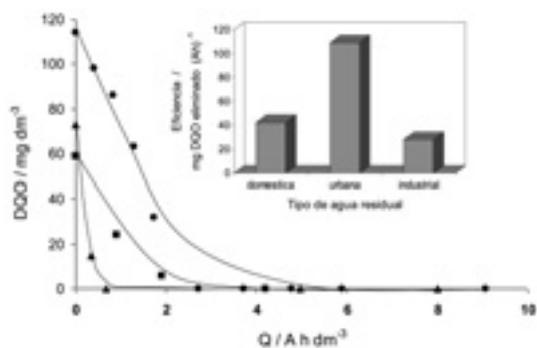


Figura 26. Cambios en la concentración de DQO y en la eficacia de corriente durante la electrolisis tres agua residuales depuradas: ■ urbana; ▲ industrial; ◆ doméstica. Condiciones de operación: densidad de corriente: 30 mA cm⁻², temperatura: 25 °C, y material anódico: DDB.

la concentración de fósforo, aunque esta última observación tiene, en el momento actual, difícil explicación.

Estos resultados preliminares son importantes y permiten constatar la viabilidad de esta tecnología para la regeneración de aguas depuradas. No obstante, con el fin de comprobar la eficacia del tratamiento en función de las características del agua depurada se ha llevado a cabo la electrooxidación de las aguas residuales depuradas comentadas anteriormente. En la figura 26 se muestran la variación de la concentración de DQO y la eficacia del tratamiento (calculada como mg de DQO eliminada por Ah suministrado) de las tres aguas residuales depuradas seleccionadas.

Como se puede observar la oxidación electroquímica con electrodos de diamante dopado con boro es capaz de disminuir incluso para valores de carga eléctrica aplicada muy bajos la carga orgánica refractaria hasta valores indetectables por los métodos analíticos comúnmente empleados. La DQO soluble del agua procedente del tratamiento secundario de una depuradora puede ser debida a un funcionamiento poco eficaz del reactor biológico (insuficiente tiempo de residencia, condiciones de operación inadecuadas...), o a la presencia de compuestos orgánicos solubles bio-refractarios. En el primer caso, es importante comprobar el reactor biológico para mejorar su rendimiento debido al mayor coste del tratamiento electro-

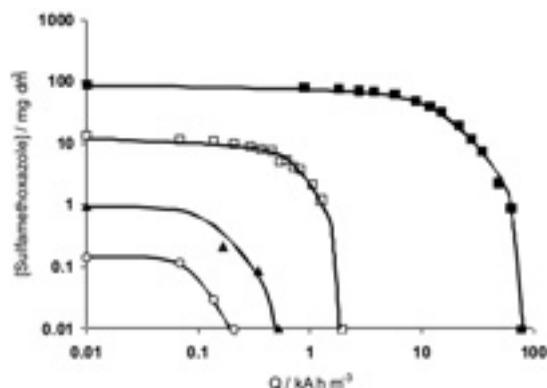


Figura 27. Cambios en la concentración de sulfometoxazole durante la electrolisis de aguas residuales sintéticas: 92 mg dm⁻³ (■), 13 mg dm⁻³ (□), 0,941 mg dm⁻³ (▲), 0,145 mg dm⁻³ (○). Condiciones de operación: densidad de corriente: 30 mA cm⁻², temperatura: 25 °C, electrolito: 5000 mg dm⁻³ Na₂SO₄, 4,87 pH y material anódico: DDB.

químico. En el segundo caso, la oxidación electroquímica con electrodos de diamante aparece como una tecnología prometedora para la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes de las aguas de salida del tratamiento secundario de EDARs.

En este contexto, en la figura 27 se muestra la oxidación electroquímica de un agua residual sintética contaminada con diferentes concentraciones de sulfometoxazole. Este compuesto se ha seleccionado como modelo compuesto orgánico persistente. Los resultados se muestran en escala logarítmica para mostrar de forma clara las tendencias observadas en las diferentes escalas de concentración estudiadas. Como se puede observar, independientemente de la concentración, esta tecnología es capaz de eliminar estos compuestos refractarios al tratamiento biológico. Como era de esperar, cuanto menor es la concentración de contaminantes, menor es la carga eléctrica aplicada necesaria para disminuir la concentración hasta los límites de detección del HPLC (0,01 mg dm⁻³). En este punto, es importante resaltar que cargas eléctricas aplicadas menos de 0,9 kA h m⁻³ se puede alcanzar la completa eliminación de las familias de microorganismos contenidos en un efluente típico de una EDAR y a su vez eliminar la concentración compuestos persistentes en el mismo.

Tabla 2. Caracterización del efluente secundario de la EDAR de Vuelta Ostrera (Cantabria). Periodo de muestreo Octubre 2007-Diciembre 2009.

Parámetro	Valor min.-max.
pH	6,9-7,8
Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	12-20
Sólidos en suspensión (mg/L)	1-44
COT (mg/L)	1,8-61
Cl ⁻ (mg/L)	33,1-365,6
SO ₄ ⁻² (mg/L)	52,1-140,4
PO ₄ ⁻³ (mg/L)	1,4-8,6
<i>E.coli</i> (ufc/100 mL)	3,1·10 ³ -3·10 ⁶
<i>Legionella</i> (ufc/L)	<1

A continuación se presentan los resultados obtenidos por el grupo T8 TRAGUA Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Cantabria, al aplicar la tecnología de electro-oxidación con electrodos DDB para la desinfección del efluente secundario de la EDAR de Vuelta Ostrera (Cantabria). La EDAR recibe aguas residuales urbanas e industriales, y la cercanía de un polo industrial permite identificar un conjunto de potenciales usuarios del agua regenerada para usos industriales. El efluente secundario presenta una gran variabilidad como puede observarse en la tabla 2. Las necesidades de desinfección se asocian a la presencia de *E.coli*, que oscila en un rango entre $3 \cdot 10^3$ y $3 \cdot 10^6$ ufc/100 mL. No se detectó la presencia de *Legionella*.

Los experimentos de electro-desinfección se han llevado a cabo en la instalación descrita en la figura 28, donde la celda electroquímica de un compartimento (Mini DiaCell) contiene 2 electrodos monopolares (ánodo y cátodo) de diamante dopado con boro con un área de $12,5 \text{ cm}^2$ cada uno. El sistema experimental fue trasladado a la depuradora y los ensayos se realizaron con efluentes secundarios reales obtenidos a diario a partir de la arqueta de salida, utilizando un volumen de 20 litros en cada experimento. Los ensayos se realizaron en modo discontinuo y en condiciones galvanostáticas, sin ser necesaria la adición de compuestos químicos adicionales.

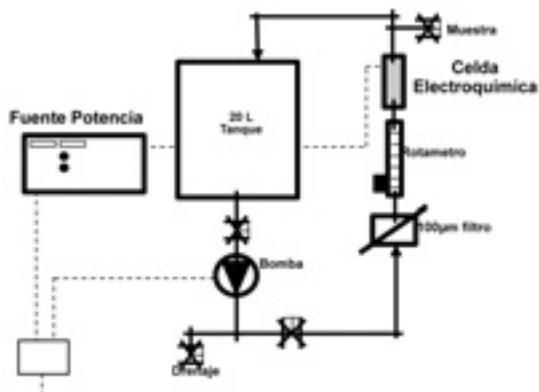


Figura 28. Sistema experimental de electro-oxidación en el que se han desarrollado los experimentos de desinfección electroquímica realizados en la EDAR de Vuelta Ostrera (Cantabria), grupo T8.

Tabla 3. Condiciones experimentales, electro-desinfección del efluente de la EDAR de Vuelta Ostrera (Cantabria)

Exp.	J (mA/cm ²)	<i>E.coli</i> (N ₀ , ufc/100mL)	[Cl] ₀
A1	40	166400	77,3
B1	40	163100	61,1
C1	40	77100	62,5
A2	80	129600	50
B2	80	127400	48,3
A3	120	95900	39,8
B3	120	13500	54,3
C3	120	13400	53

Los resultados del estudio de la influencia de la densidad de corriente aplicada, en el rango 40-120 mA/cm², se muestran en la figura 29, junto a la tabla 3 que resume las concentraciones iniciales de *E.coli* y cloruros correspondientes a cada muestra de agua. Los experimentos se realizaron al menos por duplicado, mostrándose en la figura los valores medios obtenidos en cada caso. Como puede observarse fue necesario utilizar valores muy bajos de la carga específica para poder observar el transcurso cinético del proceso de electro-desinfección.

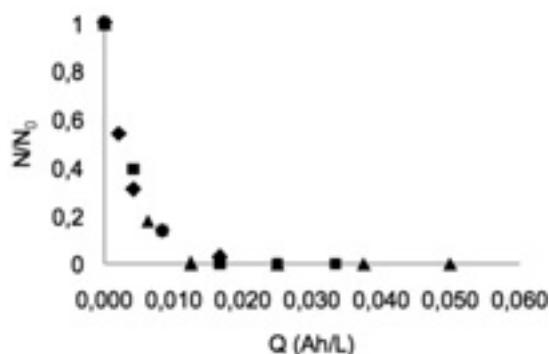


Figura 29. Electro-desinfección de efluentes secundarios de EDAR. Evolución de la concentración viable de *E.coli* para los distintos valores de *J* estudiados: ◆ 40 mA/cm²; ■ 80 mA/cm²; ▲ 120 mA/cm². (Pérez y col, 2010b).

Tabla 4. Influencia de la concentración de cloruro en la inactivación de *E.coli*, *J* = 80 mA/cm², efluente secundario EDAR de Vuelta Ostrera

[Cl ⁻] ₀ (mg/L)	<i>E.coli</i> ₀ (ufc/100 mL)	<i>E.coli</i> _{15min} (ufc/100 mL)	% Inactivación a t = 1 h.
60	445000	10800	> 99,5
60	520000	5600	
100	405000	2250	
100	300000	470	
300	160000	76	
300	130000	55	
600	175000	16	
600	90000	7	
600	120000	3	
1000	235000	7	

Asimismo, se estudió la influencia de la concentración inicial de cloruro (tabla 4), anión mayoritario en el efluente de la EDAR cuya concentración presenta importantes fluctuaciones, y actúa como precursor de oxidantes como el Cl₂ y el HOCl. Además de las altas eficacias de eliminación observadas, a medida que aumenta la concentración de cloruro aumenta la velocidad de eliminación de *E.coli*.

Por tanto, la oxidación electroquímica con electrodos de diamante conductor de la electricidad se muestra

como un tecnología robusta y prometedora para la desinfección de aguas depuradas, así como para la eliminación de contaminantes persistentes, aunque es una tecnología excesivamente cara si se pretende bajar hasta niveles de ppb.

Unas características destacables de estos procesos son su simplicidad, robustez y su escasa necesidad de reactivos. Las instalaciones a utilizar no requieren obra civil específica, que pueden ubicarse en el interior de naves industriales y que son fácilmente automatizables (ya que la velocidad de los procesos se puede controlar por medio de la regulación de una simple fuente de alimentación o rectificador de corriente continua) y muy robustas por lo que se requiere poco personal para su operación. Los requerimientos de espacio son bajos e inferiores a 2 m³/m² de electrodos. Sin embargo, lo que es un punto a favor de la tecnología implica, a su vez, uno de sus mayores inconvenientes: su uso puede verse favorecido o desaconsejado por el precio de la electricidad. Estudios recientes aplicados fundamentalmente a efluentes industriales (Cañizares y col., 2009) demuestran que los costes de esta tecnología compiten satisfactoriamente con los de tecnologías equivalentes. En este contexto, los costes energéticos requeridos por estas tecnologías en el tratamiento de regeneración de aguas depuradas deben ser netamente inferiores a los obtenidos cuando se usan en las aplicaciones para las que han sido desarrolladas, por cuando el coste de de la tecnología electroquímica suele ser proporcional a la concentración de contaminante a eliminar, y en estas aplicaciones se está incluso órdenes de magnitud por debajo del intervalo de concentraciones para las que se han desarrollado.

En lo que respecta a la electrolisis, el equipamiento principal consiste en una celda electroquímica cuyo coste puede ser evaluado aproximadamente por la expresión de Williams (ec. 5).

$$(5) \quad \text{Precio}(k\text{€})=20 \cdot A^{0,78}$$

El requerimiento de carga de los procesos de electrolisis para el agua urbana está alrededor de 1 kWh m⁻³ y la densidad de corriente de operación típica es de 300 A m⁻². Dividiendo ambas magnitudes se obtiene

que el área de dimensionamiento típica sería de $3,33 \text{ m}^2 / (\text{m}^3/\text{h de agua tratada})$. A partir de la misma se puede calcular el precio del reactor. Asumiendo un valor medio del método de estimación factorial, la inversión media se calcularía multiplicando por un factor de 4,18. El principal coste de este proceso es el eléctrico. Asumiendo un requerimiento para desinfección de 1 kAh dm^{-3} y unos potenciales de celda de 5V, el consumo energético de esta tecnología será del orden de 5 kWh m^{-3} .

4. Nomenclatura

Q Carga eléctrica aplicada (Ah/dm^3)

5. ABREVIATURAS

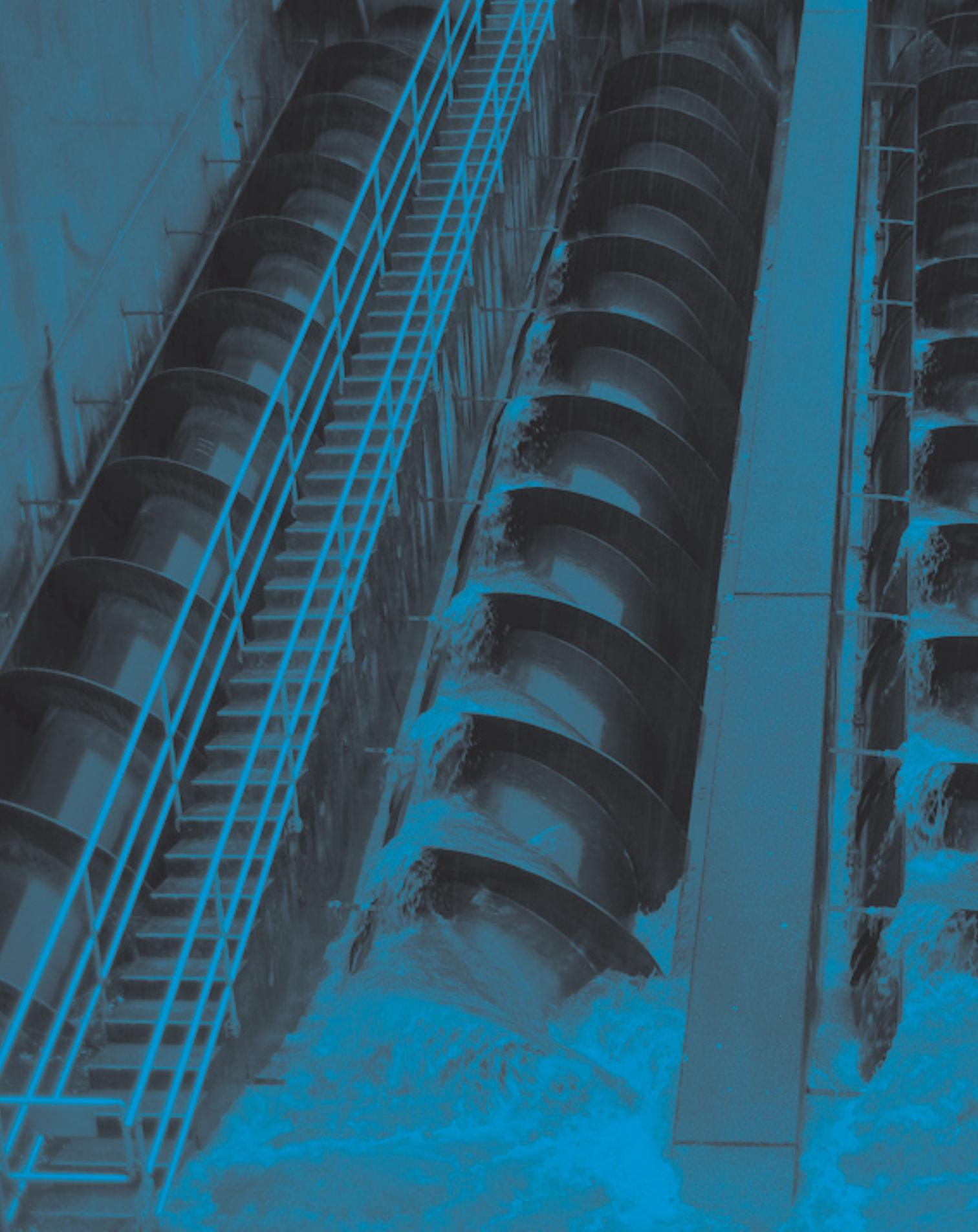
EDAR Estación Depuradora de Aguas Residuales
DQO Demanda Química de Oxígeno
COT Carbono Orgánico Total
DDB Diamante Dopado con Boro

6. Bibliografía

- Bergmann M.E.H., Koparal S., 2005. The formation of chlorine dioxide in the electrochemical treatment of drinking water for disinfection, *Electrochimica Acta*, 50, 5218-5228.
- Bergmann M.E.H., Rollin J., 2007. Product and by-product formation in laboratory studies on disinfection electrolysis of water using boron-doped diamond anodes, *Catalysis Today*, 124(3-4), 198-203.
- Bergmann M.E.H., Rollin J., Iourtchouk T., 2009. The occurrence of perchlorate during drinking water electrolysis using BDD anodes, *Electrochimica Acta*, 54 (7), 2102-2107.
- Brillas E., Sirés I., Arias C., Cabot P.L., Centellas F., Rodríguez R.M., Garrido J.A., 2005. Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode, *Chemosphere*, 58(4), 399-406.
- Cañizares P., Carmona M., Lobato J., Martínez F., Rodrigo M.A., 2005. Electrodeposition of Aluminium Electrodes in Electrocoagulation Processes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44, 4178-4185.
- Cañizares P., Sáez C., Lobato J., Rodrigo M.A., 2006. Detoxification of synthetic industrial wastewaters using electrochemical oxidation with boron-doped diamond anodes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81, 352-358.
- Cañizares P., Martínez F., Lobato J., Rodrigo M.A., 2007. Break-up of oil-in-water emulsions by electrochemical techniques, *Journal of Hazardous Materials*, 145, 233-240.
- Cañizares P., Martínez F., Jiménez C., Lobato J., Rodrigo M.A., 2007. Coagulation and Electrocoagulation of wastes polluted with colloids. *Separation Science & Technology*, 42, 2157-2175.
- Cañizares P., Sáez C., Martínez F., Rodrigo M.A., 2008. The Role of the characteristics of p-Si BDD anodes on the efficiency of wastewater electro-oxidation processes, *Electrochemical and Solid State Letters*, 11, E15-E19.
- Cañizares P., Martínez F., Jiménez C., Sáez C., Rodrigo M.A., 2008. Coagulation and electrocoagulation of oil in water emulsions. *Journal of Hazardous Materials*, 151, 44-51.
- Cañizares P., Jiménez C., Martínez F., Rodrigo M.A., Sáez C., 2009. The pH as a key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 158-164.
- Cañizares P., Sáez C., Sánchez-Carretero A., Rodrigo M.A., 2009. Synthesis of novel oxidants by electrochemical technology, *Journal of Applied Electrochemistry*, DOI 10.1007/s10800-009-9792-7.
- Cañizares P., Martínez F., Jiménez C., Sáez C., Rodrigo M.A., 2009. Technical and economic comparison of conventional and electrochemical coagulation processes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84, 702-710.
- Cañizares P., Paz R., Sáez C., Rodrigo M.A., 2009. Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters. A Comparison with Ozonation and Fenton Oxidation Processes. *Journal of Environmental Management*, 90, 410-42.
- Carlesi-Jara C., Fino D., Specchia V., Saracco G., Spinelli P., 2007. Electrochemical removal of antibiotics from wastewaters, *Applied Catalysis B: Environmental*, 70 (1-4), 479-487.

- Chen G., 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Separation & Purification Technology*, 38, 11-41.
- Chen G., Chen X., Yue P.L., 2000a. Electrocoagulation and Electroflotation of Restaurant Wastewater, *Journal of Environmental Engineering* Sept, 858-863.
- Chen G., Chen X., Yue P.L., 2000b. Separation of Pollutants from Restaurant Wastewaters. *Separation & Purification Technology*, 19, 65-76.
- Ciriaco L., Anjo, C., Correia J., Pacheco M.J., Lopes A., 2009. Electrochemical degradation of Ibuprofen on Ti/Pt/PbO₂ and Si/BDD electrodes, *Electrochimica Acta*, 54 (5), 1464-1472.
- Coeuret F., 1995. La Ingeniería Electroquímica, *Ingeniería Química*, 315, 105-111.
- De Lucas A., Cañizares P., Rodrigo M.A., García-Gómez, J., 2002. "Electrochemical treatment of aqueous phenol wastes: a preliminary economical outlook". En Waste Management 2002. WIT press: Southampton.
- Delaedt Y., Daneels A., Declerck P., Behets J., Ryckboer J., Peters E., Ollevier F., 2008. The impact of electrochemical disinfection on *Escherichia coli* and *Legionella pneumophila* in tap water, *Microbiological Research*, 163(2), 192-199.
- Den W., Huang C.P., 2005. Electrocoagulation for removal of silica nano-particles from chemical-mechanical-planarization wastewater, *Colloids Surface A*, 254, 81-89.
- Den W., Huang C.P., Ke H.C., 2006. Mechanistic study on the continuous flow electrocoagulation of silica nanoparticles from polishing wastewater, *Industrial and Engineering Chemical Research*, 45, 3644-3651.
- Dialynas E., Mantzavinos D., Diamadopoulos E., 2008. Advanced treatment of the reverse osmosis concentrate produced during reclamation of municipal wastewater, *Water Research*, 42(18), 4603-4608.
- Drouichea N., Ghaffourb N., Lounicic H., Mameri M., 2007. Electrocoagulation of chemical mechanical polishing wastewater, *Desalination*, 214 (1-3), 31-37.
- Emamjomeh M.M., Sivakumar M., 2009. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes, *Journal of Environmental Management*, 90, 1663-1679.
- Feng Ch., Suzuki K., Zhao Sh., Sugiura N., Shimada S., Maekawa T., 2004. Water disinfection by electrochemical treatment, *Bioresource Technology*, 94 (1), 21-25.
- Feng J., Houk L.L., Johnson D.C., Lowery S.N., Carey J.J., 1995. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions: the electrochemical incineration of benzoquinone, *Journal of Electrochemical Society*, 142, 3626-3632.
- Guinea E., Centellas F., Brillas E., Cañizares P., Sáez C., Rodrigo M.A., 2009. Electrocatalytic properties of diamond in the oxidation of a persistent pollutant. A case studied. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89, 645-650.
- Hosny A.Y., 1992. Separation of oil from oil/water emulsions using an electroflotation cell with insoluble electrodes, *Filtration & Separation*, 29, 419-423.
- Hosny A.Y., 1996. Separating oil from oil-water emulsions by electroflotation technique. *Separations Technology*, 6, 9-17.
- Hu C.Y., Lo S.L., Kuan W.H., 2005. of the molar ratio of hydroxide and fluoride to Al(III) on fluoride removal by coagulation and electrocoagulation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 283, 472-476.
- Inan H., Dimoglo A., Simsek H., Karpuzcu M., 2004. Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation. *Separation & Purification Technology*, 36, 23-31.
- Jeong J., Kim Ch., Yoon J., 2009. The effect of electrode material on the generation of oxidants and microbial inactivation in the electrochemical disinfection processes. *Water Research*, 43(4), 895-901.
- Jiang J.Q., Graham N., André C.A., Kelsall G.H., Brandon N., 2002. Laboratory study of electro-coagulation-flotation for water treatment, *Water Research*, 36, 4064-4078.
- Jiang J.Q., Wang S., Panagouloupoulos A., 2006. The exploration of potassium ferrate(VI) as a disinfectant/coagulant in water and wastewater treatment, *Chemosphere*, 63(2), 212-219.
- Jiang J.Q., Wang S., Panagouloupoulos A., 2007. The role of potassium ferrate(VI) in the inactivation of *Escherichia coli* and in the reduction of COD for water remediation, *Desalination*, 210, 266-273.
- Karpuzcu M., Dimoglo A., Akbulut H.Y., 2002. Agro-industrial wastewater purification by means of electro-floto-coagulation. *Water Science Technology*, 45, 233-240.

- Kerwick M.I., Reddy S.M., Chamberlain A.H.L., Holt D.M., 2005. Electrochemical disinfection, an environmentally acceptable method of drinking water disinfection, *Electrochimica Acta*, 50(25-26), 5270-5277.
- Koby M., Delipinar S., 2008. Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3), 1133-1140.
- Marselli B., García-Gómez J., Michaud P.A., Rodrigo M.A., Comninellis Ch., 2003. Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes, *Journal of Electrochemical Society*, 150(3), D79-D83.
- Merzouk B., Gourich B., Sekki A., Madani K., Chibane M., 2009. Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation-electrofloation technique: A case study, *Journal of Hazardous Materials*, 164 (1), 215-222.
- Nasr B., Abdellatif G., Cañizares P., Sáez C., Lobato, J., Rodrigo M.A., 2005. Electrochemical oxidation of hydroquinone, resorcinol and catechol on boron-doped diamond anodes, *Environmental Science & Technology*, 39, 7234-7239.
- Ochoa J.R., 1995. Técnicas electroquímicas para el tratamiento de efluentes industriales, *Ingeniería Química*, 312, 125-131.
- Ogutveren U.B., Koparal S., 1997. Electrocoagulation for oil-water emulsion treatment, *Journal Environmental Science Health A*, 32, 2507-2520.
- Papouchado L., Sandford R.W., Petrie G., Adams R.N., 1975. Anodic Oxidation Pathways of Phenolic Compounds, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 65, 275-284.
- Patermarakis G., Fountoukidis E., 1990. Disinfection of water by electrochemical treatment. *Water Research*, 24(12), 1491-1499.
- Pérez G., Fernández-Alba, A. R.; Urriaga A. M.; Ortiz I.: 2010a, Electro-oxidation of reverse osmosis concentrates generated in tertiary water treatment, *Water Research*, 44, 2763-2772.
- Pérez, G., Urriaga, A.M., Ortiz, I., 2010b. Electrochemical disinfection of secondary wastewater treatment plant (WWTP) effluent. *Water Science and Technology*, 62 (4), 892-897.
- Polcaro A.M., Vacca A., Mascia M., Palmas S., 2005. Oxidation at boron doped diamond electrodes: an effective method to mineralise triazines, *Electrochimica Acta*, 50(9), 1841-1847.
- Pouet M.F., Grasmick A., 1995. Urban wastewater treatment by electrocoagulation and flotation. *Water Science and Technology*, 31(3-4), 275-283.
- Rajeshwar K., Ibáñez J., 1997. "Environmental Electrochemistry. Fundamentals and Applications in Pollution Abatement". Ed. Academic Press, London.
- Rodrigo M.A., Cañizares P., Buitrón C., Sáez C., 2010. Electrochemical technology for the regeneration of urban wastewaters, *Electrochimica Acta*, 55, 8160-8164.
- Sáez C., Panizza M., Rodrigo M.A., Cerisola G., 2007. Electrochemical incineration of dyes using boron doped diamond anode, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 82, 575-581.
- Savall A., 1995. Electrochemical treatment of industrial organic effluents, *CHIMIA International Journal for Chemistry*, 49, 23-27.
- Shin S.H., Kim D.S., 2001. Studies on the Interfacial Characterization of O/W Emulsion for the Optimization of Its Treatment, *Environmental Science & Technology* 35, 3040-3047.
- Trinidad P., Walsh F., 1995. Nuevas oportunidades para la Ingeniería Electroquímica, *Ingeniería Química*, 316, 145-150.
- Tröster I., Fryda M., Herrmann D., Schäfer L., Häenni W., Perret A., Blaschke M., Kraft A., Stadelmann M., 2002. Electrochemical advanced oxidation process for water treatment using DiaChem® electrodes. *Diamond and Related Materials*, 11 (3-6), 640-645.
- Uğurlu M., Gürses A., Doğar C., Yalçın M., 2008. The removal of lignin and phenol from paper mill effluents by electrocoagulation, *Journal of Environmental Management* 87, 420-428.
- Weiss E., Groenen-Serrano K., Savall A., 2006. Electrochemical degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate on boron doped diamond and lead dioxide anodes, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 9, 249-256.



tecnologías
de **tratamiento**
de **aguas** para su
reutilización
Programa Consolider Tragua

Capítulo **5**
Oxidación
húmeda

Oxidación húmeda

S. Rodríguez y A. Santos

Departamento de Ingeniería Química, Universidad Complutense de Madrid,
Avenida Complutense s/n, Facultad de Ciencias Químicas, 28040, Madrid

1. Introducción

La aparición en las aguas de compuestos orgánicos poco biodegradables y refractarios a la oxidación biológica causa serios problemas en las aguas y en los sistemas de tratamiento de las mismas. Dependiendo de su tipo y concentración, un tratamiento biológico convencional puede no ser efectivo para la eliminación de estos contaminantes y se precisa por tanto del empleo de técnicas avanzadas de depuración.

Existen distintas tecnologías disponibles, basadas en procesos físicos, químicos o biológicos. La elección de una u otra depende del caudal de agua residual a tratar así como de su demanda química de oxígeno como se muestra en la figura 1.

En la figura 1 se muestran los intervalos de aplicación de los diferentes métodos de tratamientos de aguas

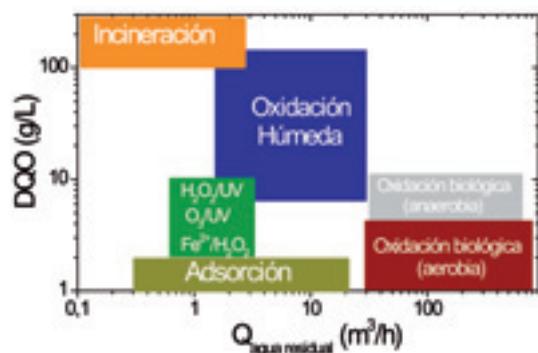


Figura 1. Intervalos de aplicación de diferentes procesos de tratamiento de aguas residuales con compuestos orgánicos (Fuente: Bertrans Ltd).

residuales con compuestos orgánicos (Andreozzi R. y col.,1999).

La elección del tipo de tratamiento depende de la naturaleza, concentración y caudal de los contaminantes. Debe ser un proceso medioambientalmente aceptable y con un coste razonable.

Pueden distinguirse dos tipos de métodos: los no destructivos como son la adsorción o la extracción con disolventes, y los destructivos, donde los contaminantes son transformados por oxidación, ya sea biológica o química.

La adsorción sobre carbón activo o resinas de tipo polimérico se desarrolla en condiciones suaves de

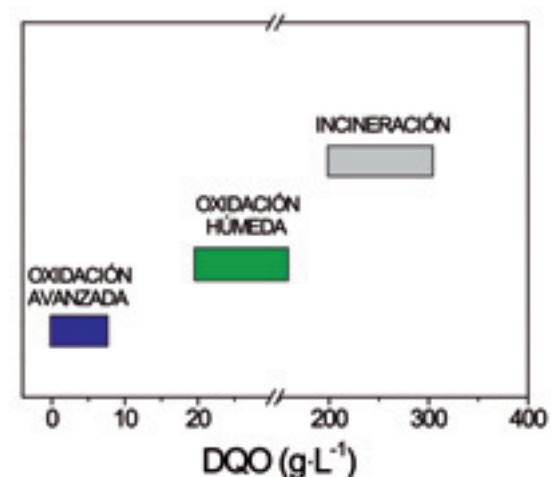


Figura 2. Tecnología de tratamiento de agua de acuerdo a los contenidos de DQO (adaptado de Andreozzi R. y col.,1999).

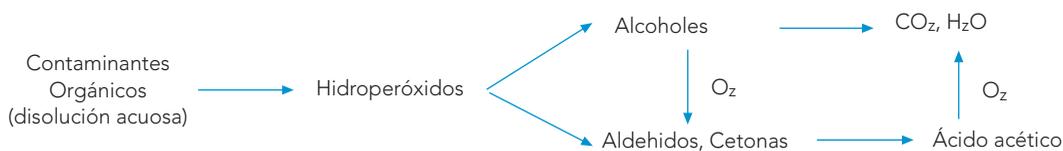


Figura 3. Esquema de reacción simplificado correspondiente a la oxidación húmeda.

temperatura y de presión, y presenta la capacidad de fijar en su superficie gran variedad de compuestos orgánicos. Se emplea en general en corrientes de baja concentración de contaminantes (con DQO inferior a 2 g L^{-1}) ya que para la economía del proceso es necesaria la regeneración y reutilización del adsorbente.

La incineración es una técnica convencional de tratamiento de lodos. Se emplea sólo cuando la concentración de contaminantes es suficientemente elevada (con DQO superior a 100 g L^{-1}). Implica altos costes de inversión y operación, ya que requiere temperaturas superiores a 800°C . En estas condiciones de operación existe el riesgo de emisiones de CO , NO_x , dibenzodioxinas y dibenzofuranos policlorados.

Los métodos de oxidación química de compuestos orgánicos no biodegradables en fase acuosa se clasifican en dos grandes grupos dependiendo del oxidante empleado: procesos de oxidación avanzada (si el oxidante es el radical hidroxilo) y procesos que utilizan el oxígeno disuelto (oxidación húmeda y oxidación supercrítica).

Las técnicas de oxidación persiguen la mineralización del contaminante, es decir, su conversión en CO_2 y agua. La completa mineralización de la carga orgánica inicial puede resultar difícil y no viable económicamente puesto que los intermedios finales de la oxidación suelen ser compuestos más refractarios a la oxidación química (ácidos de cadena corta) (Pujol y col. 1980, Imamura y col. 1988), que por el contrario se degradan fácilmente mediante la oxidación biológica. En la figura 3 se muestra un esquema de reacción simplificado.

La oxidación húmeda se puede definir como la oxidación de sustancias orgánicas e inorgánicas en disolución o suspensión acuosa por oxígeno o aire a eleva-

das temperaturas ($125\text{-}300^\circ\text{C}$) y presiones ($5\text{-}200 \text{ bar}$) (Zimmermann y col. 1960, Himmelblau y col. 1960). La elección del oxígeno molecular como agente oxidante es debido a su bajo coste y a que es el oxidante más limpio desde todos los puntos de vista medioambientales.

Las condiciones de operación habituales en la oxidación húmeda son de 180°C y 2 MPa a 315°C y 15 MPa (Day y col. 1973, Debellefontaine y col. 1996, Foussard y col. 1980). Los tiempos de residencia van de 15 a 120 minutos, y la conversión en la demanda química de oxígeno (DQO) está entre el 75-90% (Luck, 99). Se trata de un tratamiento adecuado para corrientes residuales demasiado diluidas para su incineración y demasiado concentradas para un tratamiento biológico de las mismas (DQO entre 10 y 100 g/L) (Chou y col. 1981).

La materia orgánica de mayor peso molecular es transformada en compuestos orgánicos de cadena más corta y mayor grado de oxidación y finalmente se convierten en CO_2 y H_2O , sin emisiones de NO_x , SO_2 , HCl , dioxinas, furanos, cenizas volantes, etc. No suele alcanzarse una completa mineralización, ya que los últimos intermedios de oxidación, compuestos oxigenados de cadena corta, son refractarios a la oxidación química, aunque son fácilmente biodegradables.

La Oxidación Húmeda (WAO) fue patentada en Suecia en 1911 y fue empleada con éxito en la fabricación de vainillina a partir de los residuos lignocelulósicos de las lejías negras durante los años 1930-1940. En los años 50 la WAO se empleaba en la eliminación del residuo acuoso (lejías negras) de la fabricación de pasta de papel en el proceso Kraft.

Posteriormente, fue empleado por Zimmermann (Zimmermann 1954) en el acondicionamiento de lodos de

Tabla 1. **Procesos y Reactores Patentados en WAO no Catalítica**

Proceso	Reactor	T (°C)	P (atm)	t _R (min)
Zimpro	Columna de burbujeo	150-315	10-207	60-90
Wetox	Batería de tanques	207-247	40	30-60
Vertech	Reactor de tubos concéntricos con intercambiador de calor integrado	277	85-110	60
Kenox	Reactor de tubos concéntricos con sonda ultrasonido	200-240	47	40
Oxyjet	Reactor tubular con inyector de chorro	140-180		2,5

 Tabla 2. **Procesos y Reactores Patentados en CWO**

Proceso	Reactor	T (°C)	P (atm)	t _R (min)	Catalizador
WPO	Tanque agitado	100	5	60	Sales metálicas
Loprox	Columna burbujeo	140-200	5-20	1-3 h	Iones Fe ²⁺
IT Enviroscience	Tanque agitado	165-275	12-70	30-120	Iones Br ⁻ , NO ₃ ²⁻ , Mg ²⁺
Ciba-Geigy	Columna burbujeo	300	200	180	Sal de cobre
NS-LC	Columna con catalizador en suspensión	160-270	9-80	1 h	Pellets Ru/CeO ₂
Osaka Gas	Lecho fijo	250	70	24	Mezcla de óxidos

EDAR. Se construyeron 200 plantas en las décadas 1960-1970. La compañía ZIMPRO construyó un gran número de plantas de tratamiento de lodos procedentes de aguas residuales urbanas. Desde la década de los 80 hasta la actualidad, la WAO se ha empleado en el tratamiento de aguas de lavado con sosa (caústicos) de diversas fracciones petrolíferas o de corrientes de refinería, en aguas de industrias farmacéuticas (antibióticos, producción vitaminas, analgésicos), aguas de producción de pesticidas y herbicidas, aguas de producción de colorantes y/o compuestos nitrogenados (nitrotoluenos, etc), aguas de la fabricación de plásticos y fibras, aguas residuales de la industria de pulpa y papel, aguas de tintado, etc.

En la figura 4 se muestran los principales usos de la WAO no catalítica. Existen alrededor de 90 plantas que utilizan esta técnica (Antonini y col. 1995), la mayoría para tratar corrientes residuales de industrias químicas, petroquímicas y farmacéuticas y lodos residuales de plantas de tratamiento (Luck, 1999). Estas plantas no tienen por objetivo la completa oxidación de los contaminantes sino una oxidación parcial en compues-

tos de bajo peso molecular que pueden ser tratados más adelante por proceso biológico convencional.

Existen diversos procesos industriales que emplean la WAO sin ningún tipo de catalizador. Los equipos empleados incluyen reactores tubulares, baterías de tanques y columnas de burbujeo y operan a presiones de hasta 200 bares y temperaturas de hasta 300°C. En la tabla 1 se recogen algunos representativos.

El empleo de catalizadores en la oxidación húmeda logra mejorar las conversiones de los compuestos orgánicos y la biodegradabilidad del efluente, reducir la temperatura y la presión, y/o los tiempos de residencia dentro del reactor, y, por tanto, disminuir los costes de inversión y operación. En la tabla 2 se resumen los procesos patentados que emplean catalizador. Como se observa, la mayoría emplean sales metálicas en forma soluble.

El empleo de catalizadores heterogéneos permitiría por una parte eliminar la etapa de recuperación de los mismos y por otra su reutilización. Un catalizador ade-

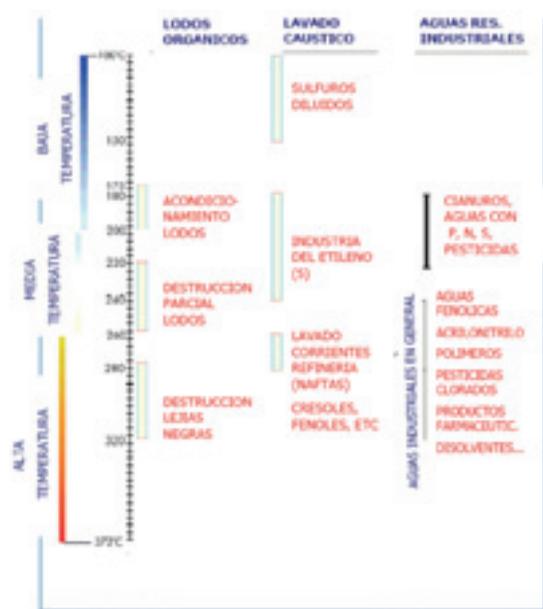


Figura 4. Principales usos de la WAO no catalítica. (adaptado de Parsons, 2004)

cuando debe proporcionar una elevada velocidad de reacción, no ser selectivo (dado que el objetivo es la mineralización completa) y además ser estable física y químicamente, presentando una alta resistencia mecánica y manteniendo una elevada actividad durante un largo periodo de tiempo.

La primera patente de CWO fue desarrollada por DuPont en 1950 y estaba basada en un catalizador de óxidos de Mn-Zn-Cr para el tratamiento de aguas residuales industriales de naturaleza orgánica en el rango de temperaturas de 120 a 200°C.

Debido a los diferentes problemas que presentan los catalizadores heterogéneos (especialmente lixiviación de los metales de transición y/o desactivación por formación de coque sobre metales nobles) son pocos los procesos patentados que los emplean actualmente. El NS-LC con catalizador monolítico de Pt-Pd/TiO₂-ZrO₂, opera a 220°C de temperatura y 4MPa de presión. El Osaka Gas CWO está basado en una mezcla de metales preciosos soportados en TiO₂ o en TiO₂-ZrO₂ en forma de monolitos o esferas (250 °C, 6,86 MPa, pH de 10,5, 5870 mg/L).

Tabla 3. Catalizadores empleados en CWO

Tipo de Catálisis	Fase Activa	
Homogénea	Sales de Fe ²⁺ , Cu ²⁺	
	Fase activa	Soporte
Heterogénea	Metales Nobles (Ru, Pd, Pt)	Al ₂ O ₃ , CeO ₂ , TiO ₂
	Oxidos Metálicos (CuO>CoO >Cr ₂ O ₃ >NiO >MnO ₂ >Fe ₂ O ₃)	Al ₂ O ₃ , CeO ₂ , Cemento, Másicos: óxidos mixtos (Cu-Zn-Cr-Ni)
	Fe	Carbón Activo
	—	Carbón Activo

Además de los procesos patentados de la tabla 2 existe una actividad investigadora muy importante en la preparación, uso y evaluación de catalizadores heterogéneos en la Oxidación Húmeda. El empleo de un catalizador apropiado permitirá alcanzar mayores grados de mineralización de los contaminantes respecto a la oxidación no catalítica, reduciéndose el número de intermedios oxigenados de bajo peso molecular resistentes a dicha oxidación, lo que facilitará el posterior proceso biológico del efluente. En bibliografía se han empleado catalizadores homogéneos y catalizadores heterogéneos. Los principales se resumen en la tabla 3.

Como se puede observar en la tabla 3 los catalizadores homogéneos más empleados son los catalizadores de sales de cobre y de hierro (metales de transición), generalmente en forma de sulfatos y nitratos. Este tipo de catalizadores suponen una alternativa a la insolubilidad de los catalizadores de metales nobles, pero tiene como principal desventaja frente a los heterogéneos el hecho de requerir una etapa adicional de recuperación (mediante precipitación) y recirculación del catalizador, antes de llevar el efluente del reactor a un tratamiento biológico, lo que implica un encarecimiento del proceso.

Respecto a la catálisis heterogénea, como puede verse en la tabla 3, existen tres grandes grupos de catalizadores utilizados:

1. Metales Nobles soportados

La fase activa de estos catalizadores se basa en metales nobles como Pt, Pd, Ru, Rh. Los catalizadores basados en metales nobles parecen ser más activos que los óxidos metálicos de transición, pero su uso está limitado por envenenamiento principalmente de depósitos carbonosos, que causan su rápida desactivación (Matzavinos y col., 1997; Hamoudi y col., 1998).

2. Óxidos Metálicos

La fase activa de estos catalizadores se compone de óxidos de metales de transición, como CuO, ZnO, NiO, MnO₂, CoO, Fe₂O₃, BiO, etc., sobre distintos soportes, siendo los más empleados Al₂O₃ y CeO₂. Dentro de los óxidos metálicos las mezclas de varios presentan frecuentemente mayor actividad que los mismos óxidos por separado. Una de las causas de desactivación más importantes de los catalizadores basados en óxidos metálicos es la pérdida de su fase activa por lixiviación por exposición del catalizador a aguas ácidas calientes. Las condiciones ácidas son difíciles de evitar, ya que los intermedios finales de oxidación, independientemente del contaminante orgánico original, son ácidos de cadena corta, como oxálico, acético o fórmico. La formación de intermedios de oxidación que formen complejos con los metales del catalizador también favorece la lixiviación de los mismos. Los metales lixiviados del catalizador, detectados en el efluente del reactor de oxidación catalítica, dependen del catalizador utilizado, habiéndose descrito pérdidas de los siguientes metales: cobre, zinc, níquel y manganeso (Pintar y Levec, 1994; Mantzavinos y col., 1996 y 1997; Santos y col., 2001; Neri y col., 2002).

3. Carbón Activo

Para evitar los problemas de desactivación y lixiviación de los diferentes catalizadores, en los últimos años se han comenzado a utilizar soportes catalíticos que tengan actividad sin impregnación de metales, como es el caso del carbón activo (Fortuny y col., 1998; Stüber y col., 2001; Santos y col., 2005a;

Suárez-Ojeda y col., 2005). El carbón activo presenta en su superficie grupos con oxígeno responsables de que el carbón pueda actuar como catalizador por sí mismo sin impregnación de metales. El principal problema frente a los otros catalizadores heterogéneos son las pérdidas de carbón debido a la combustión. Por ello, es necesario controlar la temperatura y la presión del proceso para evitar este efecto. Como ventajas puede indicarse su bajo coste, alta eficacia en la oxidación, la menor concentración de intermedios tóxicos generados y su capacidad de empleo en medios ácidos y alcalinos (Santos y col. 2005b). El carbón activo ha sido empleado recientemente en la oxidación de diferentes contaminantes orgánicos (Santos y col., 2005a, Santos y col., 2005b; Suárez-Ojeda y col., 2005).

2. Equipos y procedimiento: condiciones de operación

2.1. Equipos y procedimiento

De lo dicho anteriormente, se deduce que las condiciones de salida de una depuradora (DQO muy bajas y Caudales altos) no son las más adecuadas, desde el punto de vista de viabilidad económica, para la aplicación de la oxidación húmeda catalítica como tratamiento de regeneración. Aún así, y sólo desde el punto de vista del estudio de la eficacia del tratamiento, se ha llevado a cabo un tratamiento de efluentes de depuradora por oxidación húmeda catalítica, empleando un catalizador de carbón activo granular sin impregnación de metales. Este tipo de catalizadores resultan baratos y han demostrado ser activos y estables durante tratamientos prolongados de aguas contaminadas con compuestos aromáticos (Santos y col., 2005).

Los experimentos de Oxidación Húmeda Catalítica se han realizado empleando un Carbón Activo suministrado por la empresa comercial Chemviron Carbon. Se encuentra en forma granular, tamizado para obtener un diámetro de partículas comprendido entre 0,8 y 1 mm con una densidad de partícula de 1g/cm³. Sus principales propiedades físicas se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Propiedades físicas del carbón activo empleado en la oxidación húmeda catalítica

Área BET (m ² /g)	Área Superficial (m ² /g) (cm ³ /g)	Volumen Total (cm ³ /g)	Volumen Microporos D<80Å	Volumen D>80Å	Volumen Mesoporos (cm ³ /g)	Volumen Macroporos
745	63	0,598	0,322	0,023	0,095	0,156

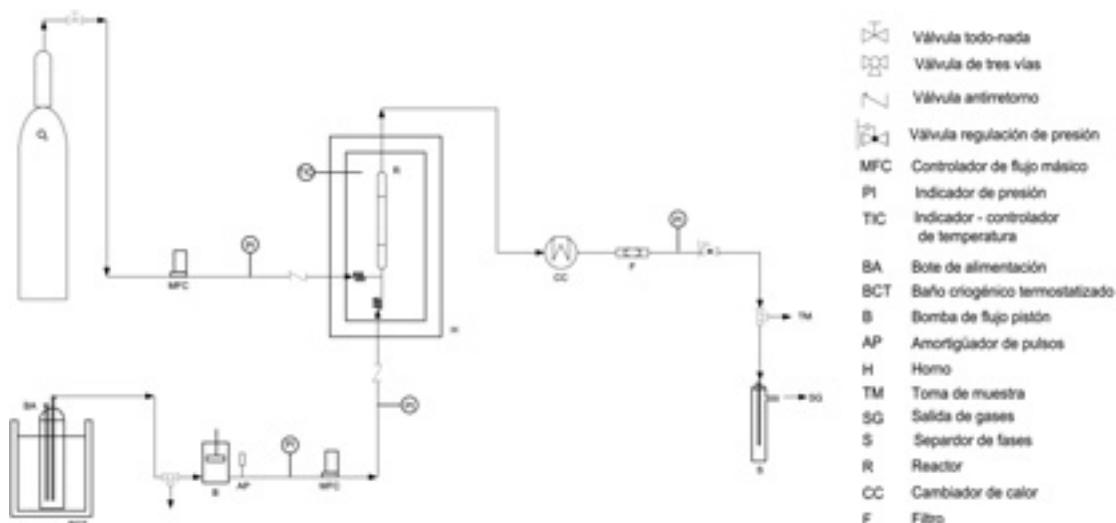


Figura 5. Esquema de la instalación experimental de laboratorio de lecho fijo trifásico para la CWO.

Los experimentos de oxidación húmeda catalítica se han realizado en continuo empleando un reactor de lecho fijo con flujo bifásico en sentido ascendente. La instalación ha sido diseñada en función de las condiciones de operación, por lo que toda ella está montada en acero inoxidable. En la figura 5 se puede ver un esquema detallado de la instalación. Como se puede apreciar existen tres zonas claramente diferenciadas, zona de alimentación, zona de reacción y zona de refrigeración y recogida de muestra.

Zona de alimentación

Dado que existen dos fases en la alimentación (agua residual y oxígeno gas) se requiere el montaje de dos instalaciones independientes para transportar por un lado la fase líquida y por otro la fase gaseosa, de modo que ambas fases confluyan a la entrada del

reactor en las condiciones de presión y temperaturas requeridas.

El reactivo líquido es impulsado mediante una bomba y el caudal es regulado mediante un controlador de flujo másico de líquidos colocado en la línea de descarga. Además se cuenta con un amortiguador de pulsos, de 75 mL de capacidad, en la línea de descarga, para evitar someter al controlador a grandes fluctuaciones de presión desde la bomba. Para poder mantener el fluido a la temperatura adecuada y evitar pérdidas de soluto por evaporación, el líquido está almacenado en un vaso de Pirex de 500 mL de capacidad, sumergido en un baño criogénico que mantiene la temperatura de la disolución en 10° C.

El reactivo gaseoso se encuentra almacenado en una botella a presión; éste circula gracias a la diferencia de presión existente entre el punto de almacenamiento y

la línea de descarga y su caudal es regulado con un medidor-controlador de flujo másico de gases. Las líneas cuentan con dos válvulas antirretorno colocadas antes de la entrada al reactor para evitar el reflujo de cualquiera de las dos corrientes. La presión en el sistema se ajusta mediante una válvula de despresurización colocada al final de la instalación. Para poder controlar las diferencias de presión en el sistema de un modo adecuado y observar posibles fugas o taponamientos se han colocado manómetros en las dos líneas de entrada y en la línea de salida.

Zona de reacción

Con el fin de lograr una temperatura homogénea a lo largo del lecho fijo, éste se ha situado en el interior de una estufa con circulación forzada de aire, con control PID de temperatura y con lectura digital. Las líneas portadoras de gas y líquido entran en la estufa y convergen antes de la entrada al reactor. Para asegurar que ambos reactivos se encuentran a la misma temperatura al entrar en contacto, ambas conducciones se disponen en forma de espiral, aumentando el recorrido de la tubería en el interior de la estufa. El reactor de lecho fijo empleado posee una longitud de 25 cm, un diámetro nominal de 3/8" (0,75 cm de diámetro interno) y está construido en acero inoxidable. El catalizador se dispone centrado en su interior mediante la sujeción de bolas de vidrio y malla metálica, para así evitar pérdidas de finos. En la figura 6 se puede ver su disposición en el interior del reactor.

Para evitar la vaporización de la fase acuosa, la presión en el reactor debe ser 3 ó 4 atm superior a la presión de saturación del agua a la temperatura de trabajo.

Zona de refrigeración y recogida de muestra.

Cuando el fluido sale de la estufa, se hace pasar por un intercambiador de calor de un solo paso, que lo enfría para poder ser manipulado, por el que circula agua a 5° C bombeada desde el baño criogénico, y se coloca, a continuación, un filtro en línea que retiene los posibles sólidos existentes. Finalmente se encuen-



Figura 6. Disposición del catalizador en el interior del lecho.

tra la válvula de despresurización que permite su salida a presión atmosférica.

En el punto final de la instalación se ha colocado una válvula de tres vías donde se efectúa la recogida de muestra para su análisis o, a su vez, conduce al fluido hacia un depósito de recolección de 500 mL en el que se separa la corriente gaseosa de la corriente líquida.

2.2. Métodos de análisis

Se ha llevado a cabo la determinación del Carbono Orgánico Total (TOC) y carbono Inorgánico. Se ha determinado la conductividad de las muestras, el Nitrógeno total y se han identificado algunos compuestos aromáticos por cromatografía de gases-masas.

Determinación del Carbono Orgánico Total

La determinación de carbono orgánico total se ha realizado empleando un equipo TOC-VCSH/TOC-VCSN de la empresa comercial Shimadzu. Este equipo permite la medida de carbono total (TC), carbono inorgánico (IC) y carbono orgánico total (TOC), por diferencia de las dos medidas anteriores, en disoluciones acuosas.

Durante la medida de carbono total, el equipo realiza una combustión catalítica de la muestra generando como productos de reacción CO_2 y H_2O . La reacción tiene lugar en el tubo de combustión a una temperatura de 685°C . Como catalizador se emplea platino sobre alúmina. Posteriormente, los gases de la combustión son transportados con aire comprimido, como gas portador, hasta un deshumidificador electrónico donde la corriente gaseosa es enfriada y deshidratada. A continuación, atraviesa un lavador con objeto de eliminar el cloro y otros halógenos y, finalmente, los productos de combustión llegan a la célula donde se mide la cantidad de dióxido de carbono generado mediante espectroscopía infrarroja no dispersiva. El área del pico espectroscópico es directamente proporcional a la cantidad de dióxido de carbono presente. Esta cantidad es directamente proporcional al carbono total (TC). El carbono orgánico total (TOC) se define como la diferencia entre la cantidad de carbono total y la cantidad de carbono inorgánico (IC).

Cromatografía gaseosa-espectroscopía de masas (GC/MS)

La técnica de cromatografía de gases-espectroscopía de masas se ha empleado para la identificación de contaminantes emergentes. Se ha usado un equipo Hewlett Packard (serie 6890 GC-MS) conectado a un

Tabla 5. Condiciones de operación de los experimentos de oxidación húmeda catalítica

Muestra	W/Q (g-min/mL)	P (bar)	T ($^\circ\text{C}$)
D1	0	-	-
D1-1	4.2	8	127
D1-2	8.4	16	160
D2	0	-	-
D2-1	2.1	8	127
D2-2	4.2	8	127
D2-3	8.4	16	160

detector MSD (serie 5973), y con inyector automático Hewlett Packard (serie 6890).

La columna empleada es del tipo HP-INNOWAK (Crosslinked PEG). Las dimensiones de la columna son 30 m por 0,25 mm por 0,25 mm (Ref. 1901 N-133). Como gas portador se emplea Helio, que se introduce a un caudal de 1,8 mL/min regulado por un controlador de caudal. La temperatura del horno se mantiene en 90°C durante un minuto. Transcurrido ese tiempo se aplica una rampa de temperatura de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzarse una temperatura de 190°C , que se mantiene durante tres minutos y, seguidamente, se eleva hasta 220°C a una velocidad de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ y se mantiene durante 30 minutos. El volumen de muestra es de 1 mL, con una relación de split de 40:1.

2.3. Condiciones de operación

Se ha llevado a cabo la oxidación húmeda catalítica de las aguas procedentes de una depuradora de agua de una zona industrial, con muestras tomadas en marzo de 2008 (muestras D1) y mayo de 2008 (muestras D2).

Se ha trabajado a dos temperaturas diferentes, 127 y 160°C . La relación masa de catalizador-caudal de líquido se ha modificado entre valores de 2.1 a 8.4 g-min/mL. Se trabajó a presiones comprendidas entre 8 y 16 bares.

En la tabla 5 se muestran las condiciones de operación de los experimentos de oxidación húmeda catalítica llevados a cabo.

Tabla 6. Resultados obtenidos tras la oxidación húmeda catalítica de las aguas procedentes de una depuradora de agua de una zona industrial

Muestra	W/Q (g.min/mL)	P bar	T °C	TC (mgC/L)	TOC mgC/L	IC mg C/L	K (mS/cm)	N TOTAL (mg/L)
D1	0	-	-	25.01	1.61	23.4	881	18.8
D1-1	4.2	8	127	16.77	0	19.25	874	16.72
D1-2	8.4	16	160	10.75	0	12.04	863	14.02
D2	0	-	-	62.53	30.85	31.68	1088	31.53
D2-1	2.1	8	127	30.05	0	32.35	1096	28.01
D2-2	4.2	8	127	21.58	0	18.62	1102	13.8
D2-3	8.4	16	160	19.96	0	20.92	925	13.96

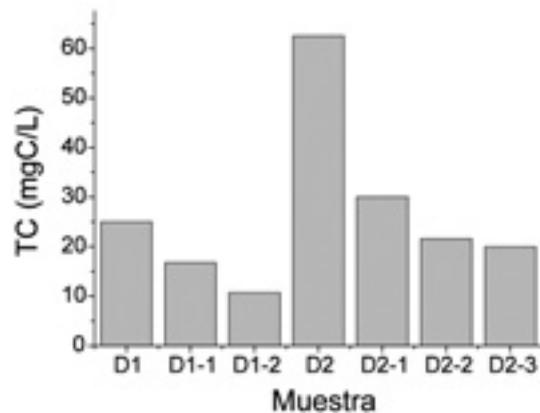


Figura 7. Carbono total (TC) de las muestras obtenidas de una depuradora de una zona industrial antes y después de tratamiento por CWO. D1 (marzo 08), D2 (Mayo 08).

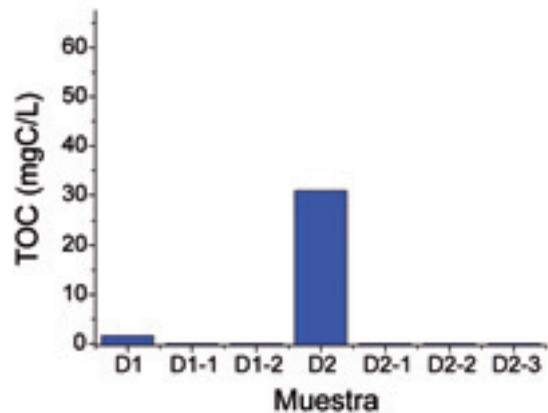


Figura 8. Carbono orgánico total (TOC) de las muestras obtenidas de una depuradora de una zona industrial antes y después de tratamiento por CWO. D1 (marzo 08), D2 (Mayo 08).

3. Resultados. (Aplicación en regeneración de aguas)

Los resultados obtenidos tras la oxidación húmeda catalítica de las aguas procedentes de una depuradora de agua de una zona industrial de las muestras tomadas en marzo de 2008 (muestras D1) y mayo de 2008 (muestras D2), así como los parámetros analizados, concretamente el contenido en carbono total (TC), en carbono orgánico (TOC), en carbono inorgánico (IC), la conductividad (K), el contenido en nitrógeno total (N) y la toxicidad, se muestran en la tabla 6.

El contenido en carbono total, carbono orgánico y carbono inorgánico de las diferentes muestras analizadas se muestra en las figuras 7, 8 y 9 respectivamente. Como

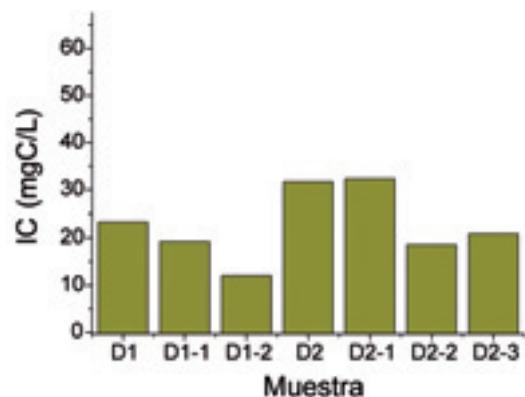


Figura 9. Carbono inorgánico (IC) de las muestras obtenidas de una depuradora de una zona industrial antes y después de tratamiento por CWO. D1 (marzo 08), D2 (Mayo 08).

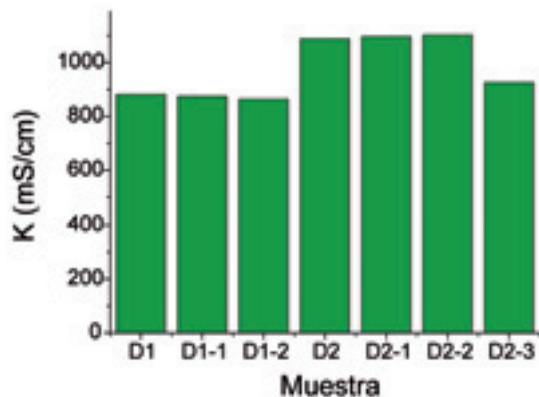


Figura 10. Conductividad (K) de las muestras obtenidas de una depuradora de una zona industrial antes y después de tratamiento por CWO. D1 (marzo 08), D2 (Mayo 08).

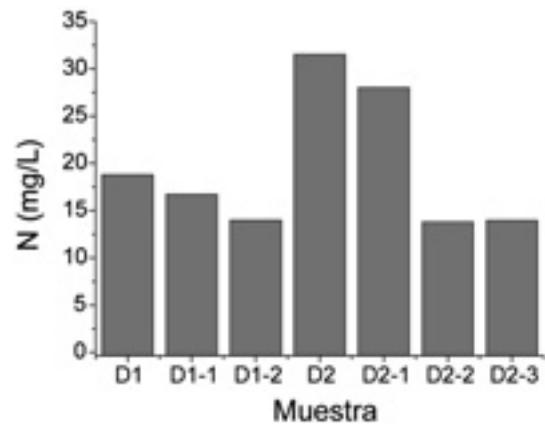


Figura 11. Nitrógeno total (N) de las muestras obtenidas de una depuradora de una zona industrial antes y después de tratamiento por CWO. D1 (marzo 08), D2 (Mayo 08).

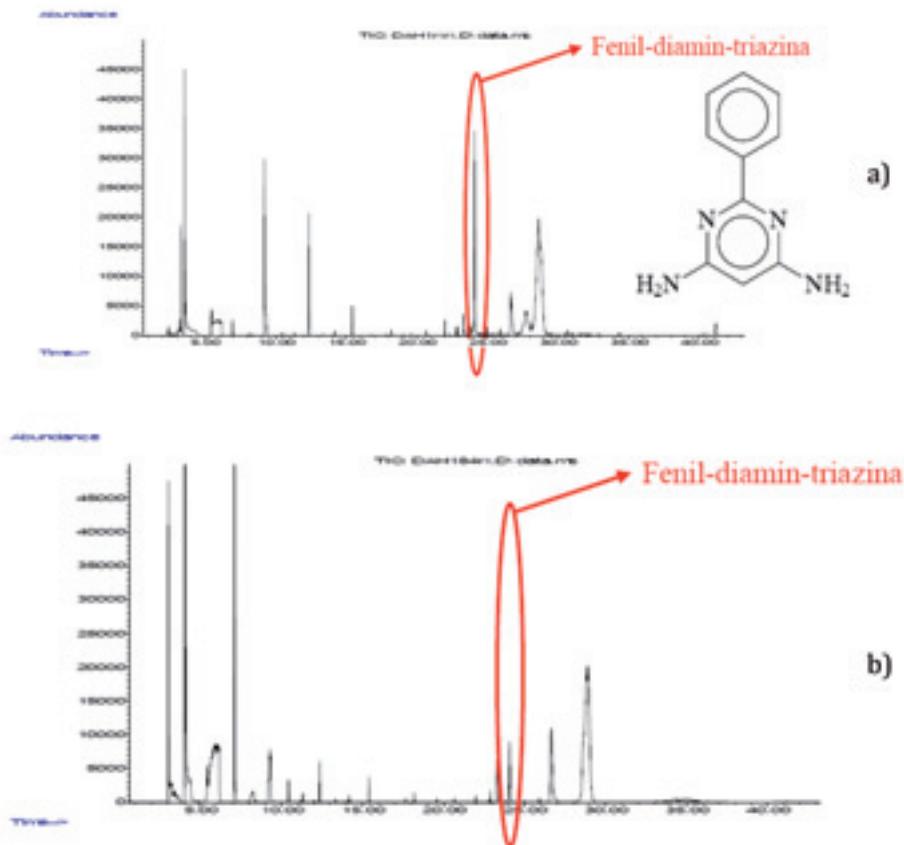


Figura 12. Ejemplo de cromatograma obtenido por GC/MS de la muestra D1 antes (a) y después (b) de su tratamiento por CWO.

puede observarse, la muestra D2 contiene más del doble de carbono total que la muestra D1, del que la mitad proviene de materia orgánica y la otra mitad de compuestos inorgánicos. Como puede apreciarse, la CWO llevada a cabo permite eliminar completamente el contenido en materia orgánica de la muestra D2 de partida, trabajando tanto a 8 como a 16 bares de presión, y tanto a 160°C como a 127°C. La reducción en contenido en carbono inorgánico alcanzada fue del 30%.

En lo referente a la muestra D1, al contrario que en la muestra D2, tan sólo un 6% del contenido en carbono total corresponde a materia orgánica. Tras el tratamiento por CWO, al igual que ocurría con la muestra D2, se eliminó el contenido en carbono orgánico. El carbono inorgánico se redujo a la mitad.

La conductividad, asociada a las sales disueltas en el agua de partida, se muestra en la figura 10. La conductividad del agua D2 es mayor que la correspondiente a la muestra D1. El tratamiento de oxidación húmeda catalítica no modifica significativamente este parámetro.

El contenido en nitrógeno total de las muestras obtenidas de una depuradora de una zona industrial antes y después de tratamiento por CWO se muestra en la figura 11. La CWO permite eliminar más del 20% del nitrógeno total presente en la muestra D1 y aproximadamente la mitad del contenido en la muestra D2. En las figuras 12 y 13 se muestra un ejemplo de cromatograma obtenido por GC/MS de las muestras D1 y D2, respectivamente, antes y des-

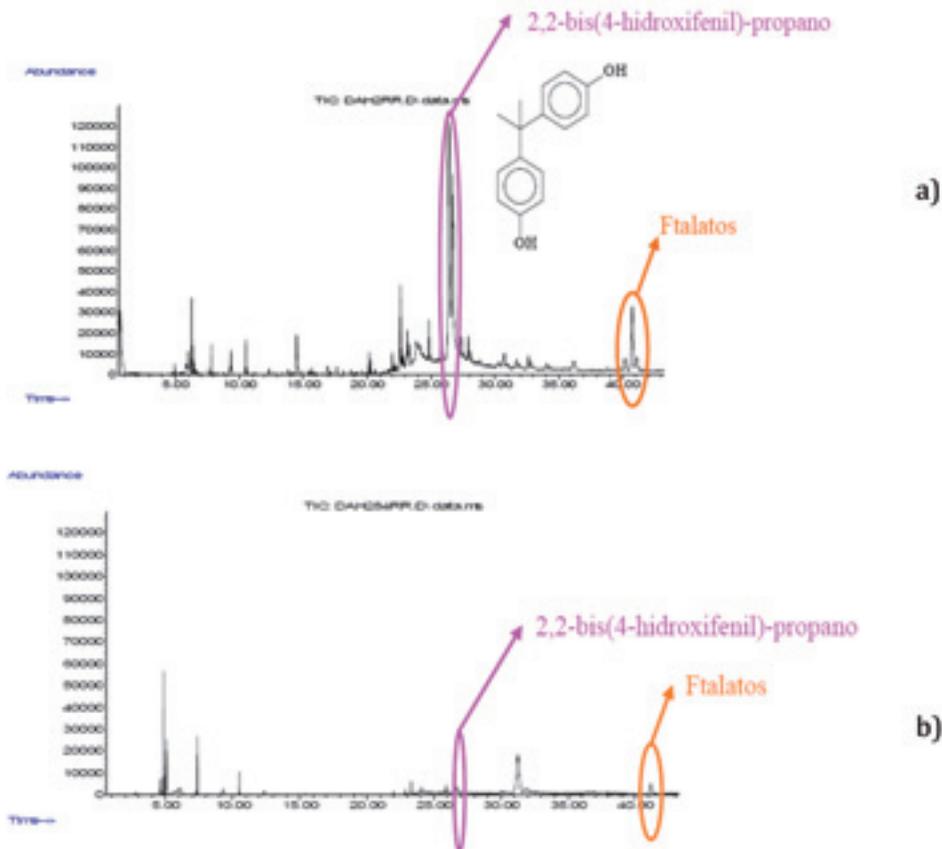


Figura 13. Ejemplo de cromatograma obtenido por GC/MS de la muestra D2 antes (a) y después (b) de su tratamiento por CWO.

pués de su tratamiento por CWO. Como puede observarse, la oxidación húmeda catalítica llevada a cabo permite disminuir de manera importante la concentración de compuestos aromáticos, como la Fenil-diamin triazina presente en la muestra D1 o el 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano y ftalatos presentes en la muestra D2.

4. Nomenclatura

DQO	Demanda Química de Oxígeno (g/L)
IC	Contenido en carbono inorgánico (mgC/L)
K	Conductividad
NTU	Unidades de toxicidad
P	Presión (atm.)
Q	Caudal volumétrico de líquido alimentado al lecho fijo (mL/min y L/min)
T	Temperatura
TC	Contenido en carbono orgánico total (mgC/L)
TOC	Contenido en carbono orgánico total (mgC/L)
W	Masa de catalizador (g)

5. Abreviaturas

CWO	Oxidación Húmeda Catalítica
WAO	Oxidación Húmeda

6. Bibliografía

- Andreozi R., Caprio V., Insola, A. Marotta R., 1999, Advanced Oxidation Process (AOP) for Water Purification and Recovery. *Catal. Today*, 53, 51-59.
- Himmelblau D., 1960, Solubilities of inert gases in water, 0°C near the critical point of water. *J Chem Eng Data* 5(1):10-15.
- Antonini G., Gislais P., 1995, Traitements thermiques des dechets industriels. Lavoisier Tec. & Doc. editor. Paris, ISBN 2 85206996 2.
- Chou C.L., Verhoff F.H., 1981, Process for power generation from wet air oxidation with application to coal gasification wastewater. *Ind Eng Chem Process Des Dev*, 20:12-19.
- Day D.C., Hudgins R.R., Silveston P.L., 1973, Oxidation of propionic acids solutions. *Can J Chem Engng*, 51:733-40.
- Debellefontaine H., Cammas F.X., Deiber G., Foussard J.N., Reil-hac P., 1997, Wet air oxidation: kinetics of reaction, carbon dioxide equilibrium and reactor design. An overview. *Wat Sci Tech.*, 35(4):111-8.
- Debellefontaine H., Chakchouk M., Foussard J.N., Tissot D., Striolo P., 1996, Environmental pollution, 92(2):155-164.
- Fortuny A., Font J., Fabregat A., 1998, Wet Air Oxidation of Phenol Using Active Carbon as Catalyst. *Appl. Catal. B: Environ.*, 19, 165-73.
- Foussard J.N., Debellefontaine H., Besombes-Vailhe J., 1989, Efficient elimination of organic liquid wastes: wet air oxidation. *J Environ Engng ASCE*, 115(2):367-85.
- Foussard J.N., Talayrach B., Besombes-Vailhe J., 1980, Oxydation en phase aqueuse de l'acetate de sodium par l'oxygene moleculaire a temperature et a pression e leve es. *Bull Soc Chim*, 11-12:427-33.
- Hamoudi S., Larachi F., Sayari A., 1998, Wet Oxidation of Phenolic Solutions over Heterogeneous Catalysts: Degradation Profile and Catalyst Behavior. *J. Catal.*, 177, 247-58.
- Imamura S, Fukuda I, Ishida S., 1988, Wet oxidation catalysed by ruthenium supported on cerium (IV) oxides. *Ind Engng Chem Res*, 27:721-3.
- Luck F., 1999, Wet Air Oxidation: Past, Present and Future. *Catal. Today*, 53, 81-91.
- Mantzavinos D., Hellenbrand R., Livingston A.G., Metcalfe I.S., 1996, Catalytic Wet Oxidation of p-Coumaric Acid: Partial Oxidation Intermediates, Reaction Pathways and Catalyst Leaching. *Appl. Catal. B: Environ.*, 7, 379-96.
- Mantzavinos D., Hellenbrand R., Livingston A.G., Metcalfe I.S., 1997, Reaction Mechanisms and Kinetics of Chemical Pretreatment of Bioresistant Organic Molecules by Wet Air Oxidation. *Water Sci. Technol.*, 35(4), 119-27.
- Neri G., Pistone A., Milone C., Galvagno S., 2002, Wet air Oxidation of p-coumaric Acid over Promoted Ceria Catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.*, 38, 321-29.
- Parsons S. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. (2004). Ed. IWA Publishing. Cornwall (Inglaterra).
- Pintar A., Levec J., 1994a, Catalytic Liquid-Phase Oxidation of Phenol Aqueous Solutions. A Kinetic Investigation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 3070-77.

- Pintar A., Levec J., 1994b, Catalytic Oxidation of Aqueous p-Chlorophenol and p-nitrophenol Solutions. *Chem. Eng. Sci.*, 49, 4391-4407.
- Pujol C, Talayrach B, Besombes-Vailhe J., 1980, Modélisation de la cinétique d'oxydation en phase liquide de la liqueur noire de papeterie par l'oxygene de l'air. *Water Research*, 6:967-79.
- Santos A., Yustos P., Durbán B., García-Ochoa F., 2001, Oxidation of Phenol in Aqueous Solution with Copper Catalysts. *Catal. Today*, 66, 511-17.
- Santos A., Yustos P., Cordero T., Gomis S., Rodríguez S., García-Ochoa F., 2005a, Catalytic wet oxidation of phenol on active carbon: stability, phenol conversion and mineralization. *Catal. Today*, 102, 213-218.
- Santos A., Yustos P., Gomis S., Ruiz G., García-Ochoa F., 2005b, Generalized kinetic model for the catalytic wet oxidation of phenol using activated carbon as the catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44(11), 3869-3878.
- Stüber F, Polaert I., Delmas H., Font J., Fortuny A., Fabregat A., 2001, Catalytic Wet air Oxidation of Phenol Using Active Carbon: Performance of Discontinuous and Continuous Reactors. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 76, 743-51.
- Suárez-Ojeda M. E., Stuber F., Fortuny A., 2005, Catalytic wet air oxidation of substituted phenols using activated carbon as catalyst. *Appl. Catal. B-Environ.*, 58(1-2), 105-114.
- Zimmermann FJ., 1954, Waste disposal. US Patent No. 2 665 249. U S. Patent Office, 6(10):630-1.
- Zimmermann FJ, Diddams DG., 1960, The Zimmermann process and its application in the pulp and paper industry. *TAPPI.*, 43(8):710-5.

tecnologías
de **tratamiento**
de **aguas** para su
reutilización
Programa Consolider Tragua

Capítulo 6

Adsorción

Adsorción con nuevos materiales

J.L. Sotelo, G. Ovejero, A. Rodríguez, M. Mestanza, S. Álvarez y J. García
Grupo de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS), Departamento de Ingeniería Química,
Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n,
28040 Madrid, Spain

1. Introducción

1.1. Antecedentes

El agua es un recurso natural escaso, indispensable para la vida humana y el sostenimiento del medio ambiente, que, como consecuencia del rápido desarrollo humano y económico y del uso inadecuado que se ha realizado de ella como medio de eliminación, ha sufrido un excesivo deterioro. Durante décadas, sustancias biológicamente activas, sintetizadas para su uso en la agricultura, la industria, la medicina, etc., han sido vertidas al medio ambiente sin reparar en las posibles consecuencias. Al problema de la contaminación, que comenzó a hacerse notable ya a principios del siglo XIX, cabe añadir el problema de la escasez, aspecto éste que está adquiriendo proporciones alarmantes a causa tanto del cambio climático como de la creciente desertización que viene sufriendo nuestro planeta.

Las medidas legislativas que se han ido adoptando progresivamente para evitar la contaminación química del agua y los riesgos que se derivan de ella han contribuido a paliar parcialmente esta situación. Sin embargo, la creciente demanda de agua y el descubrimiento continuo de nuevos contaminantes potencialmente peligrosos dejan clara la necesidad de seguir investigando en todas las áreas que puedan contribuir a proteger tanto la salud humana como el medio ambiente, y conseguir un uso sostenible del agua para atenuar los efectos de la sequías y el cambio climático.

La aparición de elementos no deseables y tóxicos, y la variación en las concentraciones de los constituyentes

comunes, tiene su origen en el denominado ciclo del agua (figura 1). En este ciclo, donde confluyen distintos aspectos ambientales y actividades humanas, es donde se produce la contaminación del agua y a la postre la alteración de su calidad. De acuerdo con este ciclo, las principales vías de entrada de contaminantes en el medio ambiente acuático son las aguas residuales, entre las que se incluyen las urbanas, industriales, y las de origen agrícola o ganadero. La presencia de una u otra depende en gran medida del tipo de contaminación de que se trate y del nivel de depuración que experimentan.

Los riesgos que siguen a la contaminación del agua son difíciles de precisar, ya que muchas veces las dosis tóxicas sobre las cuales se trabaja son muy pequeñas, y el problema aún se complica mas por la presencia simultanea de diversos contaminantes.

El agua siempre se ha considerado como un recurso natural que debe preservarse de una mala utilización o privatización. Desde la publicación de la Ley de

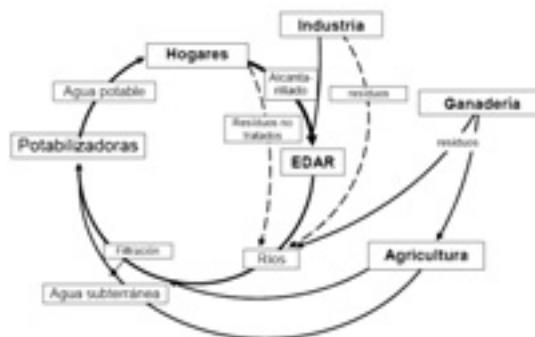


Figura 1. Ciclo del agua.

Aguas, de 1985 y, sobre todo, desde la incorporación de España a la Unión Europea, han sido muchas las medidas legislativas que, con distinto rango normativo, se han ido adoptando progresivamente con la finalidad de proteger los recursos hídricos existentes en España y equiparar nuestra legislación con la europea.

Así pues, la normativa vigente en materia de aguas se encuentra, hoy en día, dispersa presentando distintos niveles de competencia: europeo (directivas), nacional (real decretos, órdenes, etc.) o autonómico (leyes, decretos legislativos), ámbitos de aplicación (aguas de consumo humano, aguas subterráneas, aguas destinadas a la producción de agua potable, aguas procedente de EDARs, etc), y aspectos a regular (parámetros de calidad, frecuencias de muestreo y análisis, etc).

No obstante, en los próximos años, esta previsto que muchas de las normas actuales queden derogadas por la Directiva 2000/60/CE, por la cual se establece un marco comunitario de actuación para la protección de las aguas. Esta Directiva, también denominada Directiva Marco del Agua, se caracteriza por presentar una visión global y un marco de acción local, y especifica las medidas a tomar para conseguir la protección integrada del agua y la calidad química y ecológica de esta, mediante la reducción progresiva de la contaminación existente y, en el caso de las denominadas sustancias peligrosas prioritarias, mediante la progresiva eliminación de vertidos, emisiones o fugas. Las sustancias que esta directiva establece como de interés prioritario en el agua (33 en total) se encuentran recogidas en una lista que se revisa cada cuatro años.

Como complemento a esta Directiva se ha adoptado recientemente a nivel europeo la Directiva 2006/118/CE, relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación, y en la que se definen concentraciones máximas admisibles y medias anuales para las sustancias consideradas como prioritarias y otros contaminantes en aguas superficiales.

Por otro lado, las condiciones básicas para la reutilización de las aguas y los criterios de calidad para la uti-

lización de las aguas regeneradas según los usos se encuentran recogidas en el Real Decreto 1620/2007, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas.

Hace años que la comunidad científica ha centrado sus esfuerzos en el estudio de los contaminantes químicos cuya presencia en el medio ambiente ha estado o esta regulada en las distintas legislaciones, contaminantes en su mayoría apolares, tóxicos, persistentes y bioacumulables, como los hidrocarburos aromáticos policíclicos, los policlorobifenilos (PCBs) o las dioxinas. Sin embargo, en los últimos años, el desarrollo de nuevos y más sensibles métodos de análisis ha permitido alertar de la presencia de otros contaminantes, potencialmente peligrosos, denominados globalmente como emergentes.

Los contaminantes emergentes, cuyo estudio se encuentra entre las líneas de investigación prioritarias de los principales organismos dedicados a la protección de la salud pública y medioambiental, tales como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia para la Protección del Medio Ambiente (EPA), o la Comisión Europea, se definen como contaminantes previamente desconocidos o no reconocidos como tales cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva pero sí la preocupación por las posibles consecuencias de la misma. Los contaminantes emergentes son compuestos de los cuales se sabe relativamente poco o nada acerca de su presencia e impacto en el medio ambiente, razón por la cual y a su vez consecuencia de que no hayan sido regulados, y de que la disponibilidad de métodos para su análisis sea limitada. Otra particularidad de estos compuestos, es que debido a su elevada producción y consumo, y su continua introducción al medio ambiente, no necesitan ser persistentes para ocasionar efectos negativos (Petrovic M y col., 2003).

La lista de contaminantes emergentes incluye una amplia variedad de productos de uso diario con aplicaciones tanto industriales como domésticas. Algunos de ellos, a raíz de las intensas investigaciones llevadas a cabo en los últimos años, han sido incluidos en la lista de sustancias prioritarias en el agua. Este es el caso de los retardantes de llama, los detergentes y las

Tabla 1. Concentraciones de fármacos detectadas en aguas superficiales (Daughton and Ternes, 1999; Kolpin y col., 2002; Boxall y col., 2004)

Tipo de fármaco	Sustancia detectada	Concentración máxima (ng/L)
Antibiótico	Cloranfenicol	355
	Ciprofloxacina	30
	Metronidazol	43000
	Tetraciclina	110
	Tilosina	280
Antiácidos	Cimetidina	580
	Ranitidina	10
Anti-inflamatorios, analgésicos y antipiréticos	Codeína	1000
	Diclofenaco	1200
	Ketoprofeno	120
	Naproxeno	390
	Ibuprofeno	3400
	Acetaminofeno	10000
Antidiabéticos	Cimetidina	580
	Ranitidina	10
Antiepilépticos	Metformina	150
Antidepresivos	Fluoxetina	12
Antisépticos	Triclosan	150
Broncodilatadores	Clenbuterol	50
	Fenoterol	61
	Salbutanol	35
β-Bloqueantes	Betaxolol	28
	Metoprolol	2200
	Propranolol	590
	Timolol	10
Anticonceptivos	17 ^a -Ethinilestradiol	4,3
Antilipemiantes	Bezafibrato	3100
	Clofibrato	40
	Gemfibrozil 510	

parafinas cloradas. Otros compuestos, como los pesticidas, ya estaban sujetos a legislación en el agua, pero la aparición de productos de degradación tóxicos, ha suscitado el interés por los mismos. Por último, en otros casos, como en el de los detergentes, o los fármacos, la toma de conciencia del riesgo que oca-

siona su presencia en el medio ambiente es reciente, y no se tienen aun datos suficientes para una valoración apropiada de su impacto. Además, muchos de ellos, son disruptores endocrinos, lo que implica que una exposición a los mismos puede dar lugar a alteraciones en el crecimiento, desarrollo y reproducción de los organismos vivos. En la tabla 1 se recogen las concentraciones máximas de fármacos detectadas en aguas superficiales por diferentes autores.

De acuerdo con las numerosas revisiones bibliográficas realizadas en los últimos años, entre las clases de contaminantes emergentes que demandan una mayor y más atención, debido a la escasez de datos ecotoxicológicos y de métodos para su análisis, así como las posibles consecuencias de su presencia en el medio ambiente, se encuentran los retardantes de llama bromados, los pesticidas polares, los fármacos, las drogas y los metabolitos y productos de degradación de las sustancias anteriores.

De todos los contaminantes emergentes, los que probablemente suscitan mayor preocupación y estudio en los últimos años son los fármacos. El consumo de fármacos en los países de la UE se cifra en toneladas por año, y muchos de los más usados, entre ellos los antibióticos, se emplean en cantidades similares a las de los pesticidas (Jones OA y col., 2001).

1.2. Fundamento teórico

En la actualidad el tratamiento de aguas potables con carbón activado es un tratamiento estándar para la eliminación de olores y sabores y sobre todo de compuesto orgánicos de naturaleza carcinogénica. Debido al creciente interés que despiertan los contaminantes emergentes, la adsorción en distintos materiales se ha mostrado como un tratamiento de aguas residuales y potables. La adsorción es un tratamiento adecuado para valores moderados tanto de caudales como concentraciones de materia orgánica. El carácter sostenible y económico de la operación, con escaso consumo de energía, depende del precio y/o de la regenerabilidad de los adsorbentes. Por ello, una de las líneas más exploradas en el ámbito del tratamiento de aguas residuales por adsorción es la relativa a la

preparación de adsorbentes fácilmente regenerables y/o de bajo valor económico.

1.2.1. Tratamiento de aguas contaminadas por adsorción

En los últimos cinco años casi un millar de trabajos están dedicados al estudio de la adsorción para el tratamiento de aguas residuales tanto de origen industrial como urbano. Existe una amplia variedad en cuanto a los contaminantes objeto de estudio, que se pueden dividir por su naturaleza en contaminantes orgánicos, entre los que destacan compuestos responsables del color de las aguas, como tintes y colorantes, compuestos farmacéuticos y sus metabolitos, y otro gran grupo de contaminantes de naturaleza inorgánica, entre los que se encuentran los metales pesados.

En lo relativo a los adsorbentes, se dividen fundamentalmente en dos grupos, los materiales carbonosos entre los que se encuentran adsorbentes convencionales como el carbón activado y materiales específicos entre los que destacan, nanotubos, nanofibras, xerogeles de carbono y carbones mesoporosos, y otro gran grupo de materiales inorgánicos integrado por zeolitas, zeotipos, silicatos mesoporosos, arcillas.

En la preparación de estos materiales se pueden destacar dos grandes líneas de trabajo, aquella orientada a la preparación de materiales de bajo coste, como es el caso de los carbones activados preparados a partir de residuos de distintas procedencia, agrícolas, lodos de depuradora, productos de desecho, o la modificación de arcillas, polisacáridos, etc. También se han realizado notables esfuerzos orientados a la síntesis de materiales con propiedades texturales específicas, en la mayor parte de los casos, en el ámbito del laboratorio, pendiente su implantación de la reducción de costes asociados al proceso de síntesis.

1.2.2. Equilibrio y cinética de adsorción

La adsorción es una operación de separación en la que un componente (adsorbible) disuelto en una

corriente, gas o líquida, se retiene sobre un sólido (adsorbente). En este momento, el soluto retenido sobre la superficie del adsorbente se denomina adsorbato. La adsorción es, por tanto, un fenómeno superficial que implica el aumento de la concentración de un determinado compuesto sobre la superficie de un sólido. La separación de los constituyentes de un sistema mediante adsorción se produce a través de tres mecanismos diferentes: estérico, cinético y de equilibrio. En el primero, los poros del adsorbente tienen unas dimensiones tales que permiten solamente el paso de las moléculas de menor tamaño. El mecanismo de equilibrio se basa en que los sólidos tienen capacidades diferentes para retener distintas especies. Finalmente, la separación mediante un mecanismo cinético se debe a las diferentes velocidades de difusión de los compuestos en el sistema poroso, de manera que la especie más rápida será la que se elimine preferentemente.

La adsorción es debida a las fuerzas activas que ejerce la superficie del sólido, por el desequilibrio que se origina en la superficie del adsorbente. La intensidad de la fuerza de unión entre el adsorbente y el adsorbato es variable, considerándose dos casos extremos: la fisorción, en la que las fuerzas son de carácter débil y no específico y la quimisorción que conlleva la formación de un enlace químico entre adsorbato y los centros específicos del adsorbente.

Los factores que influyen en la adsorción de un determinado compuesto sobre un adsorbente son muy variados, pudiéndose agrupar de la siguiente manera:

- Propiedades del sólido: superficie específica, distribución del tamaño de poro, tamaño de partícula del adsorbente.
- Naturaleza del adsorbato: solubilidad del adsorbible en el disolvente, estructura, tamaño molecular y naturaleza iónica del adsorbato.
- Características de la fase líquida: pH, temperatura, naturaleza del disolvente (naturaleza química, tensión superficial), competencia entre adsorbatos.

La adsorción en disoluciones acuosas conlleva la concentración del soluto sobre la superficie del sólido. Según evoluciona el proceso de adsorción, el soluto

adsorbido tiende a desorberse en la disolución, hasta que las velocidades de adsorción y desorción llegan al llamado equilibrio de adsorción, en el que no se observan cambios en la concentración de soluto ni en la fase líquida ni sobre el adsorbente. El punto de equilibrio es característico de cada sistema y normalmente las cantidades adsorbidas en el equilibrio aumentan al aumentar la concentración de soluto. La representación de la cantidad de soluto adsorbida por unidad de masa de adsorbente en función de la concentración de equilibrio en la disolución a temperatura constante se llama isoterma de adsorción. La superficie de los adsorbentes, en general es heterogénea como lo es la distribución de la energía superficial, de manera que el calor de adsorción varía a lo largo del proceso. Las primeras moléculas de adsorbato se retienen en los centros de mayor fortaleza o en las posiciones de la superficie donde el potencial energético es mínimo, de manera que según evoluciona el proceso los centros menos activos son ocupados en orden decreciente de actividad.

Existen múltiples modelos de equilibrio que reproducen las isotermas a través de una serie de parámetros, algunos con significado físico y otros simplemente parámetros de ajuste. Algunas de ellas como la de Langmuir y Freundlich se han utilizado desde los inicios del estudio de la adsorción; otras son de más reciente aparición, como la de Toth o Sips. Foo y col., (2010) han llevado a cabo recientemente una revisión detallada de los modelos de las isotermas de adsorción.

El fenómeno de adsorción es un proceso complejo que requiere para ser entendido tanto de las isotermas de equilibrio como de los datos cinéticos, que además permitirán el diseño de los dispositivos donde llevar a cabo esta operación debido a la dinámica del proceso. Para la descripción de la dinámica de adsorción se contemplan generalmente tres pasos consecutivos: el transporte externo del soluto desde la fase líquida hasta la superficie del carbón a través de la capa límite, la difusión de la mayor parte del soluto en el sistema poroso del adsorbente, en paralelo con el transporte intrapartícula por difusión superficial y finalmente la adsorción del soluto en el interior de las superficie porosa y espacios capilares, del adsorbente aunque esta etapa se considera gene-

ralmente una reacción de equilibrio. Desde mediados de los 70 han aparecido numerosos modelos para tratar de explicar el mecanismo de adsorción de distintos compuestos sobre diferentes adsorbentes. Estos modelos son en algunos casos meramente descriptivos, mientras que otros se basan en las propiedades termodinámicas de los diferentes componentes del sistema.

En general la adsorción de distintos compuestos en sistemas acuosos sobre adsorbentes es un proceso dependiente del tiempo. Es necesario por tanto determinar la velocidad de adsorción para cualquier evaluación de diseño que se lleve a cabo en adsorbedores discontinuos, lechos fijos o lechos fluidizados. La cinética de adsorción se aplica al modelado predictivo y dimensionado de lechos fijos. Además es necesario determinar cuál es la etapa controlante del proceso, ya que en función de cuál sea esta el efecto de las variables características de los distintos componentes del sistema será diferente. Los modelos de velocidad, con etapa de adsorción controlante, más empleados son ecuaciones de velocidad de pseudo-primero orden, pseudosegundo orden o la ecuación de Elovich. Otros modelos contemplan la difusión como etapa controlante del proceso de adsorción como los modelos de difusión en la película líquida, de difusión intrapartícula o el modelo doble exponencial.

1.2.3. Tipos de adsorbentes

La adsorción está considerada como una operación simple y efectiva para el tratamiento de aguas residuales y potabilización del agua. El éxito del proceso radica en el desarrollo de adsorbentes eficientes. La capacidad global de adsorción de un determinado material y la velocidad de adsorción dependen de la superficie específica, de la porosidad y de la composición química de la superficie del material. Los grupos funcionales se encuentran en la superficie del material y se generan en las etapas de síntesis en algunos casos o durante el proceso de activación por la interacción entre los radicales libres en la superficie del material y átomos tales como oxígeno, hidrógeno y nitrógeno, procedentes del precursor y de la atmósfera (materiales carbonosos).

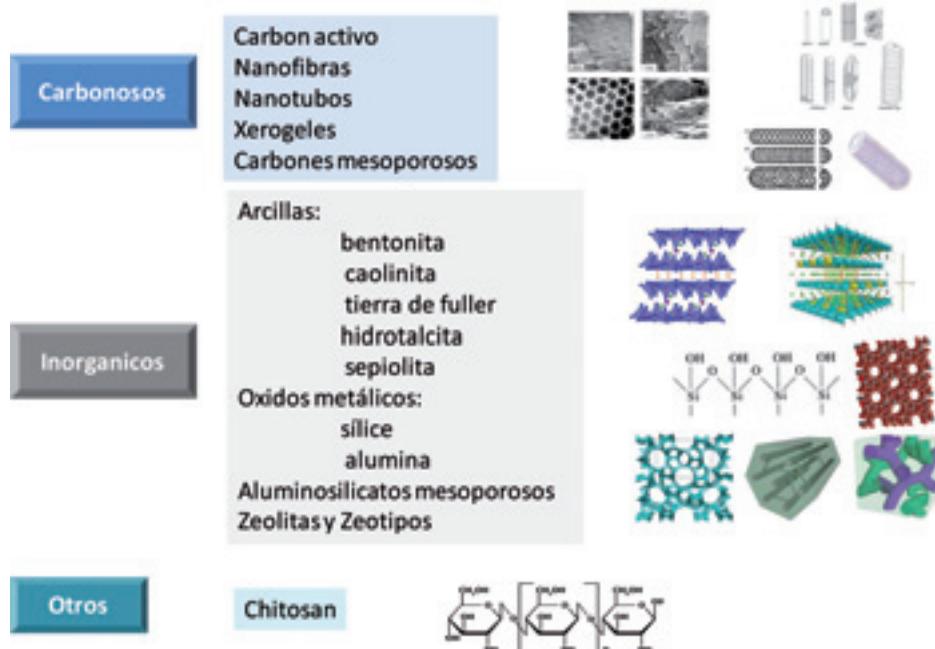


Figura 2. Tipos de adsorbentes.

Los materiales que se utilizan como adsorbentes son numerosos y variados, pudiéndose clasificar como se indica en la figura 2. Su elección es función de factores tales como precio, resistencia mecánica, química y térmica, disponibilidad, manejabilidad, inocuidad, regenerabilidad, capacidad de adsorción, superficie específica y porosidad. Muchos de estos materiales son comerciales, como el carbón activado en polvo o granular, pero el gran tamaño de las moléculas de algunos contaminantes y la necesidad de una etapa de desorción como posible tratamiento de regeneración de estos materiales, que se vería dificultada en materiales microporosos, determina la necesidad de explorar nuevos materiales con mayores tamaños de poro. Dentro de los materiales carbonosos, los xerogeles de carbón, carbones mesoporosos, nanofibras de carbono y los nanotubos de carbono son materiales novedosos que se están utilizando como adsorbentes.

Los carbones activados presentan la ventaja de su bajo precio y el inconveniente de la lentitud de la cinética de adsorción y de la complejidad de su rege-

neración por el sistema microporoso en el que se ubican los centros activos. Los materiales nanocarbonosos, presentan propiedades muy prometedoras, pero su alto precio limita su aplicación en sistemas de tratamientos de aguas. En cuanto a los xerogeles y materiales carbonosos de porosidad jerarquizada presentan la ventaja de poder diseñar el sistema poroso en función de las propiedades del adsorbible y el inconveniente de sus elevados precios y de la complejidad de su síntesis.

Un xerogel de carbón es un material sólido carbonoso de muy alta porosidad y baja conductividad térmica, sintetizado por primera vez por Pekala y col., en 1989, por policondensación de resorcinol con formaldehído. Presentan la ventaja de que la estructura porosa de los xerogeles se puede controlar ajustando el pH de la disolución resorcinol-formaldehído. Esto unido a la alta porosidad que se obtiene tras la carbonización y a su química superficial también controlable, hace de los xerogeles unos materiales muy versátiles y con un gran potencial de aplicación (figura 3). En cuanto a las propiedades como adsorbentes, estos

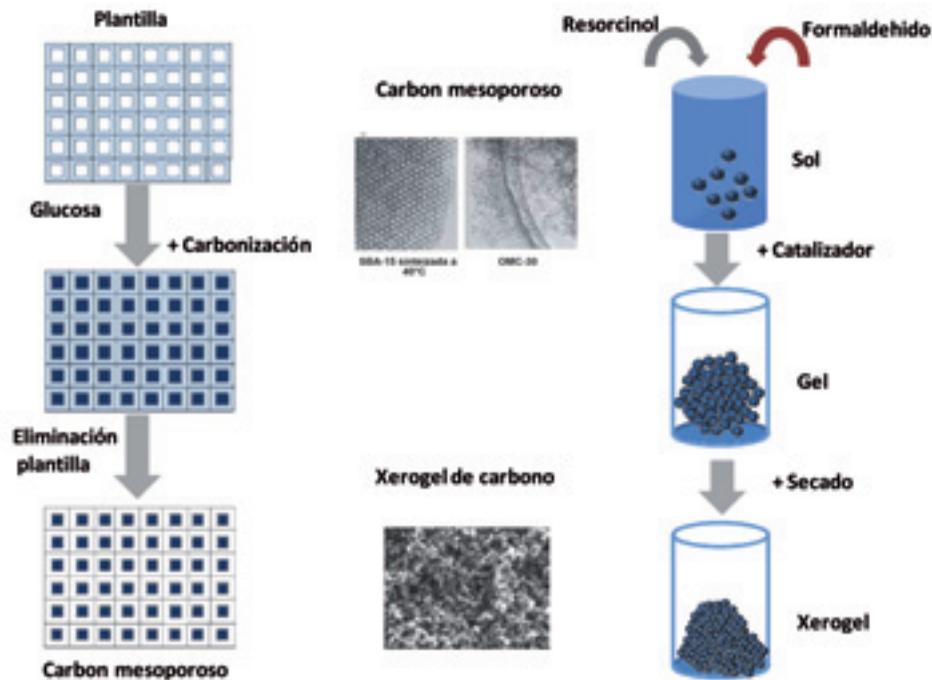


Figura 3. Xerogeles y carbones mesoporosos.

materiales carbonosos presentan una amplia variedad en cuanto a la composición química superficial determinada por los grupos funcionales presentes. La funcionalidad de los materiales carbonosos se puede modificar principalmente mediante dos procesos: tratamiento de oxidación suave (ácido nítrico, hipoclorito sódico, sales de permanganato, cromato o persulfato, peróxido de hidrogeno o también ozono disuelto en agua) y tratamiento térmico. La determinación de estos puede llevarse a cabo mediante distintas técnicas entre las que destacan las medidas de movilidad electroforética, de las que se obtiene información sobre la acidez superficial del adsorbente (punto isoeléctrico, potencial Z cero). Es un hecho conocido que la capacidad de adsorción en materiales carbonosos varía con el pH, debido al efecto de éste sobre el potencial Z del adsorbente.

La producción de carbones mesoporosos se puede llevar a cabo mediante varios métodos, como la activación catalítica, que consiste en la introducción en una matriz carbonada de partículas catalíticas, responsables de la formación de poros en esa matriz, la car-

bonización de una mezcla de polímeros con distintos grados de estabilidad térmica y por eliminación de promotores.

Otros adsorbentes ampliamente utilizados en el tratamiento de aguas son las zeolitas naturales, como la clinoptololita, chabazita, mordenita, filipsita, scolecita, erionita, estilbita, ferrierita, etc., en concreto para la eliminación de amonio en aguas municipales, aguas residuales en fábricas de fertilizantes o aguas residuales agrícolas; la eliminación de metales pesados; eliminación de aniones inorgánicos como nitratos, sulfatos, fosfatos, fluoruro, cianuro, etc.; eliminación de compuestos orgánicos como colorantes, sustancias húmicas y otros compuestos como pesticidas, medicamentos, compuestos fenólicos, etc. En cuanto a los materiales de naturaleza silíceos se están explorando las capacidades de materiales mesoestructurados.

El campo de los materiales porosos adecuadamente estructurados está en plena expansión por sus potenciales aplicaciones tecnológicas, entre ellas, la adsorción. Los materiales mesoestructurados se caracterizan



Figura 4. Representación esquemática de los materiales correspondientes a la familia M41S.

por una estructura ordenada de mesoporos de simetría definida. Por ello, poseen una elevada superficie específica (en torno a $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), una estrecha distribución de tamaño de poro que puede alcanzar hasta 30 nm, y elevados volúmenes porosos (entre $1\text{-}2 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$). La creciente demanda de materiales mesoestructurados, dio origen a gran variedad de estrategias de síntesis que conducen a muy diversos materiales en términos de estructura y composición. Restringiéndonos a los materiales mesoporosos silíceos, existen tres grandes grupos de acuerdo con su mecanismo de formación durante el proceso de síntesis: mecanismo iónico (familia M41S, es decir, materiales tales como MCM-41, MCM-48 y MCM-50), mecanismo neutro (materiales HMS y MSU) y mecanismo electrostático débil (SBA-15 y similares). Las estructuras porosas de algunos de estos materiales se presentan en la figura 4.

En la actualidad la búsqueda de procesos ecosostenibles y de bajo coste, ha potenciado una línea de trabajo en lo relativo a preparación de materiales adsorbentes, que es el aprovechamiento de residuos sólidos de diferente procedencia. Así, tras un tratamiento térmico adecuado es posible utilizar residuos agrícolas, procedentes del cultivo de la caña de azúcar. Por otra parte, también se están realizando esfuerzos en la síntesis de adsorbentes fácilmente regenerables ya que la adsorción es un proceso que requiere la regeneración o reactivación del adsorbente para poder utilizarlo de forma cíclica. El primer objetivo de la regeneración es reponer la capacidad de adsorción del adsorbente y en segundo lugar, si existen, recuperar los componentes con valor que estén presentes

en la fase adsorbida. Los costes de regeneración juegan un papel muy importante en la rentabilidad del proceso global. Cuando se trata de adsorbatos desconocidos o se trata de un proceso de adsorción multicomponente, la simple adsorción no es efectiva y hay que regenerar a elevada temperatura y con gases oxidantes (regeneración térmica), lo cual es semejante a un proceso de activación de carbón. Del mismo modo, cuando las sustancias adsorbidas se pueden descomponer u oxidar químicamente, la oxidación química es un método de regeneración eficaz.

1.2.4. Adsorción de contaminantes emergentes en carbón activado

El carbón activado, tanto granular (GAC) como en polvo (PAC), se ha empleado comúnmente en la adsorción de microcontaminantes orgánicos en disolución (Radovic y col., 2001; Coughlin y Ezra, 1968; Karanfil y Kilduff, 1999; Moreno-Castilla, 2004; Días y col., 2007). Recientemente se ha comenzado a estudiar las posibilidades que presenta el carbón activado para adsorber contaminantes procedentes de fármacos. La principal ventaja del uso del carbón activado en la eliminación de fármacos es que no presenta el problema de la generación de productos que puedan resultar tóxicos o farmacológicamente activos. De acuerdo con los datos de bibliografía, en general, los carbones activados presentan una elevada capacidad para adsorber fármacos (Choi y col., 2008a; Choi y col., 2008b; Yu y col., 2008; Simazaki y col., 2008; Snyder y col., 2007; Fuerhacker y col., 2001; Dutta y col., 1999; Adams y col., 2002).

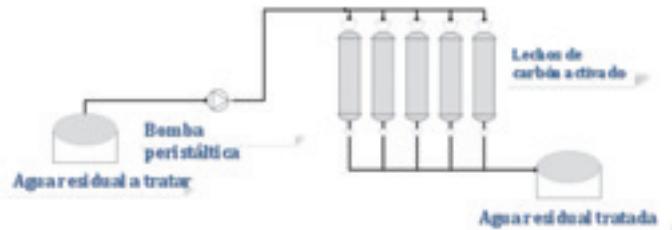


Figura 5. Instalación en modo dinámico para la eliminación de microcontaminantes.

En un estudio realizado sobre la adsorción de siete tetraciclinas en medio acuoso sobre columnas de carbón activado (Choi y col., 2008a) se detectaron eficiencias muy altas, del orden del 90%, en su eliminación. El rendimiento depende del tipo de tetraciclina y de las características del agua tratada, sobre todo de la cantidad de materia orgánica natural presente en la misma.

Snyder y col. (2007) evaluaron los mecanismos implicados en la adsorción de varios fármacos y hormonas sobre GAC y PAC y obtuvieron porcentajes de eliminación en torno al 90% para la mayoría de los fármacos estudiados. Los mejores rendimientos se obtuvieron para el acetaminofeno (73-84%), carbamazepina (74-86%), triclosan (90-96%), fluoxetina (91%), entre otros; en cambio, no se alcanzaron porcentajes por encima del 50% para otros fármacos como el naproxeno, diclofenaco, gemfibrozil, sulfametoxazol e ibuprofeno. Asimismo, observaron que la eficacia del carbón activado se veía muy reducida en presencia de materia orgánica natural, la cual compite por los sitios activos del carbón bloqueando su porosidad.

En el caso de los tratamientos parciales o acoplados, por ejemplo oxidación-adsorción, la adsorción sobre carbón activado desempeña una función importante, ya que, después de un tratamiento de oxidación específico para la eliminación de fármacos persistentes, los productos intermedios pueden ser adsorbidos sobre carbón activado, disminuyendo la toxicidad y la actividad farmacológica de los mismos.

Los tratamientos preliminares para la eliminación o transformación de fármacos se basan, principalmente, en procesos de adsorción y oxidación. Los microcontaminantes persistentes a los procesos convencionales ya comentados pueden ser eliminados mediante

filtración con membranas (nanofiltración y osmosis inversa) o adsorción sobre carbón activado. Sin embargo, la capacidad de retención de ambos métodos puede verse reducida por el bloqueo de la materia orgánica natural presente en las aguas (Heijman y col, 2007; Summers y col., 1989; Saravia y Frimmel, 2008; Karanfil y col., 1999; Newcombe y col., 1997).

2. Equipos y procedimiento: condiciones de operación

Los ensayos de adsorción en modo batch se realizan en matraces de vidrio de 250 mL para el carbón activado y en matraces de 25 mL de capacidad para las nanofibras y nanotubos de carbono. La temperatura estaba controlada mediante un termostato a $\pm 1^\circ\text{C}$. La suspensión conteniendo una cierta cantidad de carbón y variando la cantidad de contaminante fue agitada a través de un agitador magnético.

Por el contrario, los ensayos de adsorción en modo dinámico se han llevado a cabo en una instalación semicontinua en lecho fijo de adsorbente, cuyo esquema simplificado se muestra en la figura 5. consta de cinco lechos de adsorción que pueden operar en diferentes condiciones, un sistema de alimentación de disolución de adsorbible a cada uno de los lechos y un sistema de toma de muestras y recogida de efluente del lecho.

3. Resultados. aplicación a contaminantes prioritarios y emergentes

En la Universidad Complutense de Madrid se ha estudiado la adsorción de herbicidas presentes en aguas

como alaclor, diuron y carbofurano, empleando como adsorbentes materiales de carbono como carbón activado, nanotubos y nanofibras de carbono, estudiándose el efecto de variables tales como la concentración inicial de adsorbible, temperatura, pH o cantidad de adsorbente (tabla 2). Los resultados experimentales se ajustaron a distintos modelos (Rodríguez y col., 2009; Sotelo y col., 2011a; Sotelo y col., 2011b).

Por otro lado se ha llevado a cabo un estudio de características similares a fin de seleccionar el material más adecuado para la adsorción de cafeína y diclofenaco, como compuestos más representativos de los llamados microcontaminantes o contaminantes emergentes, en carbón activado. Se ha estudiado el efecto de distintas variables sobre el proceso y se han modelado los resultados.

Tabla 2. Adsorción de pesticidas sobre carbón activado granular $C_0 = 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, y dosis de adsorbente 0.1 g en 250 mL

Adsorbato	T (°C)	pH	Q_e (mg/g)	% adsorción
Diuron	20	3	66,9	98,9
		5	65,1	99,2
		7	63,6	99,8
	30	3	63,5	99,5
		5	53,4	99,5
		7	58,0	99,7
Carbofurano	20	3	41,2	62,8
		7	55,5	89,3
	30	3	44,5	62,9
		7	61,6	88,0

Se ha estudiado la influencia de la variación de la concentración, la longitud del lecho y del caudal alimento en disoluciones de cafeína y diclofenaco, mostrándose en la figura 6 los resultados para la cafeína (Sotelo y col., 2011a). Se han representado los puntos experimentales y la curva obtenida por ajuste de los mismos a la función Logística. Las curvas de rotura obtenidas presentan un perfil en forma de S que es característica de adsorbatos pequeños con estructura molecular simple, como la cafeína. Se puede observar que, el tiempo de rotura aumenta al aumentar la longitud de la columna de 6,0 a 10,0 cm, como cabría esperar. Además, a medida que aumenta el caudal, la pendiente de la curva aumenta, lo que indica una disminución significativa de la resistencia de la transferencia de materia externa.

Tabla 3. Capacidades de adsorción (q_r , q_s), ZTM, FBU y porcentaje de eliminación de atenolol

Parámetro	altura del lecho (cm) (*)		
	8,0	10,0	12,0
q_r (mg atenolol/ gGAC)	44,8	87,9	103,1
q_s (mg atenolol/ gGAC)	98,5	166,1	158,5
L_{ZTM} (cm)	4,36	4,71	4,19
FBU	0,46	0,53	0,65
Removal percentage, %	83,8	97,2	90,2

(*) Alturas del lecho son equivalentes al peso del lecho, respectivamente: 0.8, 10.0 y 12.0 g.

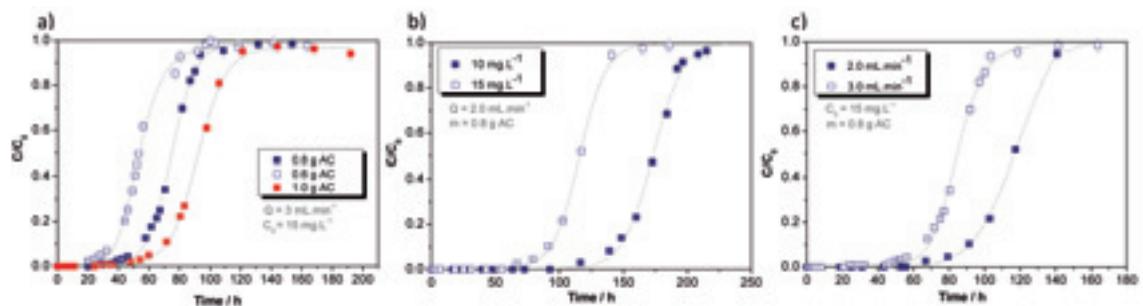


Figura 6. Curvas de rotura de la cafeína sobre carbón activado.

Tabla 4. Parámetros de los modelos de Yoon-Nelson y Thomas con diferentes condiciones experimentales

Concentración inicial (mg.L ⁻¹)	Altura lecho (cm)	Caudal (mL.min ⁻¹)	Modelo de Thomas				Modelo de Yoon-Nelson				
			K _T (L.h ⁻¹ .mg ⁻¹)	q ₀ (mg.g ⁻¹)	R ²	S.E.	K _{YN} (h ⁻¹)	T (h)	q ₀ (mg.g ⁻¹)	R ²	S.E.
10	8,0	2,0	3,5x10 ⁻³	112,7	0,9547	2,96	2,5x10 ⁻²	99,6	149,3	0,9733	10,60
10	10,0	2,0	3,3x10 ⁻³	187,4	0,9864	4,11	3,3x10 ⁻²	156,2	181,4	0,9864	4,11
10	12,0	2,0	2,8x10 ⁻³	171,5	0,9458	2,34	2,8x10 ⁻²	171,5	171,5	0,9458	2,34

Por otro lado, también se ha estudiado como compuesto emergente el atenolol. Las capacidades de adsorción (a rotura y a saturación), así como la zona de transferencia de materia, la fracción de lecho utilizado y el porcentaje de eliminación, obtenidos son mostrados en la tabla 3, mientras que en la tabla 4 se recogen algunos datos del ajuste de los datos experimentales a dos modelos de adsorción, el de Yoon-Nelson y el de Thomas.

4. Nomenclatura

q _r	mg.gGAC ⁻¹	Capacidad a tiempo de rotura.
q _s	mg.gGAC ⁻¹	Capacidad a tiempo de saturación.
L _{ZTM}	cm	Longitud de la zona de transferencia de materia.
FBU		Fracción de lecho utilizado.
C ₀	mg.L ⁻¹	Concentración inicial de adsorbato.
K	L.mg ⁻¹ .h ⁻¹	Constante de adsorción.
X	cm	Altura del lecho de la columna.
V	cm.h ⁻¹	Velocidad lineal de alimento al lecho.
T	h	Tiempo en servicio de la columna.
K _T	L.h ⁻¹ .mg ⁻¹	Constante de velocidad de Thomas.
q ₀	mg.g ⁻¹	Capacidad de adsorción en el equilibrio.
w	g	Masa de adsorbente.
Q	mL.min ⁻¹	Caudal alimentado.
K _{YN}	h ⁻¹	Constante de velocidad de Yoon-Nelson.

q _{0 (exp)}	mg.gGAC ⁻¹	Capacidad de adsorción experimental.
q _{0 (cal)}	mg.gGAC ⁻¹	Capacidad de adsorción calculada.

5. Bibliografía

- Adams, C., Wang, Y., Loftin, K. y Meyer, M., 2002, Removal of Antibiotics from Surface and Distilled Water in Conventional Water Treatment Processes, *Journal of Environmental Engineering*, 128, 253.
- Boxall, A.B., Fogg, L.A., Blackwell, P.A., Kay, P., Pemberton, E.J. y Croxford, A., 2004, Veterinary Medicines in the Environment, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 180, 1.
- Choi, K.J., Kim, S.G. y Kim, S.H., 2008a, Removal of Antibiotics by Coagulation and Granular Activated Carbon Filtration, *Journal of Hazardous Materials*, 151, 38.
- Choi, K.J., Kim, S.G. y Kim, S.H., 2008b, Removal of Tetracycline and Sulfonamide Classes of Antibiotic Compound by Powdered Activated Carbon, *Environmental Technology*, 29, 333.
- Coughlin, R.W. y Ezra, F.S., 1968, Role of Surface Acidity in the Adsorption of Organic Pollutants on the Surface of Carbon, *Environmental Science and Technology*, 2, 291.
- Daughton, C.G. y Ternes, T.A., 1999, Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change?, *Environmental Health Perspectives*, 107, 907.
- Días, J.M., Alvim-Ferráz, M.C.M., Almeida, M.F., Rivera-Utrilla, J. y Sánchez-Polo, M., 2007, Waste Materials for Activated Carbon Preparation and its use in Aqueous-Phase Treatment: A Review, *Journal of Environmental Management*, 85, 833.

- Dutta, M., Dutta, N.N. y Bhattacharya, K.G., 1999, Aqueous Phase Adsorption of Certain Beta-Lactam Antibiotics Onto Polymeric Resins and Activated Carbon, *Separation and Purification Technology*, 16, 213.
- Foo, K.Y. y Hameed, B.H., 2010, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, 156, 2.
- Fuerhacker, M., Dürauer, A. y Jungbauer, A., 2001, Adsorption Isotherms of 17 β -Estradiol on Granular Activated Carbon (GAC), *Chemosphere*, 44, 1573.
- Heijman, S.G.J., Verliefde, A.R.D., Cornelissen, E.R., Amy, G. y Van Dijk, J.C., 2007, Influence of Natural Organic Matter (NOM) Fouling on the Removal of Pharmaceuticals by Nanofiltration and Activated Carbon Filtration, *Water Science and Technology: Water Supply*, 7, 17.
- Jones, O.A., Voulvoulis, N. y Lester, J.N., 2001, Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a review, *Environmental Toxicology*, 22, 1383.
- Karanfil, T. y Kilduff, J.E., 1999, Role of Granular Activated Carbon Surface Chemistry on the Adsorption of Organic Compounds. 1. Priority Pollutants. *Environmental Science and Technology*. 33, 3217.
- Karanfil, T., Kitis, M., Kilduff, J.E. y Wigton, A., 1999, Role of Granular Activated Carbon Surface Chemistry on the Adsorption of Organic Compounds. 2. Natural Organic Matter, *Environmental Science and Technology*, 33, 3225.
- Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B. y Buxton, H.T., 2002, Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance, *Environmental Science and Technology*, 36, 1202.
- Moreno-Castilla, C., 2004, Adsorption of Organic Molecules from Aqueous Solutions on Carbon Materials, *Carbon*. 42, 83.
- Newcombe, G., Drikas, M. y Hayes, R., 1997, Influence of Characterised Natural Organic Material on Activated Carbon Adsorption: II. Effect on Pore Volume Distribution and Adsorption of 2-Methylisoborneol, *Water Research*, 31, 1065.
- Pekala, R.W., 1989, Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde, *Journal of Materials Science*, 24, 3221.
- Petrovic, M., González, S. y Barceló, D., 2003, Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water, *TRAC-Trends in Analytical Chemistry*, 22, 685.
- Radovic, L.R., Moreno-Castilla, C. y Rivera-Utrilla, J., 2001, Carbon Materials as Adsorbents in Aqueous Solutions, *Chemistry and Physics of Carbon*, L.R. Radovic (Ed.), Marcel Dekker, New York, 227.
- Rodríguez, A., Sotelo, J.L., Ovejero, G., Mestanza, M. y García, J., 2009, Removal of Pesticides Diuron and Carbofuran in Liquid Phase by Activated Carbon, *Fresenius. Environmental Bulletin*, 18, 2093.
- Saravia, F. y Frimmel, F.H., 2008, Role of NOM in the Performance of Adsorption-Membrane Hybrid Systems Applied for the Removal of Pharmaceuticals, *Desalination*, 224, 168.
- Simazaki, D., Fujiwara, J., Manabe, S., Matsuda, M., Asami, M. y Kunikane, S., 2008, Removal of Selected Pharmaceuticals by Chlorination, Coagulation-Sedimentation and Powdered Activated Carbon Treatment, *Water Science and Technology*, 58, 1129.
- Snyder, S.A., Adham, S., Redding, A.M., Cannon, F.S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E.C. y Yoon, Y., 2007, Role of Membranes and Activated Carbon in the Removal of Endocrine Disruptors and Pharmaceuticals, *Desalination*, 202, 156.
- Sotelo, J.L., Rodríguez, A., Álvarez, S. y García, J., 2011a, Adsorption of Caffeine and Diclofenac in Aqueous Solutions on Activated Carbon in a Fixed Bed, *Chemical Engineering Research and Design*. Aceptado.
- Sotelo, J.L., Rodríguez, A., Mestanza, M., Álvarez, S., Díez S. y García, J., 2011b, Adsorption process to the removal of pharmaceutical compounds and an endocrine disruptor in aqueous solutions, *Journal of Environmental Science and Health-Part A*. Aceptado.
- Summers, R.S., Haist, B., Koehler, J., Ritz, J., Zimmer, G. y Sontheimer, H., 1989, The Influence of Background Organic Matter on GAC Adsorption, *Journal of the American Water Works Association*, 81, 66.
- Yu, Z., Peldszus, S. y Huck, P.M., 2008, Adsorption Characteristics of Selected Pharmaceuticals and an Endocrine Disrupting Compound-Naproxen, Carbamazepine and Nonylphenol-on Activated Carbon, *Water Research*, 42, 2873.



tecnologías
de **tratamiento**
de **aguas** para su
reutilización
Programa Consolider Tragua

Capítulo **7**
Membranas

Tecnología de membranas: ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa

Urriaga¹, R. Ibáñez¹, I. Ortiz¹, J.L. Acero², F. Teva² y F.J. Benítez²

¹ Departamento de Ingeniería Química y Q.I. Universidad de Cantabria, 39005 Santander.

² Departamento de Ingeniería Química y Química Física. Universidad de Extremadura, 06006 Badajoz.

En este capítulo se presentan en primer lugar los aspectos básicos de la tecnología de separación con membranas aplicada al tratamiento de agua, centrandose el interés en los procesos de microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa y electrodiálisis. A continuación se exponen los principales resultados científico-técnicos alcanzados durante la ejecución del proyecto Tragua, sobre el tratamiento terciario avanzado de aguas depuradas utilizando tecnologías de membranas. Los trabajos incluyen la aplicación de UF/NF a escala laboratorio, la demostración in-situ a escala planta piloto del proceso integrado UF/OI, y finalmente aspectos avanzados como la aplicación de la UF favorecida por micelas y el tratamiento del efluente residual que forman los concentrados de OI. La eficacia sobre la adecuación de la calidad del agua para su reutilización industrial, asociados al cumplimiento de la Ley 1674/2007, así como la eliminación de micro-contaminantes (o también llamados contaminantes emergentes) han sido objeto de estudio.

1. Introducción

Las tecnologías de separación con membranas han adquirido gran importancia gracias al amplio rango de aplicaciones que presentan, entre las que destaca su utilización en el tratamiento de aguas. Los procesos con membranas combinan por una parte una alta selectividad y por tanto elevada eficacia para convertir un efluente de depuración en un agua de alta calidad capaz de cumplir con los requisitos más exigen-

tes de reutilización, con un conjunto de propiedades que facilitan su utilización a gran escala, como por ejemplo su estabilidad, la facilidad de operación y la modularidad.

En la actualidad se generan unos 60 millones de m³ de agua cada día gracias a procesos como la microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y osmosis inversa (OI) (Schroter, 2010). La OI es la tecnología más extendida, con una capacidad total de agua tratada de 40 millones m³/día, de los cuales 30 corresponden a aplicaciones de desalación y 10 al tratamiento de aguas de proceso, aguas residuales, agua potable y corrientes salobres. La capacidad de las plantas de MF y UF se encuentra alrededor de los 20 millones de m³/día, utilizándose en la producción de agua potable, tratamiento de aguas residuales y procesos industriales. Además en los próximos 10 años se prevé un crecimiento anual del 10%, debido al uso de este tipo de tecnologías en procesos de desalación y sobre todo a su extensión en el campo de la reutilización de aguas, ya que se espera un aumento rápido de ésta última aplicación.

Existen referencias a los fenómenos con membranas ya en el siglo XVIII, cuando Abbé Nolet, utilizó la palabra "ósmosis" para describir la permeación de agua a través de una membrana natural (Baker, 2004). A lo largo del siglo XIX, las membranas fueron utilizadas como herramientas de laboratorio para desarrollar teorías físico-químicas, pero no existían aplicaciones industriales ni comerciales. En 1907, Bechhold diseñó una técnica para preparar membranas coloi-

dales, punto de partida para la primera comercialización de membranas micro-porosas a partir de 1930. En los 20 años y posteriores se amplió el uso de otros materiales poliméricos, en particular las membranas de nitrato de celulosa, dando lugar a la tecnología de microfiltración, cuyo primer uso a gran escala se encontró en la filtración como técnica de ensayo de laboratorio para determinar la seguridad en el suministro de agua potable.

El descubrimiento que permitió la transformación de una técnica de laboratorio en un proceso industrial se produjo en el comienzo de la década de 1960, con el desarrollo del proceso Loeb-Sourirajan para la fabricación de membranas de ósmosis inversa formadas por una capa selectiva ultrafina depositada sobre un soporte micro-poroso mucho más grueso pero a su vez mucho más permeable. Con dichas membranas se consiguieron flujos hasta 10 veces superiores a los alcanzados hasta entonces con cualquier membrana. A la vez que se producían estos avances en las aplicaciones industriales, se produjeron progresos en el desarrollo de membranas para usos médicos, en particular en el riñón artificial cuya primera demostración se realizó en 1945 para pasar a ser utilizado a gran escala a partir de la década de 1960. El siguiente avance significativo se obtuvo en los métodos de empaquetado de las membranas (desarrollo de módulos de fibras huecas, enrollamientos en espiral o configuración de placas y marcos, entre otros) consiguiéndose en 1980 que la MF, la UF, la OI y la ED estuvieran establecidos como procesos a escala industrial. En la actualidad los desarrollos basados en nuevos materiales y mejora de las técnicas de fabricación han generado un grado de durabilidad que hace de la separación con membranas una tecnología plenamente implantada en procesos industriales, alimentarios y biomédicos.

1.1. Fundamentos de la tecnología de membranas aplicada a la purificación de agua

Centrándonos en los procesos de tratamiento de agua, el principio de actuación de los procesos con membranas es muy sencillo. La membrana actúa como una barrera de separación selectiva que divide

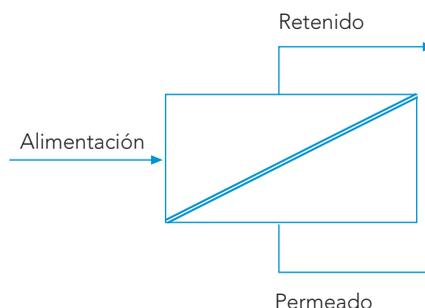


Figura 1. Principio de actuación de los procesos de separación con membranas.

la celda en dos partes, de forma que algunas sustancias son capaces de atravesarla mientras que otras quedan atrapadas en ella (figura 1).

A continuación se presentan una serie de definiciones básicas necesarias para caracterizar el funcionamiento de las operaciones de separación con membranas:

Flujo

El flujo es la cantidad de materia que atraviesa la unidad de área de membrana por unidad de tiempo. Las unidades en el SI son $\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$, y habitualmente se expresa en $\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ (LMH).

Conversión y rechazo

En las operaciones con membranas hay tres posibles corrientes: la alimentación, el retenido y el permeado. Cuando no se obtiene corriente de retenido, la operación se denomina filtración total, e implica la formación de una torta de sólidos sobre la superficie de la membrana, por lo que es necesario realizar frecuentes ciclos de limpieza. En el caso de obtener una corriente de retenido concentrada, la operación se denomina filtración tangencial (figura 2).

La conversión es la cantidad de alimentación que se recupera como permeado, y se expresa en %. Por lo tanto, para una concentración C y un caudal Q en la

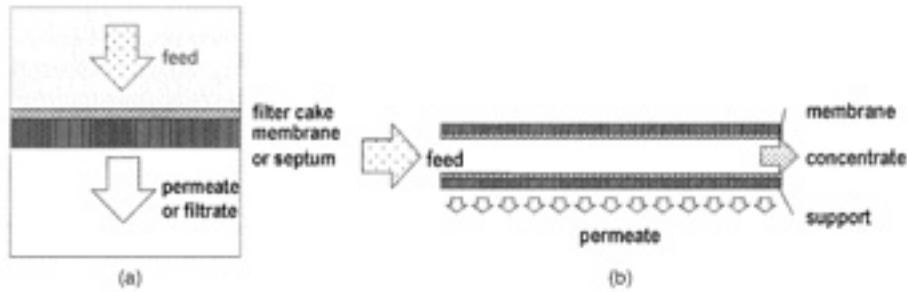


Figura 2. a) Filtración total; b) Filtración tangencial

Tabla 1. Principales procesos de separación con membranas empleados en el tratamiento de agua

Tecnología de membranas	Fuerza conductora	Mecanismo de separación	Aplicaciones
Microfiltración	Presión hidrostática	Criba	Eliminación de sólidos en suspensión, incluidos microorganismos.
Ultrafiltración	Presión hidrostática	Criba	Separación de macromoléculas y partículas coloidales.
Nanofiltración	Presión hidrostática	Adsorción preferencial / difusión	Separación de compuestos orgánicos pequeños y algunos iones multivalentes o moléculas polares.
Ósmosis inversa	Presión hidrostática	Adsorción preferencial/ difusión	Separación de microsolutos y sales de una disolución.
Electrodiálisis	Potencial eléctrico	Intercambio iónico vía transporte de contraión	Separación de iones de agua y solutos no iónicos.
Destilación con membranas	Temperatura, Presión de vapor	Mayor volatilidad, difusión de gas través de poros	Separación de agua de solutos no volátiles y recuperación de solutos volátiles. Nivel demostración.

alimentación, retenido (R) y permeado (P), los balances de materia se expresan como,

$$(1) \quad Q = Q_P + Q_R$$

$$(2) \quad QC = Q_P C_P + Q_R C_R$$

el % de recuperación o conversión

$$(3) \quad \Theta = \frac{Q_P}{Q}$$

y el rechazo

$$(4) \quad R = 100\% \left(1 - \frac{C_P}{C} \right)$$

Gradiente impulsor

Para que el agua sea capaz de atravesar la membrana es necesaria la aplicación de un gradiente impulsor, que en el caso de las operaciones de MF, UF, NF y OI es un gradiente de presión hidrostática, mientras que en la electrodiálisis (ED) se aplica un campo eléctrico y en operaciones más novedosas como son la destilación con membranas (MD), se crea un gradiente de presión parcial de vapor de agua. Los sistemas de separación con membranas basados en la creación de un gradiente de presión se diferencian en tres aspectos: i) en el tamaño de las partículas separadas debido a los diferentes tamaños de poro de las membranas (figura 3); ii) el rango de presión aplicada, que

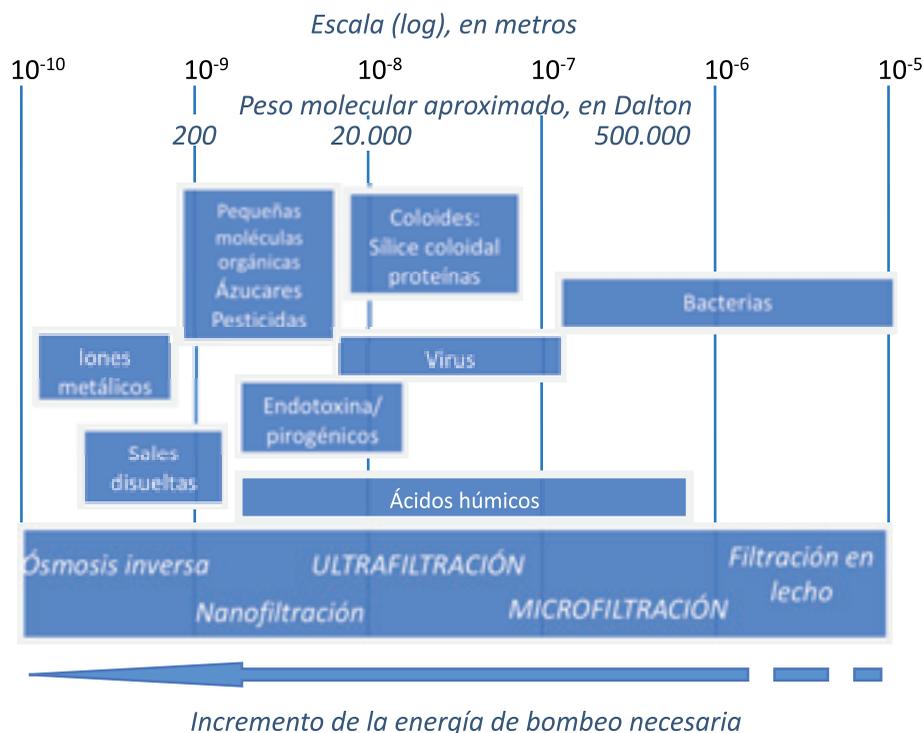


Figura 3. Eliminación de contaminantes durante la filtración, microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y osmosis inversa.

permite clasificarlos en dos tipos: sistemas de baja presión, que comprende la MF y la UF y sistemas de alta presión, que incluye la NF y la OI; y iii) el mecanismo de separación (tabla 1).

Factores que se oponen a la fuerza impulsora

La resistencia global al flujo de agua a través de la membrana depende de un conjunto de factores, siendo los más relevantes:

- Los fenómenos interfaciales de polarización de la concentración, en particular el aumento de la concentración de sales en el retenido de la OI y el aumento de la concentración de iones en el permeado de la ED.
- Los fenómenos de ensuciamiento asociados a la precipitación de sales (en OI) y especies macromoleculares (en UF).

- La acumulación de tortas de sólidos sobre la superficie de la membrana (en operaciones de MF/UF en modo filtración total).

Para membranas porosas, el flujo se expresa mediante la Ley de Darcy como:

$$(5) \quad J = \frac{\Delta P}{\mu R_t}$$

donde J es el flujo en ms^{-1} , ΔP la presión transmembrana (también denominada TMP), μ la viscosidad del fluido y R_t la resistencia total, en m kg^{-1}

A su vez, en sistemas de MF/UF en los que la torta de filtración que se acumula sobre la membrana genera una resistencia adicional que cambia con el tiempo, y R_t se expresa mediante un modelo de resistencias en serie:

$$(6) \quad R_t = R_m + R_f = R_m + R_{ef} + R_{if}$$

donde R_m es la resistencia hidráulica propia de la membrana limpia, y R_f es la resistencia de ensuciamiento, que a su vez se divide en la resistencia externa de ensuciamiento R_{ef} debida a la polarización de la concentración y a la acumulación de sustancias en la superficie de la membrana (torta) y resistencia interna R_{if} provocada por el bloqueo de poros y la adsorción de materiales en la superficie de la membrana y en el interior de los poros.

Para *membranas densas* el modelo de transporte más extendido es el de disolución-difusión, basado en la suposición de que el disolvente (agua) se disuelve en la membrana homogénea densa (no porosa) y difunde a través de la misma. El flujo de agua se expresa como,

$$(7) \quad J_w = \frac{k_w}{\lambda_t} (\Delta P - \Delta \pi)$$

donde ΔP y $\Delta \pi$ son la presión transmembrana aplicada y la presión osmótica, respectivamente, k_w la permeabilidad de la membrana al agua y λ el espesor de la membrana.

En los procesos en los que intervienen *membranas densas de intercambio iónico* operadas por un gradiente de potencial eléctrico como fuerza impulsora, el flujo puede expresarse como una contribución de la migración como consecuencia del campo eléctrico y la difusión debida a la diferencia de concentración:

$$(8) \quad J_i = -D_i \frac{dC_i}{dy} - \eta \frac{z_i F C_m}{RT} \frac{d\phi}{dy}$$

donde η es la eficacia de corriente, que cuantifica la cantidad de corriente eléctrica que se convierte en el producto deseado, ϕ es el potencial eléctrico, F es la constante de Faraday, z_i es la carga eléctrica de la especie que se transporta, C_m es la concentración de la especie en la membrana, y D_i es la difusividad de la especie que se transporta.

1.2. Procesos con membranas basados en gradiente de presión

1.2.1. Microfiltración y ultrafiltración

La microfiltración se refiere a todos aquellos procesos de filtración que utilizan membranas porosas, general-

mente simétricas, para separar turbidez, partículas en suspensión y algunos microorganismos patógenos y bacterias, con diámetros de poro comprendidos entre 0.1 y 10 μm , mediante un mecanismo de criba. La diferencia de presión hidrostática aplicada es baja, normalmente hasta un máximo de 2 bar. La UF utiliza membranas porosas con un tamaño medio de poro en el rango de 0.001-0.1 μm para separar agua y microsolutos de virus, materia coloidal y macromoléculas. La caída de presión impuesta es mayor que en la MF y normalmente está comprendida en el rango 1-5 bar. La mayoría de las membranas de UF son asimétricas y la mayor parte de la resistencia hidrodinámica se genera en una capa muy delgada de un espesor aproximado de 1 μm en contacto con el agua de alimentación.

El desarrollo comercial de los procesos de MF/UF comenzó en los años 1980, inicialmente con instalaciones dedicadas a la depuración de aguas limpias, por ejemplo, aguas subterráneas. Hoy en día se han desarrollado nuevas membranas con capacidad para manejar los fenómenos de ensuciamiento, y las operaciones de MF/UF proliferan en el mercado del tratamiento de aguas potables a partir de aguas superficiales y en el tratamiento de aguas residuales mediante los biorreactores con membranas sumergidas (MBRs).

Las membranas de MF/UF se fabrican en una diversidad de materiales, cuyas características es necesario conocer para hacer una selección compatible con la calidad del agua bruta, los requisitos de pretratamiento y otras condiciones de operación:

- *Polipropileno (PP)*: Ofrece resistencia química en un amplio rango de pH (2-14), buena resistencia mecánica y tolera una cierta concentración de cloraminas.
- *Mezclas de Polieter sulfona (PES)/ polivinilpirrolidona (PVP)*: Alta resistencia a ambientes oxidantes (cloro, ozono); su alta hidrofiliidad aporta resistencia al ensuciamiento por materia orgánica. Son poco resistentes a la presencia de disolventes orgánicos.
- *Polisulfona (PS)*: Alta tolerancia a cambios de pH (1-13), buena resistencia a oxidantes.
- *Poli (fluoruro de vinilideno) (PVDF)*, muy tolerantes a ambientes oxidantes, el rango de pH es más limita-

do (2-10,5), buena resistencia mecánica y pobre resistencia a temperaturas elevadas.

También se fabrican membranas cerámicas de MF/UF, aunque su utilización en procesos de tratamiento de agua no es habitual, siendo su campo de aplicación principal la industria alimentaria.

1.2.2. Nanofiltración y osmosis inversa

Las tecnologías de NF y la OI se utilizan principalmente en procesos de purificación de agua, bien por desalación de agua de mar o de agua salobre. También se aplican en tratamientos terciarios de aguas depuradas, cuando el objetivo es obtener un agua de baja conductividad, para riego cuando el agua depurada presenta concentraciones de sales intolerables para los cultivos, o bien en aplicaciones industriales donde es frecuente el estándar de calidad del agua desionizada.

Ambos procesos están basados en el mismo principio: se fuerza al agua a difundir a través de la estructura molecular de la membrana no porosa, que impide el paso de sales disueltas y otras impurezas de bajo peso molecular como pesticidas, fármacos, disruptores endocrinos, etc. El agua pasa desde la cara de la membrana en contacto con la disolución concentrada en sales a la más diluida en virtud de la aplicación de un nivel de presión hidrostática que compense la presión osmótica natural de la disolución concentrada. Como resultado del proceso se genera una corriente de permeado formada casi en su totalidad por agua y otra corriente de concentrado con una alta concentración de sales y otros solutos.

La calidad del agua de entrada (concentración de sales, contenido en materia orgánica, etc.) tiene una influencia específica sobre los parámetros de operación de los sistemas NF/OI, el flujo, la presión de operación y el porcentaje recuperación (productividad), que se resumen en la tabla 2.

Las membranas de NF y OI son muy similares, excepto que estas últimas tienen una estructura más densa.

Tabla 2. Valores típicos de flujo y presión de operación para membranas de NF y OI

	Presión Operación (bar)	Flujo Diseño (L/m ² h)	Factor recuperación (%)
OI Agua de mar	50-75	10-18	35-45
OI corrientes salobres	10-40	15-25	65-85
Nanofiltración	5-15	15-25	75-85

Esto significa que la NF se utiliza en operaciones de eliminación de compuestos orgánicos y metales. En las operaciones de NF/OI el flujo de agua a través de la membrana es inversamente proporcional (aproximadamente) al espesor de la membrana. Por ello, las membranas tienen una estructura asimétrica, con una capa densa de espesor $\leq 1 \mu\text{m}$ sobre una capa porosa de espesor 50-150 μm , que aporta propiedades de resistencia mecánica. Atendiendo a la estructura interna, las membranas asimétricas de NF/OI se clasifican en dos grandes grupos:

- *Membranas homogéneas asimétricas:* la capa superior y la subcapa soporte son del mismo material. Los ésteres de celulosa (especialmente di- y tri-acetato de celulosa) ofrecen una excelente permeabilidad de agua. Sus desventajas se asocian a su baja resistencia a la presencia de oxidantes y su tendencia a hidrolizarse con el tiempo de uso. Otros materiales utilizados son las poliamidas aromáticas, polímidas y polibenzimidazoles.
- *Membranas compuestas:* se forman a partir del ensamblaje de dos polímeros diferentes: la capa fina selectiva normalmente es una poliamida y se aplica mediante un procedimiento de polimerización interfacial sobre la capa microporosa asimétrica, normalmente una polisulfona.

1.3. Procesos con membranas basados en gradiente de potencial eléctrico

La electrodiálisis (ED) utiliza membranas iónicas selectivas posibilitando la separación de las especies car-

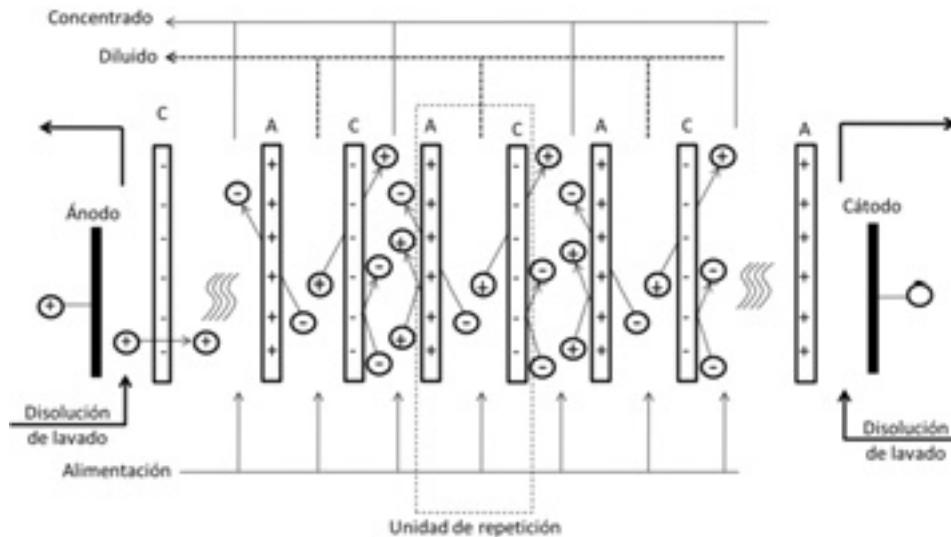


Figura 4. Diagrama ilustrativo del movimiento de iones en un proceso de electrodiálisis con membranas catiónicas (C) y aniónicas (A) intercaladas entre un ánodo y un cátodo.

gadas presentes en una disolución de electrolitos mediante la aplicación de una corriente eléctrica. La fuerza impulsora del proceso es una diferencia de potencial eléctrico además de una diferencia de concentración entre los compartimentos separados por las membranas. Se emplean membranas densas homopolares: i) del tipo catiónico (C), formadas por una red polimérica de cargas negativas fijas, generalmente los aniones SO_4^{2-} , PO_3^- ó CO_2^- , las cuales están neutralizadas por cargas positivas móviles; y ii) del tipo aniónico (A) formadas por una red polimérica con cargas positivas fijas, por lo general los grupos NH_4^+ ó NH_2^+ , neutralizadas eléctricamente por cargas negativas móviles.

El principio de funcionamiento de la ED se ilustra en la figura 4. Si una disolución iónica se hace pasar a través de una de las celdas individuales mientras se establece un potencial eléctrico, los iones cargados positivamente migran hacia el cátodo, pasando a través de las membranas catiónicas mientras son retenidos por las membranas aniónicas. A su vez, los aniones pasan a través de las membranas aniónicas siendo retenidos por las membranas catiónicas. El resultado global es un incremento de la concentración de iones en compartimentos alternativos (concentrado) mien-

tras que en los otros compartimentos se produce una severa disminución de la concentración de iones (diluido).

Las aplicaciones más importantes de la ED hacen referencia a la desalinización de aguas salobres, pre-desmineralización de agua para calderas, desalinización de aguas residuales para reutilización industrial, desalinización de agua de proceso, etc. Entre las principales limitaciones de la tecnología se encuentran sus elevados costes derivados del alto consumo energético.

2. Equipos y procedimientos

El éxito de la tecnología de membranas no se basa únicamente en sus propiedades de selectividad, que permiten producir agua de la alta calidad necesaria a partir de diferentes fuentes naturales o de aguas residuales, si no que se ofrece además la posibilidad de trabajar con equipos compactos y flexibles con elevados valores de área de membrana por volumen de equipo. Considerando que las instalaciones de tratamiento de agua necesitan por lo general cientos de miles de metros cuadrados de área de membra-

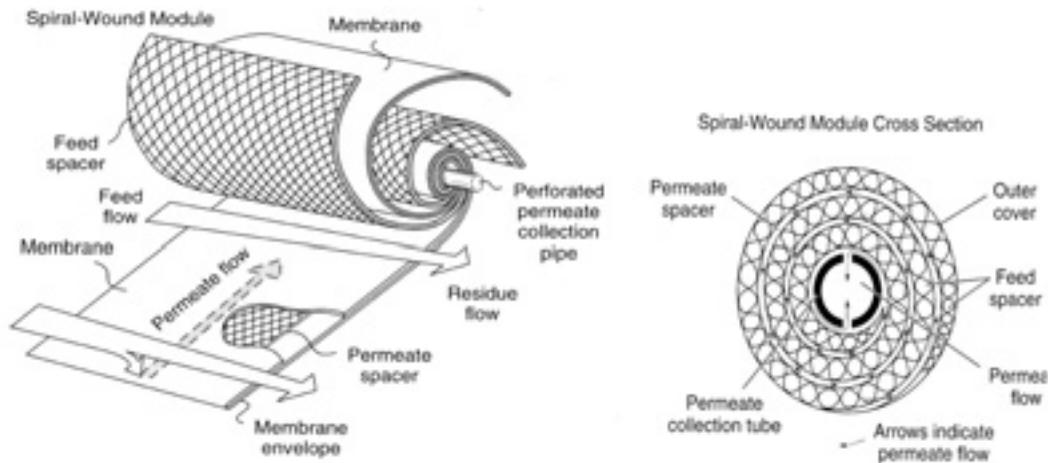


Figura 5. Componentes y sección transversal de los módulos de membranas con enrollamiento en espiral (tomado de Baker, R.W., 2000).

na, la configuración óptima del módulo de membranas es aquella que incorpore las siguientes características:

- Elevada relación área de membrana / volumen de equipo.
- Alto grado de turbulencia que promueva la transferencia de materia.
- Bajo consumo energético por unidad de volumen de agua producida.
- Bajo coste por unidad de metro cuadrado de membrana.
- Diseño que facilite la limpieza de la membrana.
- Diseño modular.

Algunas de las características anteriores se excluyen mutuamente. Por ejemplo, la limpieza mecánica de las membranas solo es posible en unidades en las que se pueda acceder directamente a la membrana, un tipo de diseño que aumenta el coste por unidad de área. Por otra parte, solo es posible alcanzar una elevada relación área / volumen haciendo que los canales de flujo sean estrechos, lo que perjudica la creación de turbulencia, y a su vez dificulta la limpieza. A continuación se presentan las principales configuraciones de los equipos de membranas utilizados en operaciones de purificación y tratamiento de agua:

- *Configuración de enrollamiento en espiral (figura 5).* Se superponen capas de membranas planas separadas mediante espaciadores. El conjunto se enrolla alrededor de un tubo central perforado cuya función es recoger el agua que permea a través de las membranas. La alimentación recorre el módulo en dirección axial. El permeado recorre la espiral hasta llegar al tubo colector. Es el diseño más económico, aunque susceptible de ensuciamiento, por lo que únicamente se emplea en NF y OI con aguas convenientemente pre-tratadas.
- *Membranas de fibra hueca (figura 6).* Las membranas son capilares con un diámetro interno que puede variar en un amplio intervalo desde los 50 a los 3000 μm ; los manojos de fibras huecas se empaquetan e introducen en un contenedor tubular. Una vez empaquetadas ofrecen una excelente relación entre área superficial y volumen de equipo, y es la configuración más extendida en operaciones de MF/UF. Sin embargo, están más expuestas a problemas de ensuciamiento, por lo que en operaciones de biorreactores con membranas sumergidas compiten con la configuración de placas y marcos. La circulación del agua puede introducirse por la carcasa, y el permeado se recoge por el extremo abierto del interior de las fibras. Los sólidos quedan retenidos sobre la pared externa de las membranas, de

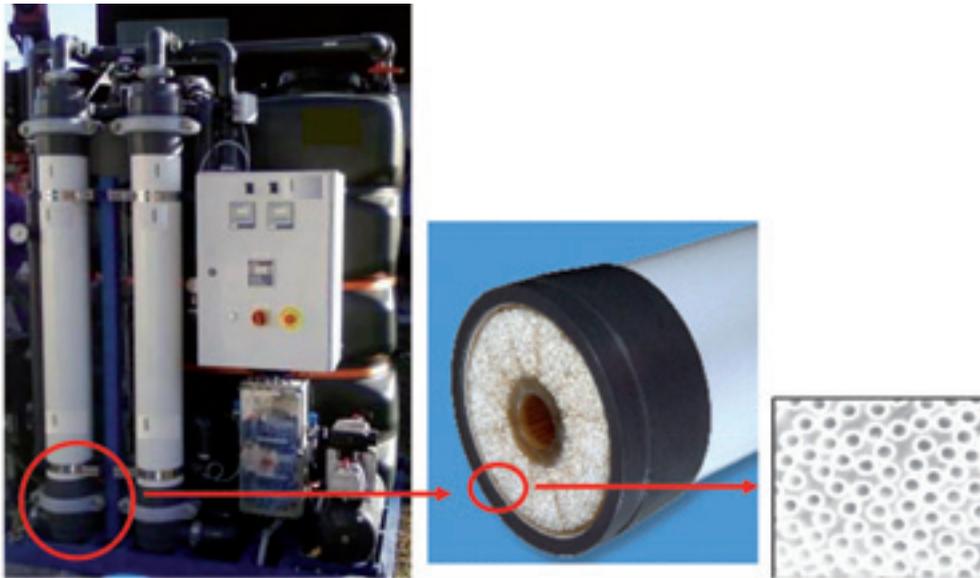


Figura 6. Módulo de membranas de fibras huecas utilizado en operaciones de UF, en modo filtración total. Detalle del empaquetamiento de las membranas y sección transversal de las fibras huecas.

donde son retirados mediante lavado por arrastre superficial y retrolavado a través de la membrana porosa. Se utilizan fibras de pequeño diámetro interno y espesor de membranas relativamente grueso, para soportar las presiones hidrostáticas aplicadas. En el segundo caso la alimentación se introduce por el interior de las fibras y para minimizar la caída de presión, el diámetro interno suele ser mayor que en el caso anterior.

- *Membranas tubulares (figura 7)*. Se utilizan casi exclusivamente en operaciones de ultrafiltración, en las que la elevada resistencia al ensuciamiento es una ventaja suficiente frente a su mayor coste. El tubo microporoso actúa como soporte de la capa de membrana selectiva. Los tubos tienen un diámetro elevado, entre 5-15 mm, que evita el atascamiento y el elevado grosor del tubo soporte facilita la aplicación de altas presiones en las etapas de limpieza de las membranas, e incluso posibilita la limpieza mecánica.
- *Módulo de placas y marcos (figura 8)*, se utiliza para aguas de baja calidad, con alto contenido en sólidos. La membrana plana, de forma rectangular o circular separa el canal de alimentación y el de permeado, cerrados por sendos espaciadores y pla-

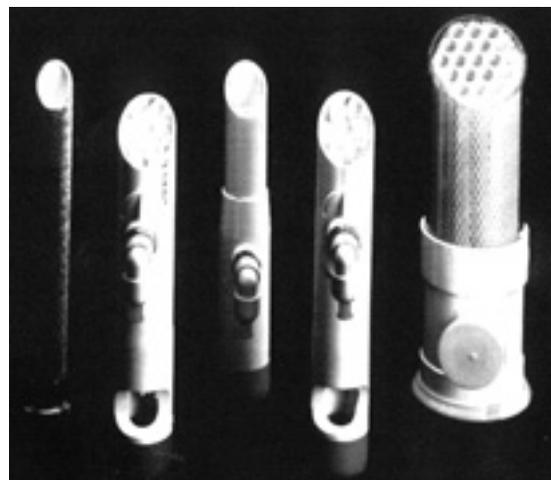


Figura 7. Módulos tubulares utilizados en UF que incorporan soportes microporosos cerámicos.

cas. Los elementos pueden agruparse en un conjunto presurizado, o bien forman un conjunto de cassettes independientes, configuración que permite insertarlos y separarlos individualmente, sin necesidad de desmantelar el conjunto. Sin embar-

go, su uso se limita a operaciones de baja presión, como la MF/UF. Compiten con la configuración de fibras huecas en biorreactores con membranas sumergidas. En la fotografía se muestra la membra-

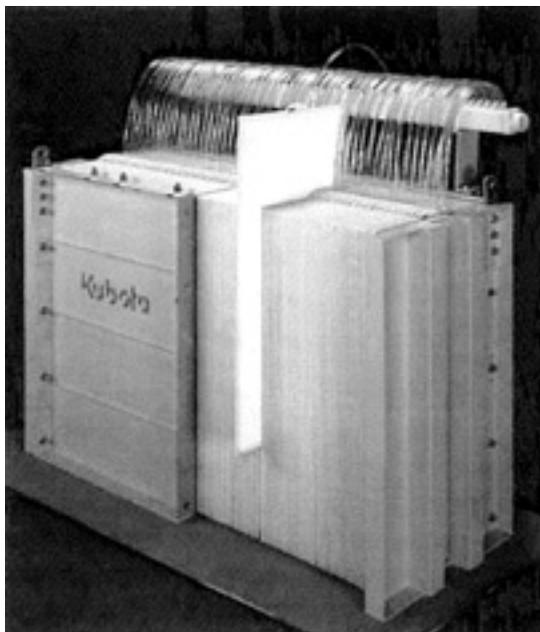


Figura 8. Instalación tipo placas y marcos de membranas planas de UF para uso en biorreactores con membranas sumergidas.

na de Kubota que aplica diferencias de presión transmembrana del orden de 0.05 bar, por lo que no necesita una construcción robusta. Cada elemento está formado por dos hojas rectangulares selladas en su periferia a un marco de plástico y el permeado se recoge del interior de cada uno de ellos. Las membranas de electrodiálisis se presentan generalmente empaquetadas en configuración tipo placas y marcos. El conjunto de membranas y espaciadores comienza y termina en las celdas que contiene los electrodos tal y como se esquematiza en la figura 9.

3. Resultados

3.1. Ultrafiltración / nanofiltración escala laboratorio

En esta sección se presenta un resumen de los principales resultados obtenidos por el grupo T6 (Universidad de Extremadura) en el estudio del tratamiento terciario utilizando membranas de ultrafiltración y nanofiltración a escala laboratorio. Los ensayos se realizaron con muestras del efluente secundario de una planta de tratamiento de aguas residuales urbanas. En este efluente secundario se disolvieron los contaminantes emergentes seleccionados para el estudio:

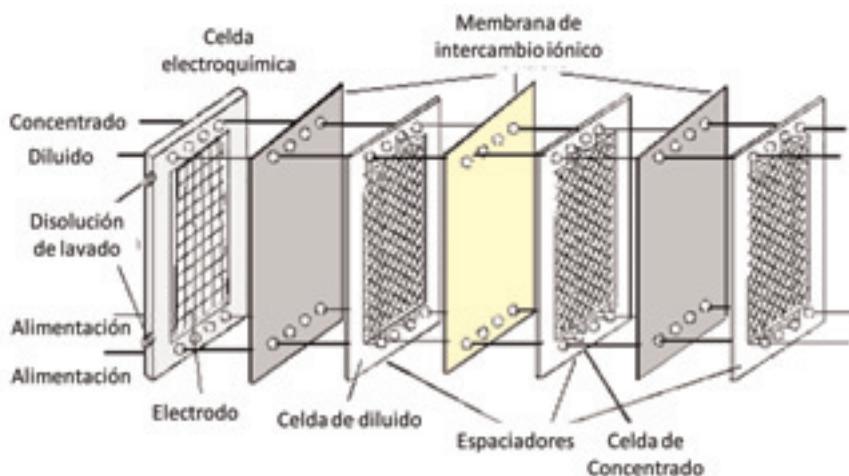


Figura 9. Esquema de una celda de electrodiálisis conteniendo electrodos, membranas y espaciadores como elementos integrantes del sistema de placas y marcos.

acetaminophen, antipyrine, atrazine, caffeine, diclofenac, flumequine, hydroxybiphenyl, isoproturon, ketorolac, metoprolol y sulfamethoxazole, añadiendo una concentración inicial de 0.5 mg/L de cada uno de los compuestos.

3.1.1. Metodología experimental: membranas y equipos

Se llevaron a cabo experimentos con cuatro tipos de membranas pertenecientes a la categoría de ultrafiltración. Dos de ellas, la PW y la PT con tamaños de corte de peso molecular de 20000 y 5000 Da respectivamente están compuestas de poliétersulfona mientras que la GK y la GH de 2000 y 1000 Da están formadas por un material compuesto con fibras de poliamida. De acuerdo con estudios realizados con estas y otras membranas similares, (Park et al., 2007) las membranas de poliétersulfona son más hidrofóbicas que las de poliamida.

Los experimentos de nanofiltración se realizaron con cuatro membranas con tamaños de corte entre 150 y 300 Da. Las membranas DL, DK y HL están compuestas por una película fina de polisulfona-poliamida y pueden considerarse hidrofílicas mientras que la membrana CK fabricada de acetato de celulosa tiene carácter hidrofóbico (Benítez et al., 2009; Jin et al., 2007; Verliefde et al., 2007). Todas las membranas citadas anteriormente, tanto de UF como de NF, tienen una carga neta superficial negativa a pH neutro.

Los experimentos se realizaron en la instalación experimental P-28 suministrada por CM CELFA. La unidad consta de un tanque de alimentación presurizado y termostatzado con una capacidad de 0,5 litros conectado a una bomba de recirculación con caudal regulable que hace circular el líquido a tratar tangencialmente sobre la superficie de la membrana. El área efectiva de filtración es de 0,0028 m². El tratamiento mediante UF / NF se realizó en modo concentración, por el que el retenido era recirculado continuamente al tanque de alimentación mientras que el permeado fue recogido por separado a lo largo de los experimentos.

Cada experimento constaba de tres fases: en primer lugar se medía el flujo de permeado con agua ultrapura, J_{wi} con el objeto de determinar la permeabilidad hidráulica de la membrana. A continuación se procedía a realizar la filtración de la muestra de agua residual dopada. Periódicamente se medía el caudal de permeado y se tomaban las muestras para la determinación de los parámetros de calidad y de los contaminantes. Como punto final de cada experimento se fijó un factor de reducción de volumen (VRF) igual a tres, el cual se define como

$$(9) \quad VRF = \frac{V_0}{V_R},$$

donde V_0 es el volumen inicial de agua a tratar y V_R el que queda como retenido tras el proceso. Finalmente, se midió el caudal J_{wf} con agua ultrapura después del paso del agua residual tras una secuencia de tres lavados de cinco minutos de duración de la superficie de la membrana.

Se realizaron análisis de DQO, COT, absorbancia a 254 nm (A_{254}), concentración total de fósforo (P), concentración total de nitrógeno (N), turbidez y se determinó la concentración de compuestos contaminantes emergentes tanto en el agua residual de partida como en el permeado y retenido final, mediante HPLC/Diodo-Array.

3.1.2. Influencia de las variables de operación sobre el flujo de permeado

Se observó como el flujo de permeado obtenido en las membranas de ultrafiltración para las mismas condiciones de operación siguió la secuencia PW > PT > GK > GH lo que se explica teniendo en cuenta que un menor MWCO implica una mayor resistencia al paso de fluido. Para nanofiltración el flujo de permeado generado por cada membrana siguió el siguiente orden HL > DL > DK ≈ CK lo que es debido a diferencias en la naturaleza de estas membranas que hacen que su comportamiento sea distinto a pesar de tener similares tamaños de corte de peso molecular.

Tanto en los experimentos realizados con las membranas de ultrafiltración PT y PW como en los desarrolla-

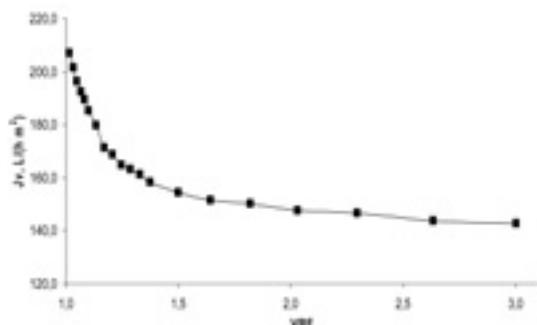


Figura 10. Evolución del flujo de permeado con el VRF para la membrana PT a PTM= 9 bar, $v = 2$ m/s y $T = 20$ °C.

dos con las de nanofiltración DL y HL, un aumento en la presión transmembrana, a temperatura y caudal de recirculación constante, se tradujo en un aumento lineal del flujo de permeado al filtrar agua ultrapura (J_{wv}). La evolución típica del flujo de permeado durante la etapa de filtración del agua residual se muestra en la figura 10. Según esta evolución del flujo de permeado, a medida que aumenta el VRF se pueden distinguir tres etapas: un periodo inicial con un rápido descenso del flujo de permeado, una segunda etapa con descenso moderado y una última, a partir de VRF igual a 2,5, con un muy leve decrecimiento del flujo hasta alcanzar el estado estacionario.

Esto se explica teniendo en cuenta los distintos fenómenos de ensuciamiento, provocados en principio por un rápido bloqueo inicial y adsorción de materia orgánica hidrofóbica en la superficie y en los poros de la membrana y en segundo lugar por la formación de la torta de solutos presentes en el agua residual en la superficie (Abdessemed et al., 1999). Dicha torta se comprime al aumentar la presión transmembrana aumentando la resistencia e impidiendo que el flujo aumente linealmente como sucede en el caso del agua ultrapura. El fenómeno de ensuciamiento anteriormente mencionado fue mayor para las membranas con mayor MWCO teniendo una menor relevancia en los experimentos de nanofiltración.

A continuación se analizó la influencia de las diferentes variables de operación sobre el flujo de permeado obtenido al final de los experimentos ($J_{VRF=3}$). Se observó que el flujo de permeado aumentó al incrementar la

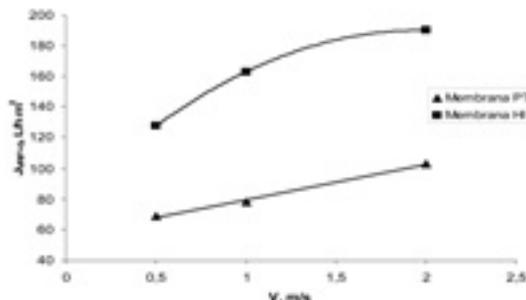


Figura 11. Influencia de la velocidad de corriente de recirculación en el caudal de permeado en las membranas PT y HL.

PTM, pero el aumento no fue lineal, sino que las diferencias fueron pequeñas a elevados valores de PTM. Por lo tanto, el ensuciamiento de las membranas fue superior para valores más altos de PTM.

Asimismo, se comprobó que un aumento en la velocidad de circulación tangencial (v) del fluido repercute en un incremento en el flujo de permeado. Como se muestra en la figura 11, el flujo de permeado aumentó de forma lineal en los experimentos de UF, mientras que para NF el caudal de permeado aumentó con la velocidad tangencial hasta alcanzar un valor asintótico. Esta tendencia es debida a que un aumento en la velocidad sobre la membrana aumenta la turbulencia, provocando que parte de las sustancias acumuladas en la superficie se desprendan a consecuencia de las fuerzas hidrodinámicas, al mismo tiempo que disminuye la polarización de concentración en las inmediaciones de la membrana, poniendo en evidencia que el ensuciamiento externo contribuye significativamente en el fenómeno de ensuciamiento global (Abdessemed et al., 1999; Mameri et al., 2000). El hecho de que el ensuciamiento externo sea menos importante en las membranas de nanofiltración provoca que el flujo de permeado permanezca prácticamente constante por encima de un determinado valor de velocidad.

Al aumentar la temperatura se observa un aumento del flujo, que se asigna debido a una disminución en la viscosidad del fluido que atraviesa la membrana y un aumento de su difusividad, favoreciendo ambos factores el incremento de flujo de permeado antes mencionado.

Por último, se estudió la influencia del tipo de membrana, obteniéndose los mayores flujos con las membranas de mayor MWCO. Aunque las membranas PW y PT están compuestas de polietersulfona (hidrofóbicas) y las GK y GH de fibras de poliamida (hidrofilicas), ambos materiales mostraron un comportamiento similar. Con las membranas de nanofiltración se obtuvieron distintos flujos finales de permeado para las mismas condiciones de temperatura, presión y velocidad tangencial, y estas diferencias se atribuyen a diferencias en su composición y naturaleza interna. Así pues, la membrana CK genera el menor de los caudales al ser la más hidrofóbica mientras que la HL aporta el mayor flujo de permeado.

La disminución del flujo de permeado a medida que avanza el proceso de filtración puede describirse mediante el modelo de resistencias en serie, Ecuaciones (6) y (7). Se constató que la recuperación de la capacidad de filtración de la membrana tras el lavado fue superior en los experimentos de NF. Esto se explica teniendo en cuenta que en estos casos las sustancias presentes en el agua residual penetran en menor medida en el interior de las membranas al presentar estas un tamaño de poro inaccesible para la mayoría de ellas. Por lo tanto, la resistencia debida a ensuciamiento es ejercida fundamentalmente por los contaminantes depositados en la superficie de la membrana (R_{ef}) y es susceptible de ser retirada por limpieza con agua. Sin embargo, el porcentaje de recuperación alcanzado en las membranas de UF fue menor a medida que aumentó su tamaño de corte y en condiciones de operación en que el ensuciamiento interno es mayor.

La evolución de las distintas resistencias al variar la velocidad de recirculación manteniendo el resto de condiciones constantes en experimentos realizados con la membrana PT se muestra en la figura 12. En cuanto a la importancia de la contribución parcial de cada uno de los componentes de la resistencia total, se observó que las resistencias de la membrana R_m y del ensuciamiento interno R_{if} permanecieron prácticamente constantes para distintas velocidades tangenciales, tanto en los experimentos de UF como en los de NF. Sin embargo, sí se constató un descenso en R_{ef} a medida que se aumentó la velocidad tangencial debido a que dicho aumento favorece la transferencia

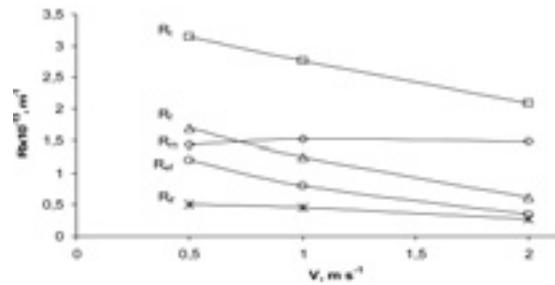


Figura 12. Efecto de la velocidad tangencial sobre las resistencias a la filtración con la membrana PT.

de materia en la superficie de la membrana reduciendo la acumulación superficial de solutos y la concentración por polarización.

De los resultados obtenidos en los experimentos de UF y NF realizados a diferente presión transmembrana se deduce que la resistencia inherente a la membrana es prácticamente independiente de la presión, mientras que R_{ef} , debida a la capa de torta, aumenta a medida que lo hace la presión transmembrana, lo que se explica por la mayor compactación de dicha capa. Al variar la temperatura de los experimentos manteniendo el resto de condiciones de operación constantes se produjo un descenso en el valor de R_m debido al menor valor de la viscosidad del líquido y al aumento del coeficiente de transferencia de materia. Las resistencias asociadas al ensuciamiento permanecieron prácticamente constantes.

3.1.3. Retención de los principales parámetros generales de calidad del agua residual

El objetivo de la filtración es mejorar la calidad del efluente final mediante la retención de sustancias contaminantes, generando así un permeado con un menor contenido de dichos compuestos. En general se alcanzaron menores niveles de retención en UF que en NF. Así, en UF los valores de coeficientes de retención fueron de un 80% para la turbidez, entre un 60 y 80% para absorbancia, fósforo, DQO y COT y menos de un 36% para nitrógeno. Sin embargo, con las membranas de NF todos los coeficientes de retención excepto el del nitrógeno superaron el 80%.

La retirada de fósforo, moderada en UF y alta en NF, se explica teniendo en cuenta que el fósforo está presente en compuestos orgánicos formando complejos de alto peso molecular o como fósforo libre que son repelidos por las cargas negativas presentes en la membrana. Por el contrario, la eliminación de nitrógeno total (principalmente amonio) fue bastante limitada probablemente por el bajo peso molecular de los compuestos y la baja retención de amonio cargado positivamente. Se realizaron cultivos microbiológicos para cuantificar la presencia de coliformes en el agua residual y en los permeados generados, constatando que en todos los casos se logró la eliminación total de dichos patógenos en el agua filtrada al ser su tamaño mayor que cualquiera de los poros de las membranas utilizadas.

En cuanto a la influencia de las condiciones de operación, los resultados permitieron deducir que un aumento en la PTM aumenta el porcentaje de reducción de los parámetros generales de calidad del agua, lo cual es debido a que una mayor diferencia de presión provoca una mayor compresión de la torta acumulada en la superficie de la membrana, actuando dicha torta como un medio filtrante adicional más efectivo al estar más compactado.

Al disminuir la velocidad de circulación tangencial sobre la membrana también disminuye la efectividad de la separación, lo cual es debido a que una menor velocidad de paso implica una reducción de la turbulencia que provoca un aumento de la polarización de la concentración, haciendo que los porcentajes de rechazo sean menores. Por otra parte, al aumentar la temperatura disminuye la capacidad de retención a consecuencia del incremento en el flujo que lleva asociado el descenso en la viscosidad del fluido.

Por último, en los experimentos de ultrafiltración se hace patente la influencia de los distintos tamaños de corte (MWCO) de las membranas sobre los coeficientes de rechazo correspondientes a los parámetros relacionados con la materia orgánica (DQO, COT y A_{254}), siendo la secuencia obtenida $GH > GK > PT > PW$ (figura 13). Sin embargo, no pareció influir en la disminución de turbidez, fósforo y nitrógeno. Con las membranas de NF, la retirada de DQO, COT, A_{254} , turbidez y P fue similar para las membranas DL, DK y HL y

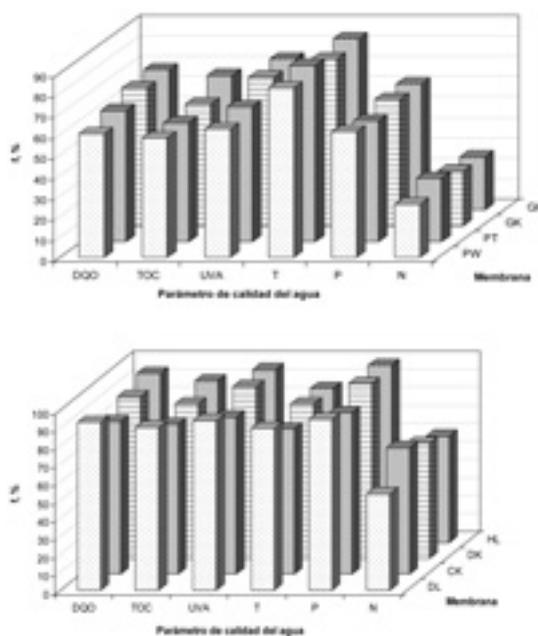


Figura 13. Efecto del tipo de membrana en los coeficientes de rechazo. (a) UF; (b) NF.

menores para la CK, comportamiento que se explica teniendo en cuenta la baja contribución de la adsorción a la retirada de compuestos orgánicos hidrofóbicos. Sin embargo para el N la secuencia fue $CK > DK > HL > DL$.

En general, el principal mecanismo de retención para la materia orgánica es por exclusión en base al tamaño de los contaminantes; como consecuencia, los factores de retención fueron mayores en NF. En UF, el estrechamiento y bloqueo de poros derivado de los fenómenos del ensuciamiento interno puede conducir a mayores retenciones. Del mismo modo, repulsiones electrostáticas entre las cargas negativas de la superficie de la membrana y aniones o moléculas deprotonadas en disolución favorecen la separación.

3.1.4. Retención de compuestos contaminantes emergentes en el agua residual

El estudio de eliminación de contaminantes emergentes se ha llevado a cabo mediante las membranas de

ultrafiltración PT y PW, y las de nanofiltración HL y CK, por ser las que conducen a los resultados más favorables según se ha comentado en apartados anteriores. Utilizando el efluente secundario dopado con concentraciones de 0,5 mg/L de once compuestos (acetaminophen, antipyrine, atrazine, caffeine, diclofenac, flumequine, hydroxybiphenyl, isoproterenol, ketorolac, metoprolol y sulfamethoxazole), los resultados sobre retención de los contaminantes seleccionados se exponen en la figura 14.

Al emplear la membrana de NF HL se obtuvieron eliminaciones de estos compuestos superiores al 80%, excepto para acetaminophen, cuya eliminación no superó el 30%. Por su parte, la membrana de NF CK condujo a valores de coeficientes de retención más bajos, lo cual puede explicarse por su mayor tamaño de poro. Sin embargo, los niveles de retención de los contaminantes seleccionados con membranas de ultrafiltración fueron relativamente bajos, excepto para hydroxybiphenyl que se retuvo en torno al 90%. En general, estos coeficientes de retención de los contaminantes emergentes en efluente secundario fueron ligeramente superiores que los obtenidos en experimentos similares realizados con los contaminantes disueltos en agua ultrapura. Este efecto puede explicarse por la adsorción de contaminantes hidrofóbicos sobre la materia orgánica presente en el agua residual o por la formación de una capa de torta sobre la membrana, que actúa como una segunda barrera para la retención de los contaminantes emergentes (Jerman et al., 2009).

En cuanto a la influencia de las principales variables de operación sobre la retención de los contaminantes seleccionados, el efecto del pH fue negativo sobre la retención de los compuestos cargados negativamente (sulfamethoxazole, flumequine, ketorolac y diclofenac) cuando se emplearon membranas de UF, lo cual puede explicarse teniendo en cuenta la menor participación del mecanismo de adsorción de contaminantes a elevados pHs, pues la adsorción está favorecida para las especies neutras. Por el contrario, el efecto del pH fue ligeramente positivo en el caso de las membranas de NF, lo cual es debido al aumento de la contribución de las repulsiones electrostáticas a elevados pHs. Finalmente, el efecto del pH fue despreciable para el resto de los contaminantes investigados.

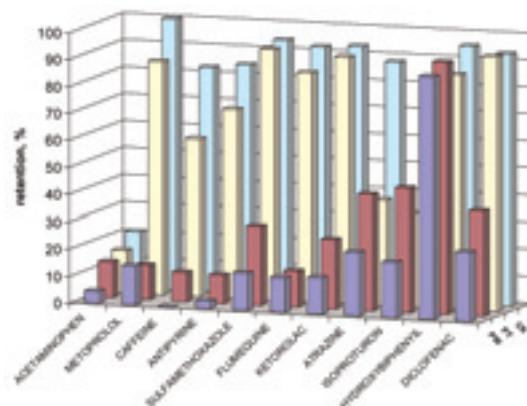


Figura 14. Influencia del MWCO y de la naturaleza de las membranas de UF (PT y PW) y NF (HL y CK) sobre la retención de los contaminantes emergentes.

Por su parte, tanto la PTM como la temperatura ejercieron un efecto positivo sobre la retención de contaminantes, ya que estos aumentos condujeron a un incremento del flujo de permeado, encontrándose éste más diluido. Finalmente, un incremento en la velocidad tangencial produjo un pequeño aumento de los coeficientes de retención, pues el aumento de la turbulencia sobre la superficie de la membrana elimina parte de los solutos acumulados en la torta, lo que conduce a una menor concentración de contaminantes sobre la superficie de la membrana, aumentando así su retención.

3.2. Demostración in-situ del proceso integrado UF/OI a escala planta piloto

En esta sección se presenta un resumen de los principales resultados obtenidos por el grupo T8 (Universidad de Cantabria) en el estudio del tratamiento terciario utilizando membranas de ultrafiltración y ósmosis inversa a escala planta piloto. Todo el trabajo se ha realizado en una EDAR, utilizando como agua de alimentación el efluente secundario. Se han controlado los criterios establecidos en el RD 1620/2007 para reutilización de aguas regeneradas en usos industriales (tabla 3), además de otros parámetros físico-químicos de interés: conductividad, COT, etc.

Tabla 3. Criterios de calidad para la reutilización de las aguas para uso industrial (RD 1620/2007)

	Uso del agua previsto: 3. Usos industriales				
	Valor máximo admisible (VMA)				
	Nematodos intestinales	<i>E. coli</i>	Sólidos en suspensión	Turbidez	Otros criterios
Calidad 3.1					
a) Aguas de proceso y limpieza excepto industria alimentaria	No se fija límite	10.000 ufc/100 mL	35 mg/L	15 NTU	Legionella spp.: 100 ufc/L
b) Otros usos industriales					
c) Aguas de proceso y limpieza para uso en la industria alimentaria	1 huevo/10 L	1.000 ufc/100 mL	35 mg/L	No se fija límite	Legionella spp.: 100 ufc/L
Calidad 3.2					
a) Torres de refrigeración y condensadores evaporativos	1 huevo/10 L	Ausencia	5 mg/L	1 NTU	Legionella spp.: Ausencia ufc/L

En la tabla 3 se observa que las exigencias microbiológicas son estrictas para reutilización en circuitos de refrigeración. No obstante, el usuario industrial es en muchos casos más exigente, ya que la mayor parte de las aplicaciones como agua de proceso y circuitos de refrigeración requieren al menos un ablandamiento previo, siendo frecuente el estándar de agua desionizada para generación de vapor de proceso, y de agua ultrapura para vapor de turbina (Judd y Jefferson, 2003).

El objetivo por lo tanto ha sido desarrollar un proceso de tratamiento terciario de los efluentes de salida del tratamiento secundario de aguas residuales, que permita alcanzar la calidad de agua necesaria en los distintos tipos de usos industriales. Este objetivo general se ha desarrollado a través de tres objetivos parciales descritos en esta sección:

1. Caracterización físico-química y microbiológica del efluente secundario de EDAR durante un periodo suficientemente representativo, que permita conocer las características del agua de partida, materia prima del tratamiento terciario integrado que se desea diseñar.
2. Diseño y construcción de una planta piloto que integre las tecnologías de UF / OI, con capacidad para absorber las perturbaciones en la calidad del agua de partida determinadas en el apartado anterior.

3. Demostración in-situ del tratamiento del efluente secundario de EDAR, para obtener la calidad del agua necesaria para uso industrial.

3.2.1. Caracterización temporal del efluente secundario de EDAR

El efluente secundario de la EDAR fue caracterizado exhaustivamente durante un periodo de 18 meses (enero 2009-junio 2010), con objeto de valorar la variabilidad en sus características físico-químicas. En la tabla 4 se presenta un resumen de los parámetros relacionados con el RD 1620/2007, así como otros parámetros de interés en relación a la reutilización industrial, indicándose el valor mínimo y máximo observados y el valor promedio de todas las muestras recogidas (unas 130). Asimismo, se caracterizó la presencia de micro-contaminantes (emergentes y prioritarios en el conjunto del proceso de tratamientos de las aguas residuales: entrada y salida de EDAR, salida UF, permeado de OI y tratamiento avanzado del concentrado de OI).

Al comparar los valores promedio con los VMAs para reuso industrial (tabla 3) se observa que el efluente secundario no cumple con el criterio de contenido en *E.coli*. Los valores promedio de turbidez y TSS cumplen los VMA establecidos para la calidad 3.1, es

Tabla 4. Caracterización del efluente de salida de la EDAR. Enero 2009-junio 2010

Parámetro	Rango	Promedio
Turbidez (NTU)	1,12-26,3	6,6
TDS (mg/l)	267-3320	639
TSS (mg/l)	1,0-30	10,7
Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	571-6300	1281
Salinidad (‰)	0,30-3,40	0,69
COT (mg/l)	4,6-50,8	22
Polisacáridos (mg glucosa /l)	1,5-12,4	5,6
Proteínas (mg/l)	3,2-15,4	9,5
SiO_2 (mg/l)	6,1-10,3	8,2
Nitrógeno amoniacal (mg/l)	17,3-60,8	35,7
Coliformes totales (ufc/100 ml)	$6,3 \cdot 10^3$ - $5,2 \cdot 10^6$	870.268
E. Coli (ufc/100ml)	$3,1 \cdot 10^3$ - $7,7 \cdot 10^5$	161702
Legionella (ufc/L)	<1	< 1

decir, como agua de proceso y de limpieza, aunque no los exigentes criterios establecidos para agua de refrigeración. Por otra parte, la conductividad media del efluente secundario es casi de 1300 mS/cm, muy superior al estándar para el agua desionizada de uso industrial, establecido en 20 mS/cm. En conclusión, se propone un tratamiento mediante UF que persigue la eliminación de sólidos en suspensión, turbidez y carga microbiológica, y una etapa adicional de ósmosis inversa para la reducción de la conductividad y materia coloidal (Ortiz y cols., 2010).

3.2.2. Planta piloto de ultrafiltración y ósmosis inversa

La figura 15 muestra un diagrama flujo de las unidades de ultrafiltración y ósmosis inversa que fueron instaladas y operadas en la EDAR. El efluente secundario es bombeado desde la arqueta de salida para alimentar la planta piloto de UF. Se aplicó una criba (130 μm) y se dosificó coagulante. La unidad de UF fue equipada con dos módulos (HDG4000XF, NORIT), con un área de membrana de 40 m² cada uno y un tamaño de poro medio nominal de 0.02 μm , equivalente a un tamaño de corte molecular de unos 150 kDa. Las membranas

son fibras huecas compuestas PES/PVP con un diámetro interno de 0.8 mm, un espesor de membrana de 0.25 mm, y una longitud efectiva de 1.5 m.

La UF se operó en modo filtración total. Durante el ciclo de producción el agua entra por la parte superior de los módulos, circulando por el interior de las fibras, generándose flujo de permeado máximo de 3 m³/h. Los sólidos se depositan sobre la pared interna de las fibras. A intervalos regulares, se realizan ciclos de limpieza que consisten en una primera fase de arrastre de sólidos haciendo circular agua de alimentación mezclada con aire por el interior de las fibras en sentido ascendente, seguido de un retrolavado que impulsa agua de permeado desde el exterior al interior de las fibras a través de la membrana porosa, con un caudal elevado (20 m³/h). La duración normal del ciclo de producción es de 45 min, mientras que el ciclo de lavado tiene una duración total de 2 minutos. Finalmente, se realizaron ciclos de limpieza química cada 24 horas, que consisten en retrolavados con agua de permeado a la que se dosificó NaOH y NaOCl, para la eliminación de materia orgánica y con HCl a pH 2 para la eliminación de depósitos de sales. Se observó que las situaciones de elevada conductividad en el efluente secundario de la EDAR produjeron un ensuciamiento severo de las membranas de UF que no pudo ser eliminado mediante la limpieza química estándar. En estos casos, la limpieza CIP (*clean-in-place*) consiguió la recuperación efectiva.

El permeado de la instalación de UF se utilizó como alimentación de la planta piloto de OI, que incorpora dos módulos en serie de membranas de poliamida con configuración en espiral (LFC1-4040, Hydranautics). Cada modulo aporta un área de 7.9 m². La OI fue operada con recirculación parcial de la corriente de retenido, con objeto de incrementar el % de recuperación (Eq. 3). Se dosificó un antiincrustante con objeto de prevenir la formación de depósitos de carbonato de calcio y otras especies. El caudal de entrada se mantuvo constante en 20 L/min, a una presión de 11 bar. El caudal de permeado obtenido en estas condiciones, para una membrana limpia, fue de 28 L/hm². El criterio utilizado para iniciar un ciclo de limpieza fue el descenso de un 10% en el flujo de permeado. Para ello se hacer circular agua de permeado a través del

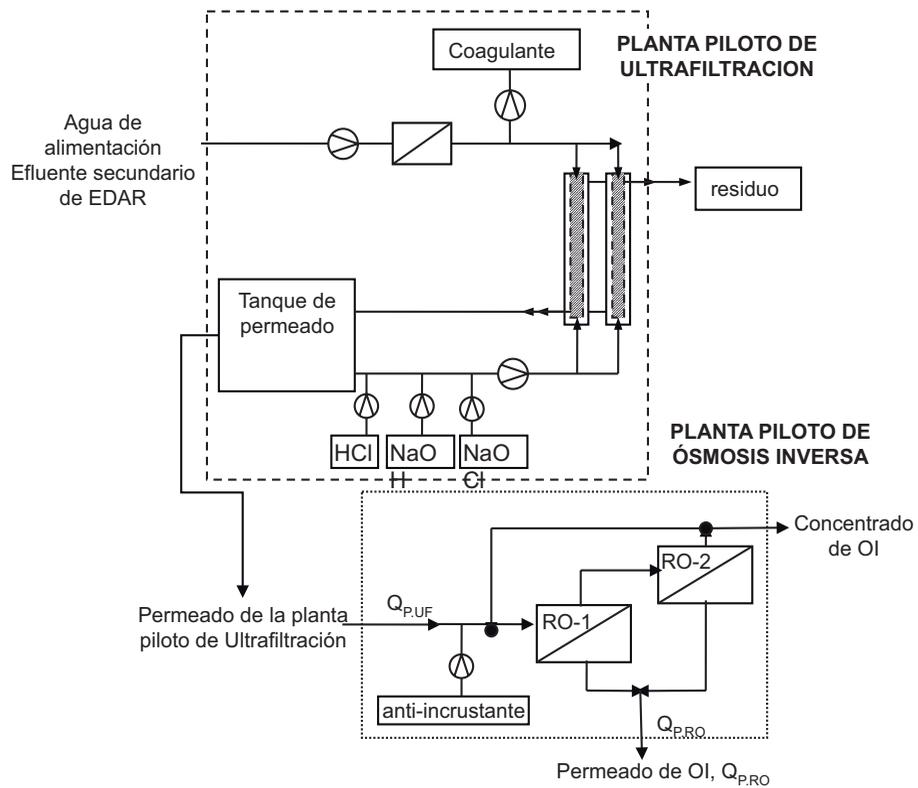


Figura 15. Diagrama de flujo de la planta piloto de UF / OI.



Figura 16. Detalle de la unidad de ósmosis inversa en el interior de la caseta instalada en la EDAR y detalle de la unidad de ultrafiltración antes de ser colocada en el interior de la caseta.

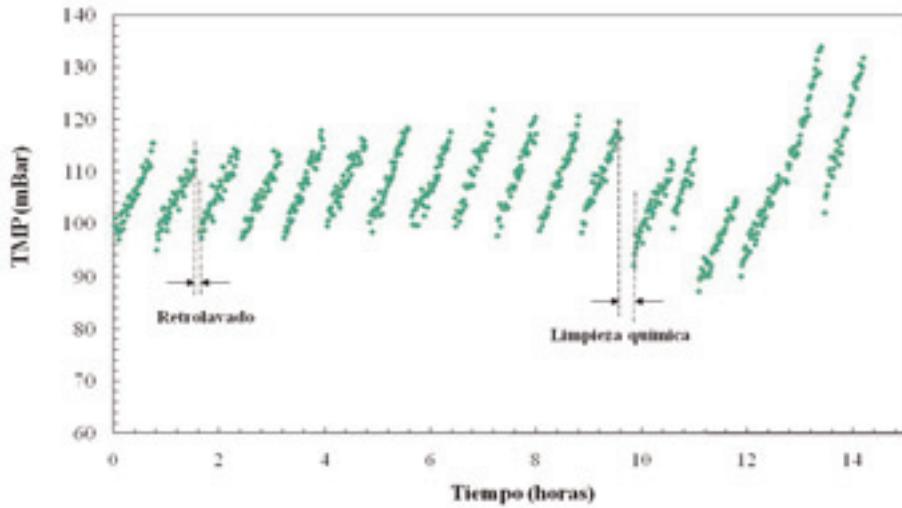


Figura 17. Comportamiento cíclico de la UF. Datos de operación en continuo en la planta piloto.

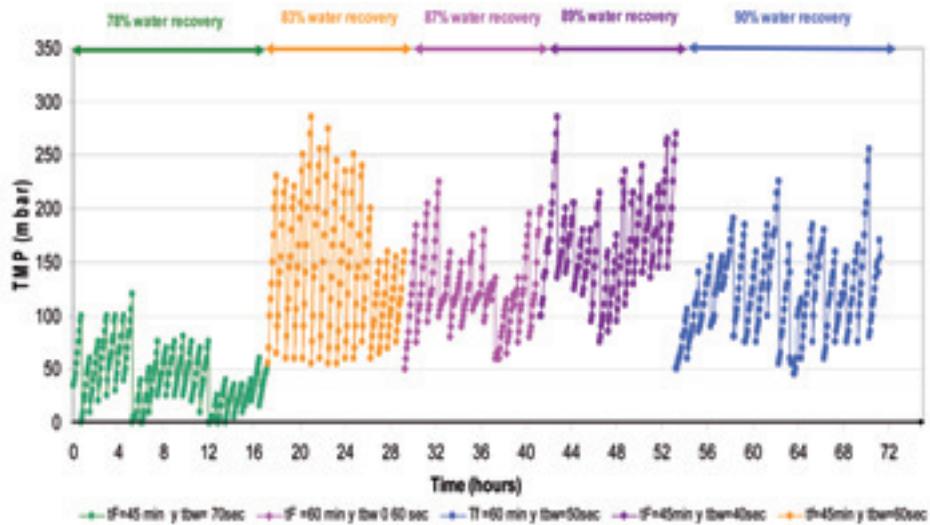


Figura 18. Optimización de la productividad de la etapa de UF.

canal del retenido, al caudal normal de operación, durante 15 minutos. En situaciones de ensuciamiento severo se aplicaron limpiezas CIP con una disolución de ácido cítrico (2 wt. %).

A continuación se presenta un resumen de los principales resultados de operación de la instalación de demostración de las tecnologías de UF y OI.

3.2.3. Resultados de operación de la planta piloto de ultrafiltración

En la UF las principales variables de operación son: el tiempo del ciclo de filtración, la duración de los retrolavados, el intervalo de tiempo que hay entre las limpiezas químicas y la adición o no de coagulante.

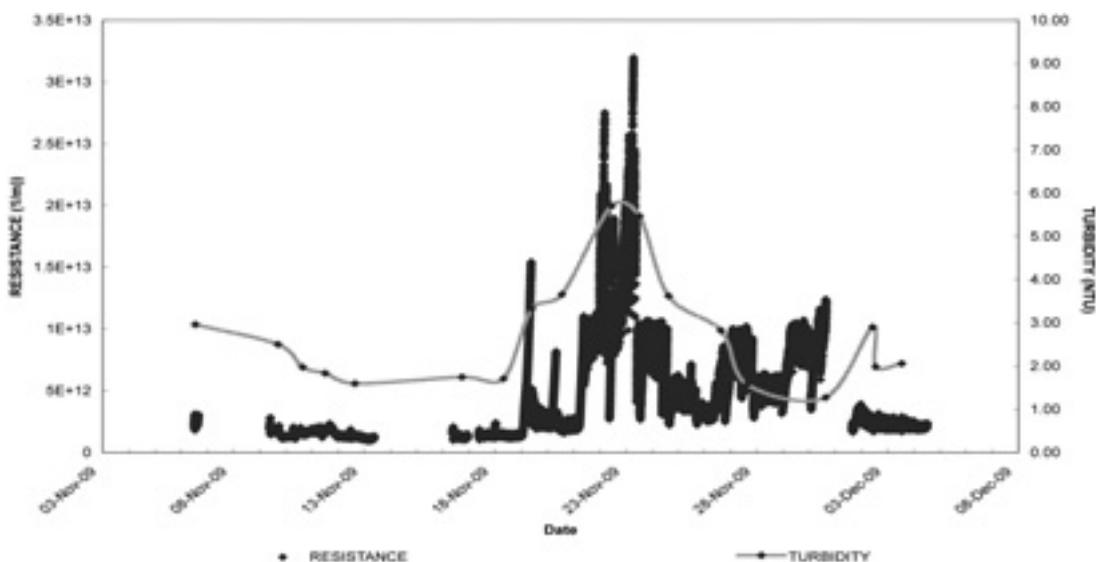


Figura 19. Correlación entre la resistencia al flujo y la turbidez del agua de aporte a la unidad de UF. Datos correspondientes a 1 mes de operación en continuo.

En la figura 17 se muestran el patrón de operación de la unidad de UF, observándose los ciclos de producción, retrolavado y limpieza química. Al comienzo del ciclo de filtración la presión transmembrana (TMP) tiene un valor de aproximadamente 96 mbar, debida a la resistencia que ejerce la membrana (R_m). A medida que transcurre el tiempo el valor de la TMP aumenta, ya que se suma la resistencia de filtración (R_f) debida a la torta de sólidos depositados sobre la membrana (R_{ep}) y al ensuciamiento interno (R_{ip}). Transcurrido el tiempo de filtración se activa el retrolavado y se observa que la TMP disminuye. Sin embargo, en cada nuevo ciclo de filtración, el valor inicial de la TMP es un poco mayor que en el anterior. Después de 10 horas de operación y 12 ciclos de filtración, se activa el ciclo de limpieza química, que devuelve los valores de TMP a los iniciales.

Mediante la variación en los tiempos aplicados a los ciclos de filtración y retro-lavado, se han conseguido aumentos progresivos de la productividad, Eq. (10):

$$(9) \text{ Productividad} = \frac{V_p - V_b}{V_p}$$

donde V_p es el volumen de permeado obtenido durante el ciclo de filtración y V_b es el volumen de

permeado consumido durante el retrolavado. En la figura 18 se observa como se alcanzó una productividad del 90% utilizando ciclos de lavado de 60 minutos y tiempos de contralavado de 60 segundos. Es conveniente reseñar que el caudal de agua que se maneja en el contralavado es muy superior al caudal de permeado generado durante la etapa de filtración.

Por otra parte, se ha demostrado que la perturbación de entrada que tiene una mayor influencia sobre el proceso de UF es la turbidez del agua de aporte, es decir, del efluente secundario de la EDAR. En la figura 19 se correlacionan ambas variables, y se observa como al aumentar la turbidez de entrada (línea continua) también aumenta la resistencia al flujo de las membranas de UF (datos punteados).

Una de las variables de UF a tener en cuenta es el uso o no de un agente químico para el acondicionamiento de la corriente de alimentación. En el proyecto se ha trabajado en tres condiciones:

- Con un coagulante-floculante comercial (ROQUEST 6000),

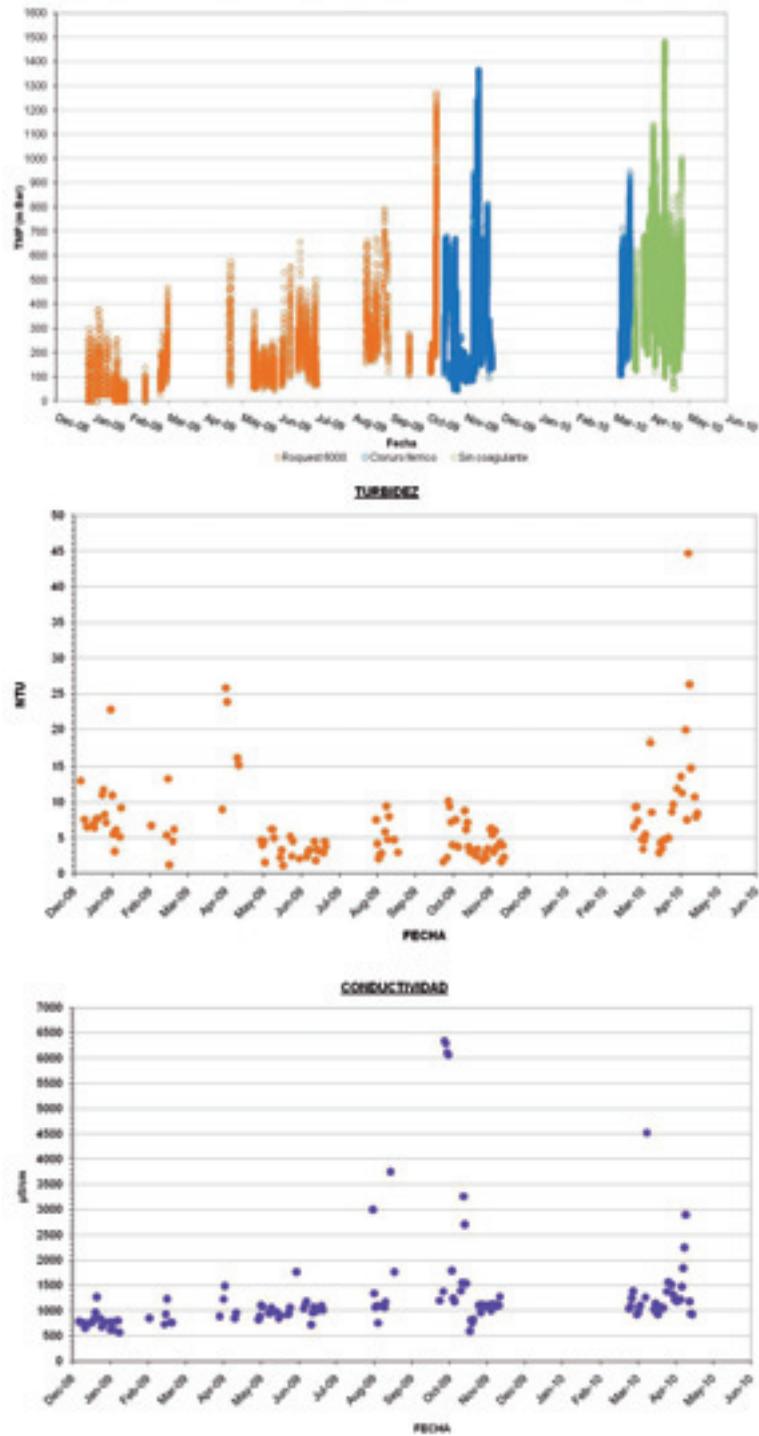


Figura 20. Presión transmembrana (TMP) máxima alcanzada en los ciclos de UF, según el coagulante utilizado. Color naranja: Roquest 6000; azul: cloruro férrico; verde: sin coagulante.

Tabla 5. Indicadores de calidad del agua generada en la etapa de UF

Parámetros	Entrada UF	Permeado UF
Eliminados totalmente		
Turbidez (NTU)	1.12 - 44.7	0 - 0.5
TSS (mg/L)	0 - 44	0 - 3
E. Coli (ufc/100 mL)	$3.1 \cdot 10^3$ - $1.3 \cdot 10^6$	< 1.0
Coliformes totales (ufc/100 mL)	$6.3 \cdot 10^3$ - $5.2 \cdot 10^6$	< 1.0 - 2419
Eliminados parcialmente		
Proteínas (mg/L)	3.3 - 15.4	1.4 - 9.9
Polisacáridos (mg glucosa/L)	1.5 - 12.4	0.2 - 7
COT (mg/L)	4.6 - 50.8	0.3 - 21.5
Escasa eliminación		
TDS (mg/L)	267 - 3350	7.7 - 2220
Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	571 - 6340	602 - 4260
Bicarbonatos (mg/L)	61 - 415	61 - 415
SiO_2 (mg/L)	6.8 - 10.3	5.3 - 8.6
N-NH_4^+ (mg/L)	17.3 - 60.8	16.9 - 72.0
Cloruros (mg/L)	35.4 - 365.6	35.5 - 339.1
Nitratos (mg/L)	1.3 - 5.6	1.2 - 1.7
Fosfatos (mg/L)	2.1 - 5.5	1.8 - 2.9
Sulfatos (mg/L)	55.6 - 102.8	56.1 - 98.1
Calcio (mg/L)	65.3 - 121.2	74.2 - 89.1
Magnesio (mg/L)	12 - 45.5	12 - 29.1
Potasio (mg/L)	4.4 - 19.5	9 - 14.5

- Con un coagulante genérico (cloruro férrico) y
- Sin la adición de ningún producto químico

En la figura 20 se observa que para niveles similares de turbidez de entrada, la adición del coagulante comercial genera menores incrementos de la TMP que la utilización de cloruro férrico o la no adición de coagulante. No obstante, esta observación no es concluyente ya que es conveniente tener en cuenta que a lo largo del periodo de ensayo también se observó un aumento progresivo de la conductividad del efluente de EDAR, debido a la conexión escalonada de nuevos vertidos industriales a la red de colectores. Esta situación es previsible que afecte al tipo de ensuciamiento, que en la primera fase de tra-

bajo sería debido prácticamente en su totalidad a materia orgánica, mientras que en la fase final se habría generado una mezcla de ensuciamiento orgánico e inorgánico, siendo este último más difícil de eliminar por tener una mayor penetración en la matriz porosa de la membrana.

En la tabla 5 se muestran los valores de los parámetros generales de calidad, analizados tanto en el influente como en el efluente de la etapa de UF:

- Se eliminan en un porcentaje mayor del 99% la turbidez, los sólidos en suspensión, y los indicadores de contaminación microbológica E. coli y coliformes totales. El permeado de la UF cumple con los

Tabla 6. Calidad del permeado y del concentrado de la OI en función de la productividad

Productividad	Permeado OI			
	30-40%	40-50%	50-60%	70-80%
Turbidez (NTU)	0.00 - 0.32	0.00 - 1.1	0.00 - 0.47	0.00 - 0.92
pH	5.4 - 8.21	5.42 - 6.9	5.41 - 6.5	5.8 - 7.1
Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	14.7 - 76.2	6.2 - 36.8	9.80 - 27.0	27.2 - 189
COT (mg/l)	0.45 - 7.2	1.03 - 3.2	1.67 - 4.9	0.98 - 2.4
SiO_2 (mg/l)	0.08 - 0.22	0.04 - 10.8	0.04 - 0.17	0.13 - 0.34
E. Coli (ufc/100ml)	<1 - <1	<1 - 17.3	<1 - <1	<1 - <1
TSS (mg/l)	0.00 - 2.00	0.00 - 1.00	0.00 - 0.00	0.00 - 3.00
N-NH_4^+ (mg/l)		<4 - <4	<4 - <4	12.4 - 20.5

Productividad	Concentrado OI			
	30-40%	40-50%	50-60%	70-80%
Turbidez (NTU)	0.00 - 3.9	0.00 - 22.1	0.00 - 0.63	0.00 - 54.0
pH	6.90 - 9.6	7.2 - 7.9	7.4 - 7.7	7.2 - 7.9
Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1550 - 2580	1004 - 5240	1650 - 3560	1758 - 5370
COT (mg/l)	8.1 - 49	6.9 - 34.4	14.7 - 25.4	21.7 - 34.4
SiO_2 (mg/l)	10.2 - 11.8	11.70 - 37.5	15.2 - 18.2	33.1 - 46.7
E. Coli (ufc/100ml)	<1 - 26.9	<1 - 5.10	<1 - <1	<1 - 6.3
TSS (mg/l)	0.00 - 9	0.00 - 33.7	0.00 - 4.00	4.0 - 33.7
N-NH_4^+ (mg/l)		18.0 - 63.0	18.0 - 18.0	63.0 - 300.6

requisitos establecidos por el RD 1620 /2007 para cualquier tipo de reuso industrial.

- Se alcanzan altos valores de eliminación de materia orgánica, expresada como COT.
- No se producen reducciones significativas en los indicadores de presencia de sales disueltas. El agua no alcanza la calidad necesaria para un elevado número de procesos industriales. Será necesario aplicar un tratamiento de OI cuando se requiera reducir la conductividad.

3.2.4. Resultados de operación de la planta piloto de ósmosis inversa

En la tabla 6 se recoge la caracterización del permeado de la OI para las distintas productividades (Eq. 3) a

las que se ha trabajado. La OI permite alcanzar eliminaciones superiores al 99% para la conductividad, los sólidos disueltos y la sílice; la eliminación de COT es mayor del 90% y el amonio se reduce en un 80%. Por otra parte, en la tabla 7 se observa que, al tratarse de una operación física de separación, el concentrado de OI acumula los componentes disueltos.

La figura 21 relaciona la conductividad del permeado de la OI frente a la conductividad del permeado de la UF, que presenta un valor similar a la del efluente secundario de la EDAR. El ajuste lineal de los datos de operación muestra dos grupos de correlaciones. La primera de ellas relaciona los datos obtenidos para rangos de la productividad entre el 40 y el 60%, y la segunda para productividades superiores al 70%. La alta variabilidad del efluente secundario de la

Tabla 7. Caracterización de los micro-contaminantes en los efluentes del tratamiento avanzado

Compound	WWTP Influent (ng/L)	WWTP Effluent (ng/L)	% R _{WWTP}	% R _{RO}
Nicotine	4300 - 26694 (18428)	93 - 755 (288)	98.44	87.08
Caffeine	14300 - 47680 (23815)	128 - 1543 (642)	97.30	99.70
4-AAA	2342 - 20200 (11220)	2181 - 4868 (3615)	67.78	98.80
Atenolol	759 - 1872 (1123)	693 - 1325 (983)	12.47	99.70
Naproxen	1953 - 4845 (2994)	206 - 1189 (764)	74.48	99.32
Fenofibric Acid	23 - 139 (92)	151 - 154 (153)	0	100
Gemfibrozil	652 - 1946 (1271)	447 - 10545 (3166)	0	98.9
Ibuprofen	1128 - 4080 (2551)	0 - 356 (141)	94.5	99.7
Furosemide	425 - 1669 (1083)	331 - 1118 (771)	28.8	100
Hydrochloro-thiazide	1493 - 1754 (1554)	1296 - 2066 (1540)	1	98.8

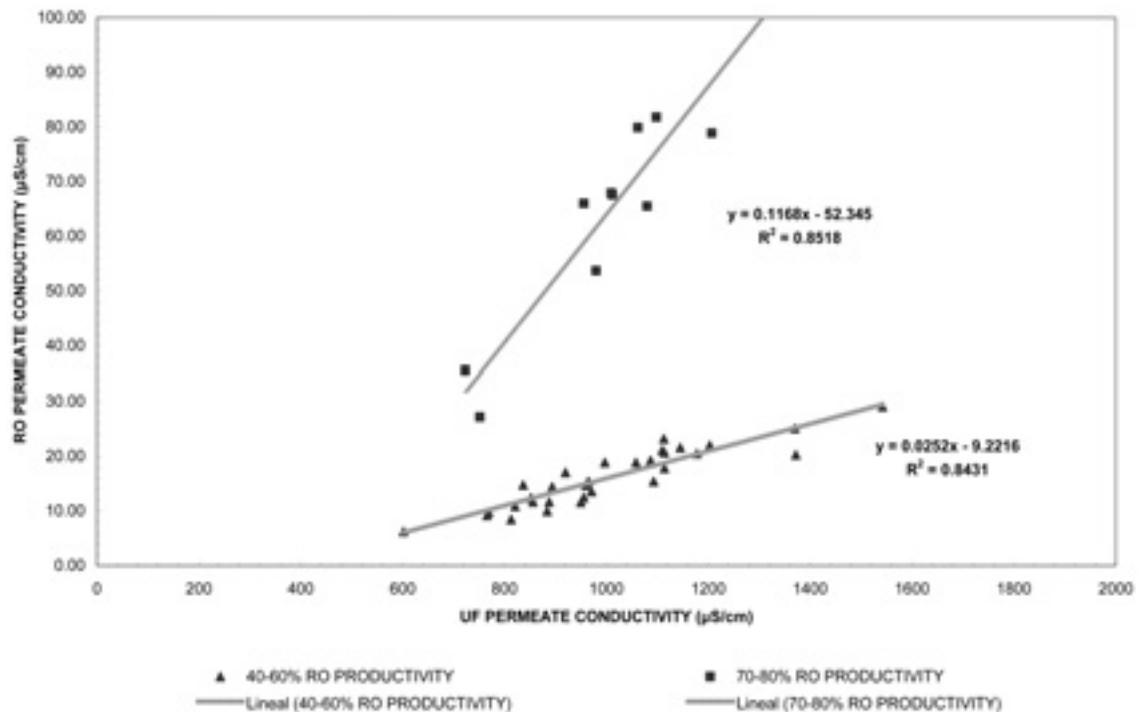


Figura 21. Conductividad del permeado de OI vs. Conductividad del efluente secundario de EDAR.

EDAR tiene una influencia significativa sobre la calidad del permeado, como a modo de ejemplo se muestra en la figura 22, donde la concentración de sílice presenta oscilaciones, para un mismo nivel de productividad.

La operación de OI en niveles de elevada productividad puede tener consecuencias negativas sobre el ensuciamiento de las membranas por deposición de sales, que a su vez genera reducciones en el flujo de permeado, tal como se observa en la figura 23.

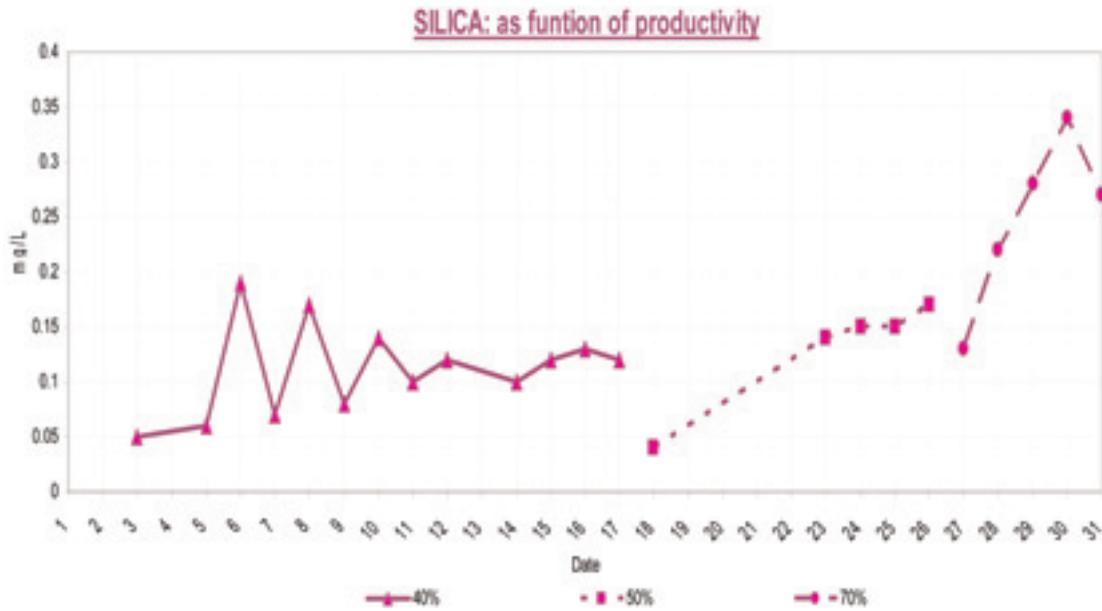


Figura 22. Sílice en el permeado de OI en función de la productividad y variabilidad temporal.

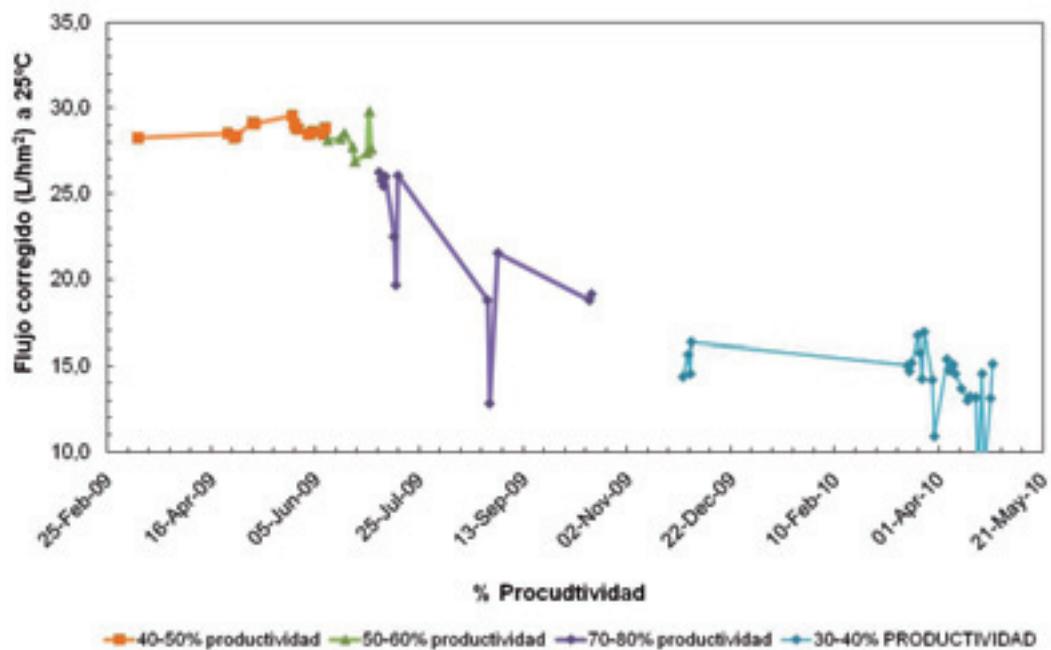


Figura 23. Flujo de permeado obtenido en la instalación de OI, normalizado a 25 °C, observándose el ensuciamiento progresivo e irreversible de la membrana a partir del ensayo de la instalación con elevados valores de la productividad.

Asimismo se ha evaluado la eficacia de la ósmosis inversa en la eliminación de micro-contaminantes orgánicos. A partir de los resultados de la etapa de caracterización se seleccionó un grupo de 10 compuestos, en su mayoría fármacos, que aparecen en el efluente secundario de la EDAR en mayor concentración. En la tabla 7 se muestra la caracterización del agua residual a la entrada de la EDAR, a la salida del tratamiento secundario, y los valores del rechazo calculados para el tratamiento secundario y el tratamiento terciario de UF + OI. En este último caso se obtuvieron rechazos superiores al 98% excepto en el caso de la nicotina, compuesto para el que el rechazo de la OI fue del 87%. Es decir, el permeado de la OI presenta concentraciones inferiores a 30 ng/L para todos los compuestos analizados.

3.3. Tratamientos avanzados

3.3.1. Tratamiento del concentrado de ósmosis inversa

Las instalaciones de osmosis inversa generan elevados volúmenes de concentrados residuales que contienen los compuestos retenidos. Estos concentrados normalmente se vierten al mar en desalinizadoras costeras, aunque constituyen un potencial riesgo ambiental para el medio receptor. Las instalaciones de OI dedicadas a reutilización que estén situadas en el interior no tendrán esta posibilidad, y es urgente desarrollar tecnologías de tratamiento para evitar el riesgo ecológico del vertido directo de los concentrados en aguas superficiales y subterráneas.

La oxidación electroquímica es una alternativa eficiente para el tratamiento de aguas que contienen compuestos no biodegradables y amonio, y en el caso de los concentrados de OI, su alta salinidad aporta la conductividad eléctrica necesaria para su aplicación (Anglada et al., 2009). En este apartado se presenta el estudio (Pérez et al. 2010) sobre la aplicación de la tecnología de electro-oxidación, utilizando ánodos de diamante dopado con boro (BDD) al tratamiento de los concentrados de OI generados en el tratamiento terciario de los efluentes de EDAR. Se ha investigado la influencia de la densidad de corriente aplicada (20-200 A/m²) sobre la cinética de eliminación de paráme-

tros globales como la demanda química de oxígeno (DQO), el amonio y la evolución de algunos aniones, así como sobre la eliminación de contaminantes emergentes (fármacos, productos de cuidado personal, etc.). Se seleccionó el grupo de los 10 micro-contaminantes que aparecen en mayor concentración en el efluente de la EDAR de trabajo, recogidos en la tabla 7. Los experimentos de electro-oxidación se realizaron en un sistema de laboratorio termostatzado formado por una celda a DiaCell que incorpora ánodo y cátodo de BDD, siendo la superficie anódica de 70 cm² y la distancia entre electrodos de 5 mm. Todos los experimentos se realizaron en modo recirculación, y utilizando como alimentación un volumen de 2 L de concentrado obtenido en la planta piloto de OI descrita en el apartado 3.2.2. operada con niveles de productividad del 50 y del 70%, cuyas características generales han sido recogidas en la tabla 6.

En la figura 24 se muestra que al aumentar la densidad de corriente aplicada, la eliminación de amonio es más rápida. En el caso de la materia orgánica, el comportamiento es similar, aunque los tres valores de densidad de corriente están muy por encima del valor de densidad de corriente límite calculada para la DQO inicial, lo que apunta a un mecanismo en que la oxidación indirecta por cloro tiene un papel relevante en la eliminación de materia orgánica. Esta observación se ve soportada por la evolución del cloruro, cuya concentración disminuye con el tiempo del proceso, para formar hipoclorito que será consumido en la oxidación del amonio. Únicamente cuando el amonio se ha consumido, la concentración de cloro libre aumenta y toma importancia el mecanismo de oxidación secundaria de la materia orgánica.

A modo de ejemplo en la figura 25 se muestran los resultados sobre electrooxidación de los compuestos farmacéuticos 4-AAA y gemfibrozil. Se han seleccionado por su carácter bio-refractario al tratamiento secundario de EDAR, por lo que su acumulación en el concentrado de OI es elevado. Se aprecia que la densidad de corriente no ejerce una influencia significativa en la cinética de la electro-oxidación de micro-contaminantes, en el rango de estudio (20-100 A/m²), como tampoco lo hace la concentración inicial de los compuestos. El ajuste de los datos a cinéticas de pri-

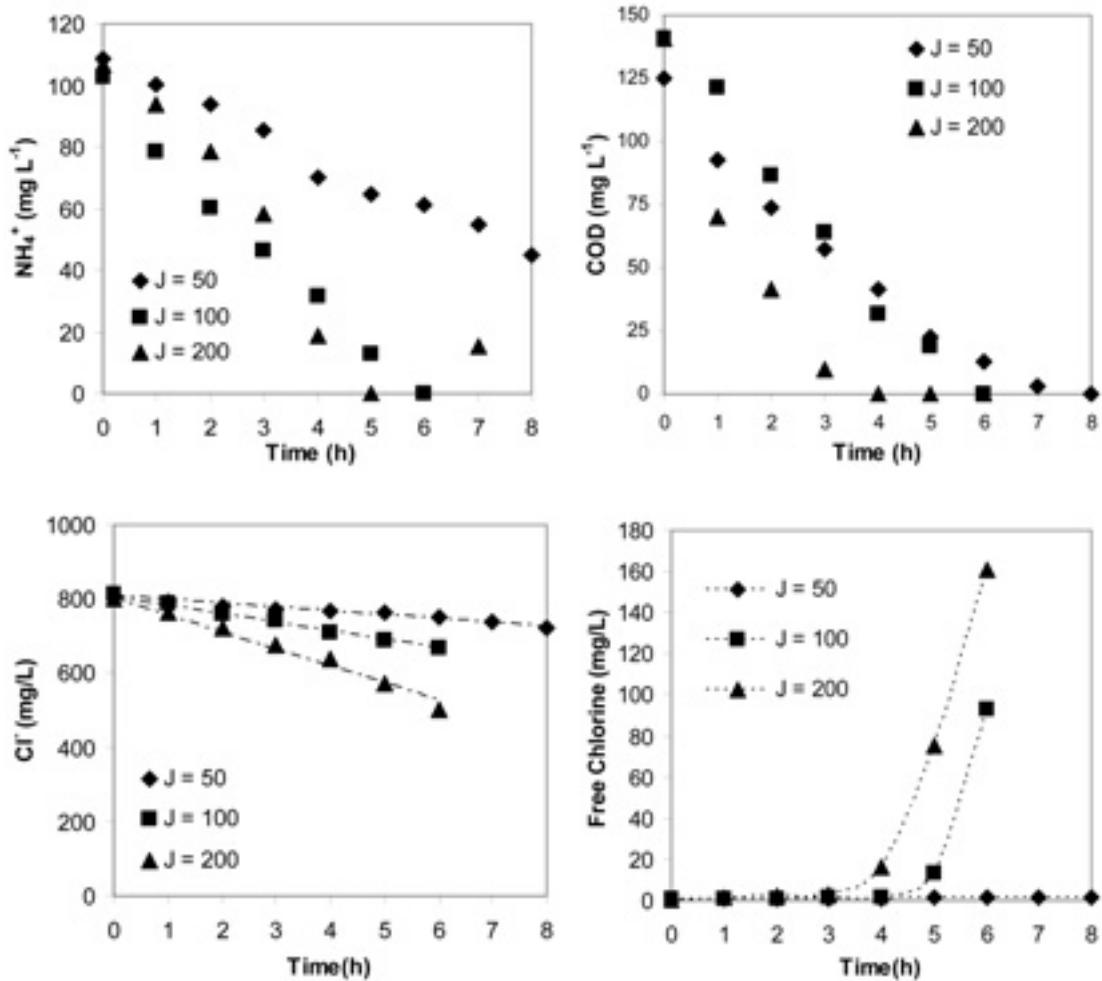


Figura 24. Eliminación de amonio y DQO de concentrados de OI mediante electrooxidación con BBD. Evolución del cloruro y del cloro activo.

mer orden genera los valores de constantes cinéticas aparentes que se recogen en la tabla 8. Los valores obtenidos están en el rango $2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ - $8.6 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, excepto para la cafeína cuyo valor es $1 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$.

3.3.2. Ultrafiltración favorecida con micelas

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en el estudio sobre la aplicación de la tecnología de ultrafiltración mejorada con micelas (MEUF) aplicada al tratamiento avanzado del efluente secundario de

EDAR. Los trabajos han sido realizados por el grupo T6 (Universidad de Extremadura) utilizando un efluente secundario procedente de una planta de tratamiento de aguas residuales urbanas situada en Castilla la Mancha. La instalación experimental empleada fue la descrita en el Apartado 3.1.

Para ello se han empleado diversos agentes surfactantes de naturaleza neutra (Triton X-100, Tween 20), catiónica (CTAB, CPC) y aniónica (SDS). Además de analizar la evolución del flujo de permeado y la mejora en la retención de los parámetros generales de

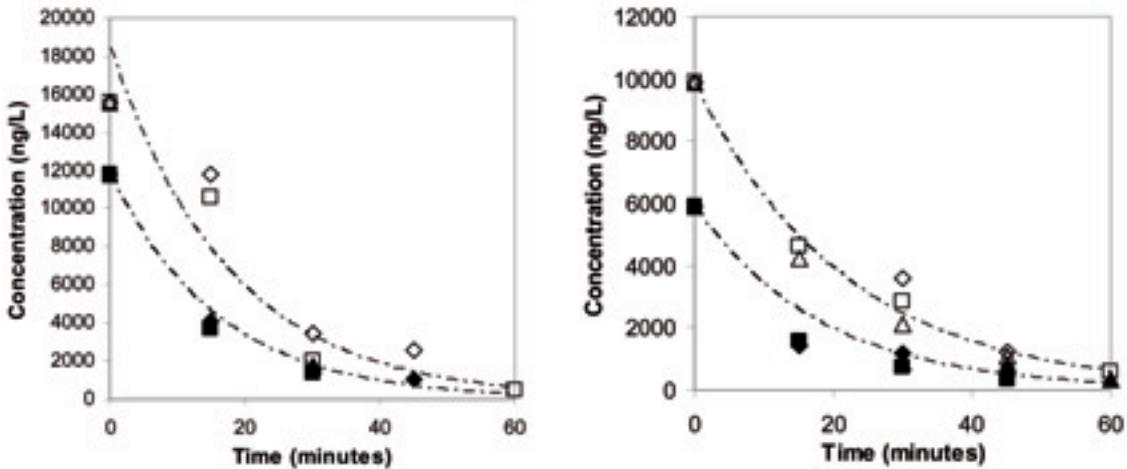


Figura 25. Eliminación de a) 4-AAA y b) Gemfibrozil, mediante electrooxidación de muestras de concentrados de OI obtenidas a un 50% (C1) y un 70% (C2) de productividad y a last res densidades de corriente aplicadas (20, 50 and 100 A/m²).

Tabla 8. Valores medios de la constante cinética aparente para los 10 microcontaminantes estudiados

Compuesto	K (min ⁻¹)
Nicotine	$8.6 \cdot 10^{-2} \pm 1.5 \cdot 10^{-2}$
Caffeine	$1.0 \cdot 10^{-1} \pm 2.5 \cdot 10^{-4}$
4-AAA	$5.9 \cdot 10^{-2} \pm 3.6 \cdot 10^{-3}$
Atenolol	$3.9 \cdot 10^{-2} \pm 2.7 \cdot 10^{-3}$
Naproxen	$4.4 \cdot 10^{-2} \pm 4.5 \cdot 10^{-4}$
Fenofibric Acid	$5.0 \cdot 10^{-2} \pm 1.0 \cdot 10^{-2}$
Gemfibrozil	$5.1 \cdot 10^{-2} \pm 4.3 \cdot 10^{-3}$
Ibuprofen*	$2.0 \cdot 10^{-2}$
Furosemide*	$5.3 \cdot 10^{-2}$
Hydrochlorothiazide*	$5.0 \cdot 10^{-2}$

* Datos disponibles solo para C2.

calidad del agua, en estos experimentos se ha investigado la retención de los once contaminantes emergentes mencionados en el Apartado 3.1. Se eligió la membrana de ultrafiltración PT (MWCO de 5000 Da) por ser la que aportó mejores resultados de retención de contaminantes.

En la figura 26 se muestra la evolución del flujo de permeado en presencia de los diferentes agentes sur-

factantes. Puede observarse una clara disminución del flujo de permeado con respecto al experimento realizado en ausencia de surfactante. Por lo tanto, la presencia de las micelas formadas por aglomeración del surfactante presentan un claro efecto de ensuciamiento de la membrana, lo cual supone un aspecto negativo del empleo de los surfactantes. Mientras que las mayores reducciones del flujo de permeado se obtuvieron con los surfactantes neutros, la incorporación del surfactante aniónico SDS supuso la menor disminución del flujo de permeado. Asimismo cabe destacar que este ensuciamiento fue predominantemente externo (deposición de capa de torta sobre la membrana), recuperándose la permeabilidad casi en su totalidad tras un lavado superficial con agua. En cuanto a los parámetros generales de calidad del efluente final, se apreciaron escasas diferencias entre los experimentos realizados en presencia y en ausencia de surfactante.

En cuanto a la variación de los coeficientes de retención de los contaminantes seleccionados en presencia de los agentes surfactantes, se aprecia una escasa influencia para los agentes surfactantes de naturaleza neutra y aniónica. Sin embargo, los agentes surfactantes de naturaleza catiónica (CTAB y CPC) sí aumentaron considerablemente los niveles de retención de la mayoría de los contaminantes seleccionados. Así, en la figura 27 se muestran los resultados obtenidos con

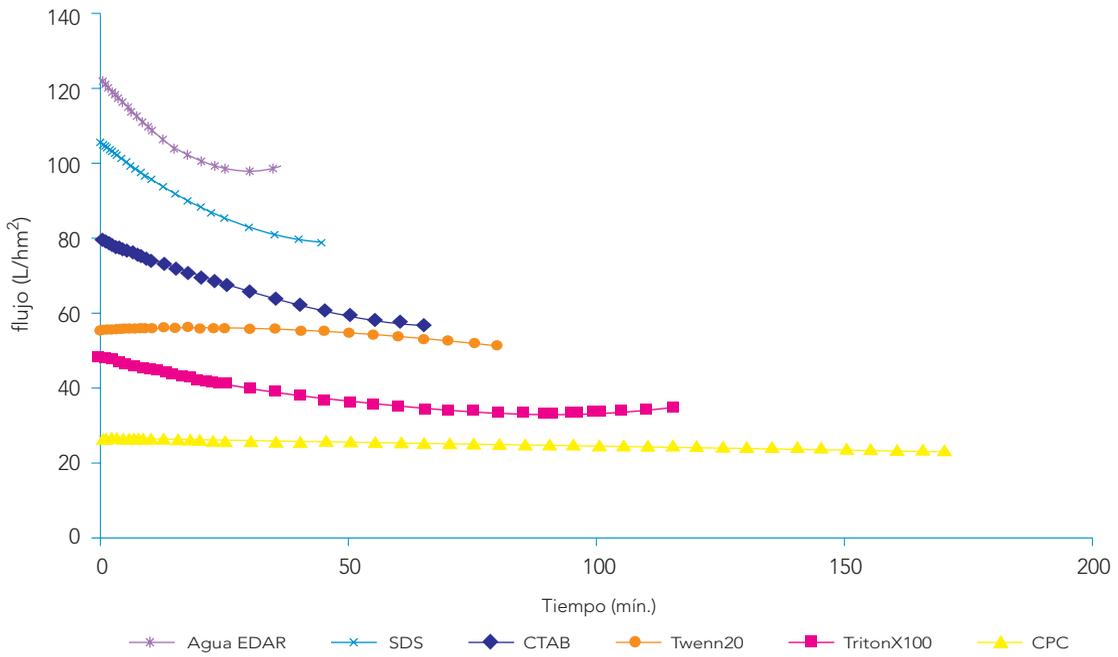


Figura 26. Evolución del flujo de permeado en experimentos realizados en presencia de surfactantes.

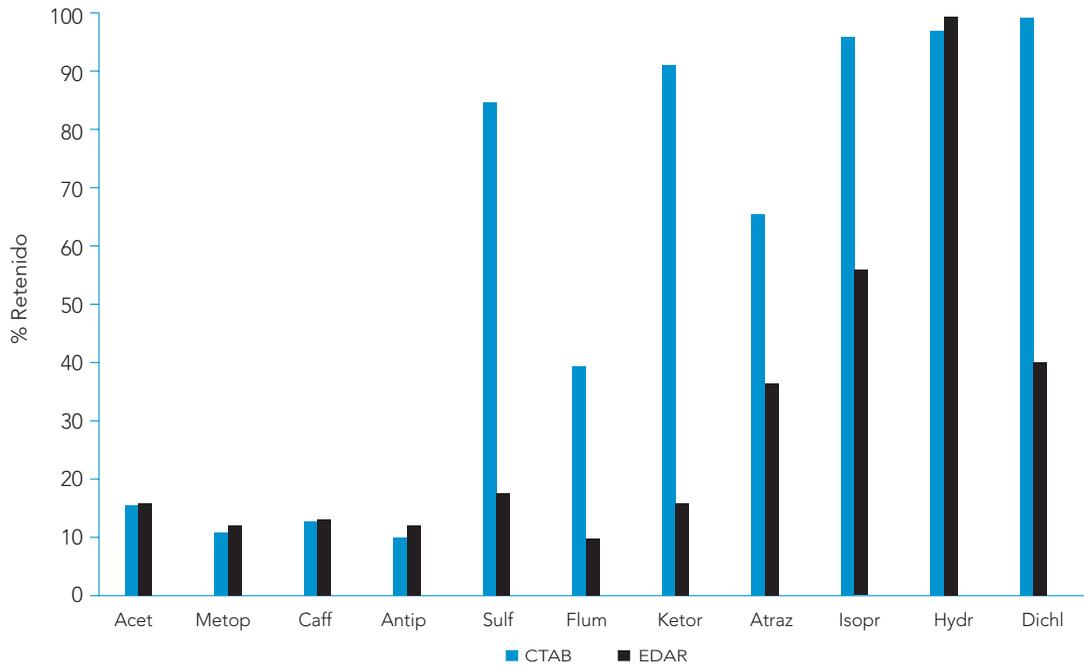


Figura 27. Retención de los contaminantes emergentes en experimentos realizados en presencia y ausencia de CTAB.

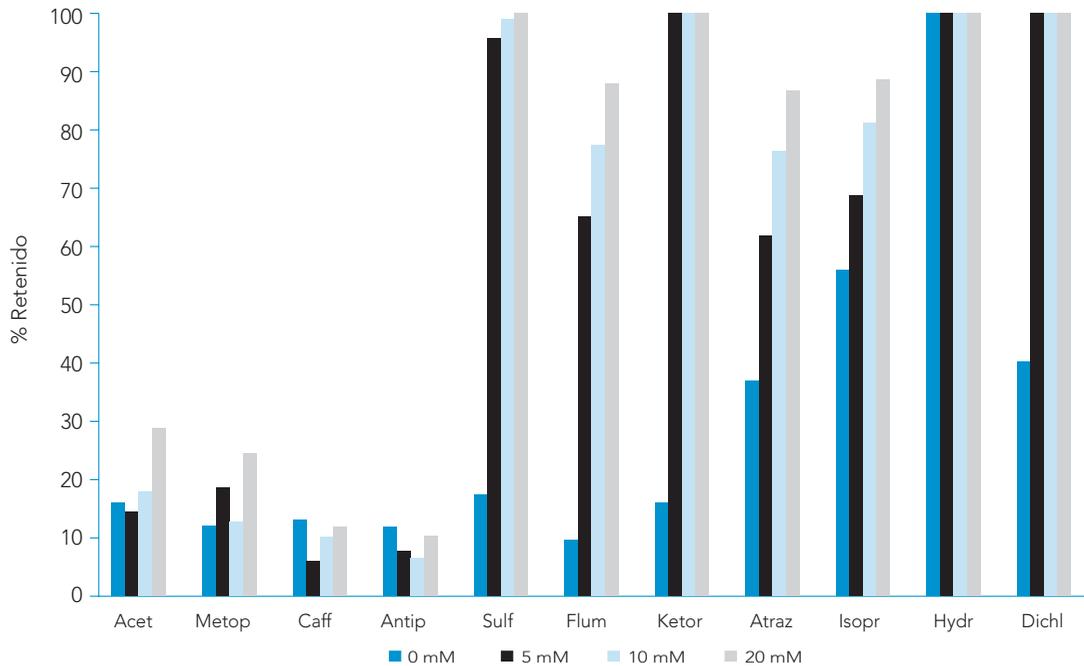


Figura 28. Influencia de la concentración inicial de CPC sobre la retención de los contaminantes emergentes.

CTAB, y se comparan con los obtenidos en ausencia de surfactante. Puede apreciarse un considerable aumento en la retención de los compuestos contaminantes con carga negativa (sufamethoxazole, flumequine, ketorolac y diclofenac), y para los contaminantes neutros con carácter hidrofóbico (atrazine, isoproturon y hydroxibiphenyl). Sin embargo, no se apreció aumento en la retención de los compuestos neutros hidrofílicos (acetaminophen, caffeine and antipirine), ni en la retención de metoprolol que presenta carga positiva. Estos resultados pueden explicarse teniendo en cuenta que los compuestos hidrofóbicos tienden a adsorberse en el núcleo interno hidrofóbico de las micelas, y que los compuestos cargados negativamente interactúan electrostáticamente con la parte externa de las micelas cargadas positivamente en el caso de CTAB.

En la figura 28 se aprecia además la influencia positiva de la concentración inicial del surfactante catiónico CPC sobre los niveles de retención de los contaminantes al aumentar esta de 5 a 10 mM, si bien la mejo-

ra no fue muy significativa al incrementar la dosis de CPC hasta 20 mM.

4. Nomenclatura

Da Dalton.
 $J_{VRF=3}$ Caudal de permeado a VRF igual a tres.

5. Abreviaturas

CK Membrana GE osmonics YMCKSP3001.
 DK Membrana GE osmonics YMDKSP3001.
 DL Membrana GE osmonics YMDLSP3001.
 GH Membrana GE osmonics YMGHSP3001.
 GK Membrana GE osmonics YMGKSP3001.
 GM Membrana GE osmonics YMGMSPP3001.
 HL Membrana GE osmonics YMHLSP3001.
 PW Membrana GE osmonics YMPWSP3001.
 PT Membrana GE osmonics YMPTSP3001.
 TMP Presión transmembrana.

6. Bibliografía

- Abdessemed, D., Nezzal, G. y Ben Aim, R., 1999, Treatment of wastewater by ultrafiltration, *Desalination*, 126, 1-5.
- Anglada, A., Ortiz, I., Urtiaga, A.M., 2009, Contribution of electrochemical engineering to wastewater treatment: fundamentals and review of applications. *J. Chem. Technol. & Biot.*, 84, 1747.
- Baker, R.W., Membrane Technology and Applications, 2004, Wiley.
- Benítez, F.J., Acero, J.L., Leal, A.I. y González, M., 2009, The use of ultrafiltration and nanofiltration for the purification of cork processing wastewater. *J. Hazard. Mater.*, 162, 1438-1445.
- Jermann, D., Pronk, W, Boller, M. y Schafer, A.I., 2009, The role of NOM fouling for the retention of estradiol and ibuprofen during ultrafiltration. *J. Membr. Sci.*, 329, 75-84.
- Jin, X., Hu, J. y Ong, S.L., 2007, Influence of dissolved organic matter on estrone removal by NF membranes and the role of their structure. *Water Res.*, 41, 3077-3088.
- Judd, S. y Jefferson, B., 2003, Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use. Elsevier.
- Mameri, N., Halet, F., Drouiche, M., Grib, H., Lounici, H., Paus, A., Piron, D. y Belhocine, D., 2000, Treatment of olive mill washing water by ultrafiltration. *Can. J Chem. Eng.*, 78, 590-595.
- Ortiz, I., Ibáñez, R., Urtiaga, A., Gómez, P., 2010, Water Scarcity in the Mediterranean. Perspectives under Global Change. Editores: Sabater S., Barceló, D., 107-128.
- Park, N., Lee, Y., Lee, S. y Cho, J., 2007, Removal of taste and odor model compound (2,4,6-trichloroanisole) by tight ultrafiltration membranes. *Desalination*, 212, 28-36.
- Pérez G., Fernández-Alba, A. R., Urtiaga A. M., Ortiz I., 2010, Electro-oxidation of reverse osmosis concentrates generated in tertiary water treatment. *Water Research*, 44, 2763-2772.
- Schroetter, J. y Boskaya-Scroetter, B., 2010, Current and emerging processes for water treatment, en Membranes for Water Treatment, Eds.: K.V. Peinemann y S. Pererira Nunes, Wiley-VCH, 53-91.
- Verliefde, A.R.D., Heijman, S.G.J., Cornelissen, E.R., Amy, G., Van der Bruggen, B. y Van Dijk, J.C., 2007, Nanofiltration as a treatment method for the removal of pesticides from groundwater. *Water Res.*, 41, 139-147.

entidades participantes



tecnologías
de **tratamiento**
de **aguas** para su
reutilización
Programa Consolider Tragua



www.consolider-tragua.com