

Trabajo Fin de Máster,

Biotecnología Industrial y Agroalimentaria:

**Aplicación de fotocátalisis solar con baja concentración de TiO₂
como tratamiento terciario en efluentes de EDARs para eliminar
microcontaminantes.**

Itinerario: Bioprocesos y Biotecnología Industrial (opción investigadora).

Realizado por:

Sara Miralles Cuevas



Directores:

José Antonio Sánchez Pérez
Catedrático de Universidad
Dpto. de Ingeniería Química.
Universidad de Almería

José Luis Casas López
Profesor titular de Universidad
Dpto. de Ingeniería Química.
Universidad de Almería



FACULTAD DE CIENCIAS EXPERIMENTALES

Curso 2010/2011

Almería a 12 de Septiembre de 2011

Los directores del trabajo fin de máster realizado por la alumna Doña **SARA MIRALLES CUEVAS**, de título “**APLICACIÓN DE FOTOCATÁLISIS SOLAR CON BAJA CONCENTRACIÓN DE TiO₂ COMO TRATAMIENTO TERCIARIO EN EFLUENTES DE EDARs PARA ELIMINAR MICROCONTAMINANTES**”, autorizan su presentación y defensa ante el Tribunal para obtener el título de Máster en Biotecnología Industrial y Agroalimentaria, en el itinerario de Bioprocesos y Biotecnología Industrial, en la opción investigadora .

Vº Bº

Vº Bº

José Antonio Sánchez Pérez
Catedrático de Universidad
Dpto. de Ingeniería Química.
Universidad de Almería

José Luis Casas López
Profesor titular de Universidad
Dpto. de Ingeniería Química.
Universidad de Almería

**Aplicación de fotocátalisis solar con baja concentración de TiO₂ como
tratamiento terciario en efluentes de EDARs para eliminar
microcontaminantes.**

S. Miralles-Cuevas

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

Resumen

1. Introducción:

- 1.1. Contaminantes emergentes.
- 1.2. Tratamiento por Proceso de Oxidación Avanzada (POA).

2 Materiales y técnicas analíticas:

- 2.1. Reactivos y agua real de depuradora:
- 2.2. Técnicas analíticas:
 - 2.2.1. Carbono orgánico disuelto, COD
 - 2.2.2. Cinética de degradación de los contaminantes emergentes:

3. Parte Experimental:

- 3.1. Experimentos a escala de laboratorio.
- 3.2. Experimentos en planta piloto.

4. Procedimiento experimental.

5. Resultados y discusión:

- 5.1. Fotocatálisis heterogénea a escala de laboratorio.
- 5.2. Efluente del tratamiento secundario de la EDAR.
- 5.3. Fotocatálisis heterogénea a escala de planta piloto.

6. Conclusiones.

7. Referencias

Resumen

El presente trabajo se centra en el tratamiento terciario de efluentes reales de estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs) que contienen microcontaminantes de diferentes ámbitos, farmacéutico, agrícola, de higiene personal, tensioactivos, etc. Estos microcontaminantes no son biodegradables, por lo tanto, no se eliminan en los tratamientos secundarios de las EDARs, además de encontrarse en concentraciones del rango de $\mu\text{g L}^{-1}$ y en muchas ocasiones en ng L^{-1} . Utilizando un tratamiento de fotocátalisis solar con baja concentración de TiO_2 , a escala de laboratorio se evalúa la cinética de degradación de 5 contaminantes tipo que se suelen encontrar en los efluentes de EDARs, mientras que a escala de planta piloto se sigue la degradación de los contaminantes emergentes que se encuentran en el efluente real de EDAR, encontradas por técnicas avanzadas de extracción en fase sólida (SPE siglas en inglés) y cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas (LC/MS). Todos ellos evaluados a una concentración de TiO_2 inferior al óptimo, ya que trabajamos con una concentración mucho menor de contaminantes. Se obtuvo una incompleta degradación de los contaminantes con largos tiempos de reacción, pero una baja concentración de catalizador permite reducir costes y simplificar la separación del mismo. Además, se podría obtener una velocidad de degradación mayor con menores tiempos de reacción, optimizando el diseño de los foto-reactores.

1. Introducción:

1.1 Contaminantes emergentes:

En los últimos años, se han destinado muchos esfuerzos al análisis y control de microcontaminantes presentes en el medio acuático con propiedades tóxicas y de difícil tratamiento por su elevada estabilidad. Dichos compuestos fueron denominados “contaminantes prioritarios”, y entre ellos se encuentran diferentes plaguicidas, hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH, en su acrónimo inglés), disolventes halogenados, ftalatos, etc [Directivas 2000/60/EC y 2008/105/EC, 2008]. No obstante, en términos de número de productos químicos de uso comercial, los contaminantes prioritarios representan sólo un pequeño porcentaje del total de productos químicos que se pueden detectar en el medio ambiente. La mayoría de estos compuestos orgánicos, están poco estudiados y para ellos no se han establecido todavía criterios de calidad ambiental. En los últimos años han aparecido nuevas técnicas analíticas, como la cromatografía líquida (LC) acoplada a espectrometría de masas (MS) y la cromatografía de gases (GC) acoplada a espectrometría de masas (MS), que han permitido la detección y el análisis de compuestos polares y otros analitos en muy bajas concentraciones, cuando antes no era posible su identificación. [Mira Petrovic y Barceló 2003].

Los contaminantes emergentes en la mayoría de los casos son contaminantes que no se encuentran regulados, los cuales pueden ser candidatos a serlo en el futuro, dependiendo de la investigación de sus potenciales efectos sobre la salud y de los datos disponibles que puedan demostrar su existencia. Ejemplos de compuestos que se han considerado emergentes últimamente y con relevancia, lo son ciertos tensioactivos, productos farmacéuticos y de higiene personal y aditivos de la gasolina. La tabla_1 muestra las diferentes clases de estos compuestos con algunos ejemplos. La característica fundamental de este grupo de contaminantes es que no es necesario que persistan en el medio para causar efectos negativos

ya que su eliminación o transformación puede ser compensada por su continua introducción en el mismo. Una de las principales fuentes de contaminantes emergentes son las aguas residuales urbanas no tratadas y los efluentes de las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs), atendiendo a que muchas de estas EDARs no están diseñadas para tratar este tipo de compuestos y, por lo tanto, una alta proporción de los mismos y de sus metabolitos pasan al medio ambiente. [Barceló 2003]

CONTAMINANTES EMERGENTES	
Grupos de compuestos	Ejemplos
Productos Farmacéuticos	
Antibióticos (de uso humano y veterinario)	Trimetoprim, eritromicina, lincomicina, <u>Sulfametoxazol</u> , <u>flumequina</u> ,
Analgésicos y anti-inflamatorios	Codeína, ibuprofeno, acetaminofen, ácido acetil salicílico, diclorofenaco, fenoprofen
Fármacos psiquiátricos	Diazepan
Anti-epilépticos	<u>Carbamazepina</u>
Reguladores de lípidos	Benzafibrato, ácido clofíbrico, ácido fenofíbrico
β-bloqueadores	Metoprolol, propanolol, timolol
Rayos-X, contraste de	Iopromide, iopamidol, diatrizoato
Esteroides y hormonas (anticonceptivos)	Estradiol, estrona, estriol, dietilbestrol
Productos de higiene personal	
Fragancias	Nitro, policíclic y macroclic almizcle
Cremas solares, compuestos activos	Benzofenona
Repelentes de insectos	N,N-dietiltoluamida
Antisépticos	Triclosan, clorofeol
Detergentes y sus metabolitos	Etoxilatos de alquilfenol, alquilfenoles (nonilfenol y octilfenol), carboxilatos de alquilfenol
Retardadores de llama	Difenil éteres polibrominados (PBDEs), bisfenol A tetrabromo, Tris(2-cloroetil)fosfato
Aditivos industriales	Agentes quelantes (EDTA), sulfonatos aromáticos
Aditivos de gasolina	Dialquil éteres, metil-ter-butyl éter (MTBE)
Subproductos de desinfección	Bromoácidos, bromoacetónitrilos, Bromoaldehídos, cianoformaldehídos

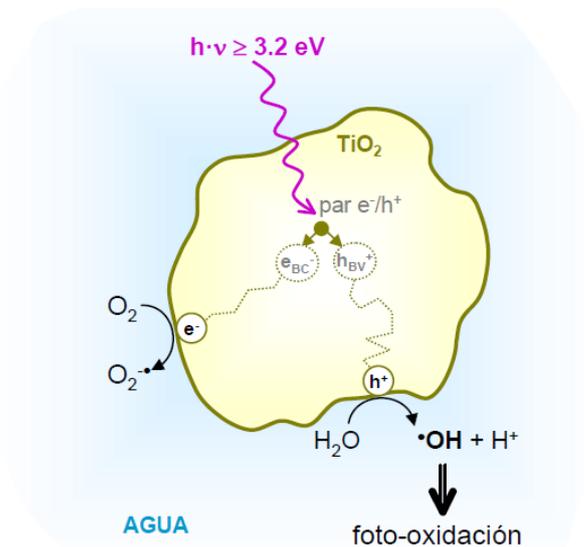
Tabla_1: Contaminantes considerados como “emergentes” (Barceló, 2003).

Por lo que diariamente pequeñas cantidades de productos de uso cotidiano son vertidos, desde la cafeína y las hormonas, hasta los detergentes, antibióticos y productos farmacéuticos, sobrepasando los procesos de depuración convencionales. Las depuradoras de hoy día no están preparadas para afrontar este nuevo reto, ocurriendo que muchas de las aguas residuales tratadas llegan al medio receptor con dichos compuestos emergentes, pudiendo posteriormente alcanzar las captaciones de agua para el consumo. Tanto los contaminantes prioritarios como los emergentes nos los podemos encontrar en los efluentes de las depuradoras en concentración del orden de $\mu\text{g L}^{-1}$. El objetivo es, por supuesto, evitar que tales compuestos lleguen al medio y, aún más a las aguas para el consumo. Por ello, se hace gran hincapié en el estudio de diferentes procesos avanzados como tratamientos terciarios en estas plantas [Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Env. Intern.*, 35, 402-417. (2009)].

1.2. Tratamiento por Proceso de Oxidación Avanzado (POA):

Los métodos fotoquímicos utilizados para la degradación de contaminantes disueltos en el agua se basan en proporcionar energía en forma de radiación a los compuestos químicos, la cual es absorbida por las distintas moléculas para alcanzar estados de excitación el tiempo necesario para experimentar reacciones. Normalmente estos métodos utilizan la radiación ultravioleta (UV) debido a la mayor energía de sus fotones. Estos fotones son absorbidos por las moléculas dando lugar a una serie de reacciones en cadena. La radiación ultravioleta por sí misma (fotólisis) no es un POA, presentando además, de forma general una baja eficiencia en la degradación de compuestos orgánicos disueltos en agua en comparación con otros procesos que implican la generación de radicales hidroxilo. [Fernández Ibáñez (2004)].

Se propone la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 como tratamiento terciario (POA) para la evaluación de la degradación de los compuestos orgánicos persistentes (no biodegradables), porque su forma de reacción con los contaminantes presentes es no selectiva, por lo que es un método con una gran capacidad para mineralizar los contaminantes hasta dióxido de carbono. La fotocatalisis heterogénea con TiO_2 se basa en un primer lugar en la absorción de radiación de UV para la generación de pares electrón hueco que se separan entre la banda de valencia y la de conducción. Estas migran a la superficie del fotocatalizador donde reaccionan con el oxígeno disuelto en el agua y con las moléculas de agua produciendo respectivamente radicales superóxidos ($\text{O}_2^{\bullet-}$) y radicales hidroxilo (OH^\bullet), que sin los mismos no se podría llevar a cabo la reacción y no tendría lugar la degradación de los contaminantes. Es un proceso que se lleva a cabo a una longitud de onda inferior a 387 nm, que es la longitud de onda correspondiente a la energía del ancho de banda del semiconductor ($E_G=3.2$ eV). El proceso mediante TiO_2 se muestra en la figura_1. [Fernández Ibáñez (2004)].



Figura_1: Representación del proceso fotocatalítico heterogéneo en una partícula de catalizador TiO_2 .

Una de las principales ventajas de este tipo de métodos es la gran estabilidad química del fotocatalizador TiO_2 , así como su bajo precio. Sin embargo el uso a escala industrial encarece

mucho el costo en lámparas de UV y en electricidad [Herrmann (2005); Braham and Harris (2009); Bahnemann (2004)].

El óptimo de concentración de TiO_2 para el tratamiento industrial de aguas residuales es de varios de cientos de miligramos por litro [Malato et al., (2009)]. Sin embargo, para el tratamiento de efluentes de EDAR con una baja concentración de contaminantes emergentes, se podría realizar un estudio a baja concentración de fotocatalizador. Como el objetivo que se persigue en este trabajo es la eliminación de contaminantes emergentes, en cantidades que se encuentran en el rango de $\mu\text{g L}^{-1}$ se podría trabajar con concentraciones de fotocatalizador alejado de las condiciones óptimas de operación. Además, a bajas concentraciones se vería favorecido el problema existente al trabajar con altas concentraciones de fotocatalizador, y es la separación mediante sistemas de membranas que encarece el proceso de recuperación a escala industrial [Xi and Geissen (2001); Erdei et al. (2008); Suryaman et al. (2009); Jiang et al. (2010)]. Así al trabajar con baja concentración de catalizador es mas fácilmente recuperable, además de no adicionar cantidades ingentes de catalizador al agua limpia de salida de EDAR. Por consiguiente, estos han sido los criterios que han determinado la elección para trabajar con bajas cantidades de fotocatalizador en este estudio, para la eliminación de contaminantes emergentes. Pero uno de los principales inconvenientes de utilizar una baja concentración de fotocatalizador es la pérdida de fotones que pasan a través del reactor sin reaccionar con el TiO_2 con la consecuente disminución en la velocidad de degradación de los contaminantes emergentes. Acorde a lo expuesto, durante este trabajo, se realizaron experimentos a escala de laboratorio evaluados en un simulador solar para diferentes intensidades de radiación, con efluente real de EDAR. Los cuales fueron fortificados con $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de cinco contaminantes emergentes tipo, para evaluar la eficiencia de degradación mediante HPLC/UV. Finalmente, se desarrollaron experimentos en planta piloto con efluentes reales de EDAR, donde se siguió mediante cromatografía líquida

acoplada a espectrometría de masas LC/MS los perfiles de degradación de todos los contaminantes emergentes presentes en el efluente de EDAR.

2. Materiales y técnicas analíticas:

2.1. Reactivos y agua real de depuradora:

Los experimentos de fotocatalisis heterogénea se llevaron a cabo usando una suspensión de TiO_2 de Evonik P-25 (área superficial $51\text{-}55\text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Para la eliminación de los carbonatos presentes en el efluente de la depuradora se usó ácido sulfúrico concentrado procedente de Panreac S.A., también en ocasiones para el ajuste del pH.

Los reactivos que se utilizaron para cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, es su acrónimo en inglés), acetonitrilo, metanol de pureza analítica, así como los estándares analíticos de sulfametoxazol, flumequina, carbamacepina, 2-hidroxibifenilo y progesterona fueron suministrados por Sigma-Aldrich.

El agua ultra pura empleada en todas las técnicas analíticas se obtuvo a partir de un equipo de agua desionizada de Milipore Co (conductividad $0.054\text{ }\mu\text{S/cm}$, $\text{COD}_{\text{máx}}$; 0.3 mg/L).

El efluente real es de la depuradora de El Ejido (en la provincia de Almería), proveniente del tratamiento biológico secundario. El carbono orgánico disuelto (COD), carbono inorgánico total (TIC) y la demanda química de oxígeno (DQO) estaban entre 13-23, 110-132 y 43-63 mg/L respectivamente.

2.2. Técnicas analíticas:

2.2.1. Carbono orgánico disuelto, COD.

El carbono orgánico disuelto (COD) se determina mediante la diferencia entre el carbono total (CT) y el carbono inorgánico total (CIT). Estos fueron medidos mediante un analizador un analizador de carbono orgánico total Shimadzu modelo TOC-VCSN con detector infrarrojo no dispersivo (NDIR) figura_2, inmediatamente después de la recogida de la muestra.

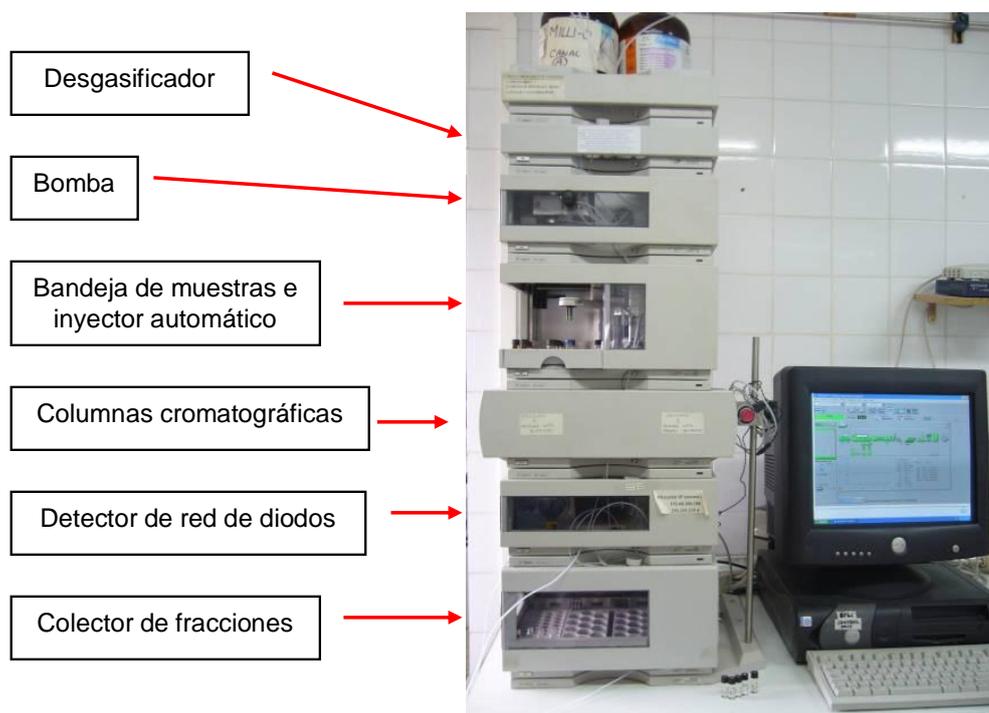


Figura_2: Analizador Shimadzu TOC VCSN con detector de infrarrojo no disperso (NDIR), situado en el laboratorio de química de la Plataforma Solar de Almería.

Para el tratamiento de estas muestras solo se requiere un sencillo pre-tratamiento consistente en una filtración de aproximadamente unos 15-20 mL de la misma a través de un filtro de PTFE con un tamaño de poro $0,22 \mu\text{m}$ (Millipore Millex[®] GN) antes de introducirla en el equipo, con el fin de retirar los sólidos en suspensión, por lo que finalmente estaríamos midiendo carbono orgánico total (COT).

2.2.2. Cinética de degradación de los contaminantes emergentes:

La concentración de los cinco contaminantes emergentes añadidos fue monitoreado durante la degradación por cromatografía líquida de alta presión modelo Agilent Technologies, series 1100 (HPLC/UV) (flujo: 0,4 mL/min) con un detector UV-DAD. En la figura_3 se muestra el equipo utilizado instalado en el laboratorio de la Plataforma Solar de Almeria (PSA)



Figura_3: HPLC/UV con detector de UV/DAD situado en el laboratorio de química de la Plataforma Solar de Almería.

Dispone de una columna C18 (Phenomenex LUNA 5 μ m, 3mm x 150 mm). La fase móvil fue del 10 % de acetonitrilo y 90% agua acidulada con 25 mM de ácido fórmico.

Las muestras que se inyectan en el HPLC se preparan de la siguiente forma: en un primer lugar son diluidas utilizando el mismo disolvente orgánico utilizado en el método, ha un tanto por ciento aproximado (10 mL de muestra y 2 mL de acetonitrilo). Los 10 mL de muestra

fueron filtrados a través de un filtro de PTFE con un tamaño de poro de 0,22 μm (Millipore Millex[®] GN) y los 2 mL de acetonitrilo fueron pasados seguidamente por el filtro con tres finalidades: (1) lavar el filtro donde pueden quedar retenidos los contaminantes emergentes, (2) lavar el TiO_2 que haya en el filtro ya que puede que los contaminantes emergentes se queden adsorbidos a su superficie, y (3) para que la muestra tenga las mismas condiciones iniciales de la fase móvil del método analítico.

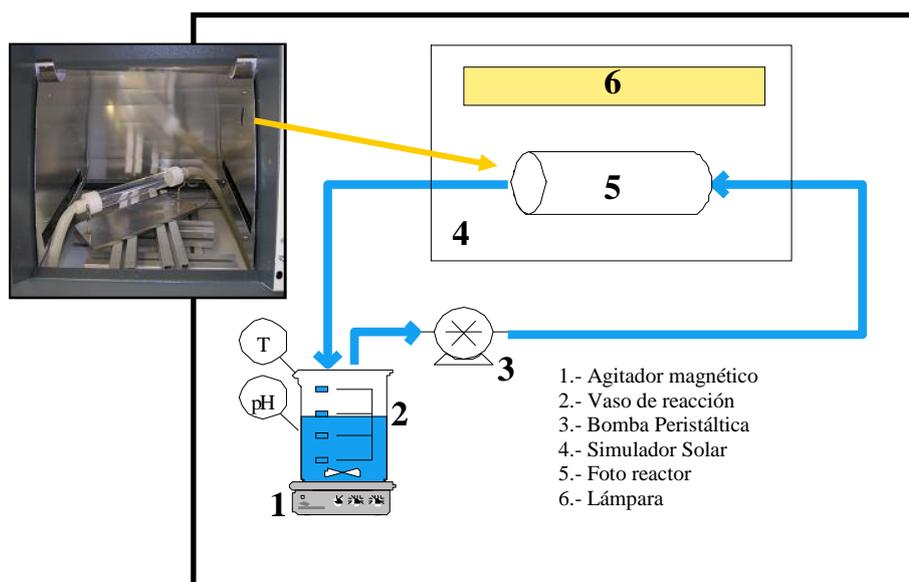
La detección se realizó a tres longitudes de onda diferentes dependiendo con el máximo de absorción de cada contaminante emergente: 267 nm sulfametoxazol y carbamacepina, 248 nm flumequina y progesterona, y 243 nm 2-hidroxibifenilo.

La degradación de cada uno de los contaminantes encontrados en el efluente real fue determinado por cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas (LC-MS), las muestras fueron filtradas y concentradas 100 veces mediante extracción en fase sólida (SPE) [Klamerth et al. (2010)]. Para la extracción se utilizó un equipo modelo Gilson ASPEC GX-271 con una bomba de jeringa 406 y un actuador VALVEMATE[®] II. El análisis de las muestras concentradas se realizó en 3200 QTRAP MS/MS system (Applied Biosystems, Concord, ON, Canadá). La separación de los analitos se llevó a cabo utilizando un cromatógrafo líquido, HPLC (Agilent Series 1100) equipado con una columna de longitud 250 mm y diámetro interno de 3.0 mm, la columna analítica es C18 (Agilent Zorbax SB).

3. Parte Experimental:

3.1. Experimentos a escala de laboratorio:

Una serie de experimentos fue llevada a cabo en el simulador solar, modelo SUNTEST XLS+ atlas, equipado con una lámpara de xenón que emite en el rango de 250-765 W/m² (24-61 W/m² de 300 a 400 nm, 1.4×10^{20} - 5.5×10^{19} fotones m⁻² s⁻¹) y mediante un sistema de refrigeración se mantiene la temperatura a 35°C. El foto-reactor utilizado fue fabricado de Pirex, tiene unas dimensiones de 170 mm de longitud y 32 mm de diámetro externo (diámetro interno 29.2 mm, espesor de la pared 1.4 mm, 91% luz transmitida $\lambda < 400$ nm, volumen iluminado, V_i de 120 mL). La distancia del eje de la lámpara al eje longitudinal del reactor tubular fue de 250 mm. Una bomba peristáltica (modelo Watson Marlow, 520S) fue usada para obtener un flujo turbulento de 0.5 L min⁻¹. Conectado al foto-reactor unos tubos de silicona que terminan en un vaso de precipitado, donde nos encontramos con el volumen total que se quiere tratar, V_T, y es de 1.2 L. El sistema simplificado puede verse en la figura_4. Durante el experimento la temperatura y el pH fueron monitoreados por un sensor de temperatura (marca Hanna check-temp 1) y un sensor de pH (marca Crison pH-meter).



Figura_4: Esquema del sistema utilizado con el simulador solar a escala de laboratorio.

3.2. Experimentos en planta piloto:

Los experimentos a escala de planta piloto fueron llevados a cabo en dos plantas de cilindro parabólicos compuestos (CPC) diferentes, diseñados para aplicaciones solares fotocatalíticas [Kositzi et al. (2004)], las cuales se diferencian principalmente en el diámetro externo del tubo de vidrio. El foto-reactor_1 está compuesto por dos módulos de 11 L cada uno, con 12 tubos de cristal Pirex con un diámetro externo de 32 mm, igual que el utilizado a escala de laboratorio. Se encuentra montado en una plataforma con un ángulo de 37° (latitud local). El flujo de agua (20 L min^{-1}) pasa de un módulo a otro para finalmente terminar en un tanque de 10 L. El área total iluminada es de 3 m^2 , el volumen total (dos módulos, tanque, tuberías y válvulas) es de 35 L (V_T) y el volumen iluminado es 22 L (V_i). En la figura_5 puede verse el foto-reactor_1.



Figura_5: Foto-reactor_1 situado en la Plataforma Solar de Almería, PSA.

El foto-reactor_2 está compuesto por dos módulos con 10 tubos de Pirex cada uno. Los tubos tienen un diámetro externo de 50 mm (diámetro interno 46.4 mm, espesor de la pared 1.8 mm) y también se encuentra montado en una plataforma a 37° (latitud local). El flujo (30 L min^{-1}) pasa de un módulo a otro terminando en un tanque. El área total iluminada es de 4.5 m^2

y el volumen total contando con módulos, tanque, tuberías y válvulas es de 60 L, y el volumen iluminado es de 45 L. El foto-reactor_2 puede verse en la figura_6.



Figura_6: Foto-reactor_2 situado en la Plataforma Solar de Almería, PSA.

La radiación solar ultravioleta fue medida con un radiómetro global UV, marca Kipp&Zonen, modelo CUV 3) montado también en una plataforma con un ángulo de 37° (igual que las CPCs), figura_7.



Figura_7: Radiómetro de UV global utilizado en los experimentos realizados en la Plataforma Solar de Almería.

La temperatura dentro del reactor fue registrada continuamente por dos sensores de temperatura (marca Crioterm PT-100 modelo 3H) que se encuentran insertados en la tubería de la planta.

Haciendo uso de la Ec_1, se pueden comparar datos de varios días de experimentación con diferentes experimentos fotocatalíticos, así como con los experimentos realizados a escala de laboratorio como a escala de planta piloto.

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

Donde t_n es el tiempo experimental de cada muestra, UV el promedio de la radiación ultravioleta medida durante Δt_n , y t_{30W} es el tiempo de radiación normalizado a $30Wmin^{-1}$. En este caso, este tiempo está referido a una radiación solar constante de $30 Wmin^{-1}$, que es la radiación típica de un día perfectamente soleado.

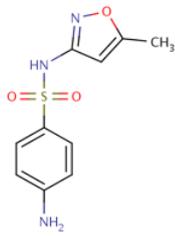
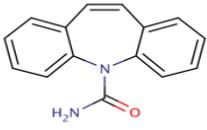
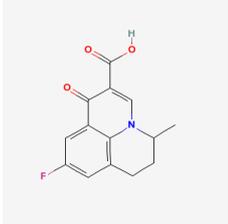
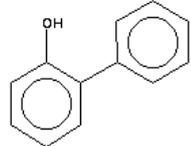
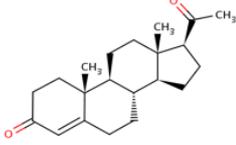
4. Procedimiento experimental:

Dos tipos diferentes de experimentos se llevaron a cabo:

- Los experimentos a escala de laboratorio con concentraciones de TiO_2 de 20 y 50 mg L^{-1} , probando diferentes intensidades en el simulador solar. Cuando se recibe el agua de la EDAR, efluente del tratamiento biológico secundario, antes de empezar con los experimentos se le realiza al agua un pre-tratamiento con H_2SO_4 concentrado con agitación continúa, con el fin de la eliminación de los carbonatos, los cuales capturan los radicales hidroxilo [Pignatello et al. (2006)]. Para estos experimentos se utilizaron

1,2 L de aguas reales de EDAR fortificada con $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de cinco contaminantes emergentes (CEs) tipo (sulfametoxazol, flumequina, carbamacepina, 2-hidroxybifenilo y progesterona). En la tabla_2 se pueden ver las propiedades químicas de cada uno de los CEs, información a tener en cuenta durante el proceso experimental. Después de 15 minutos de homogeneización se toma una muestra inicial para comprobar que antes del inicio del experimento se tiene la concentración de los CEs que esperábamos. A continuación se adiciona el catalizador y se deja recirculando durante 45 minutos para asegurarnos que queda totalmente en suspensión, se toma otra muestra, antes de encender el simulador solar y dar por iniciado el experimento. Durante las dos primeras horas se tomó muestra cada 15 minutos y después cada hora hasta que el experimento finalizó.

- Los experimentos a escala de planta piloto se realizaron con efluente real de EDAR pero en este caso no se enriqueció con ningún contaminante emergente. El efluente libre de $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ con un pH de 6,5 se introduce en la planta piloto y se hace recircular a través de los colectores solares CPCs, previamente tapados para evitar cualquier tipo de reacción durante la preparación del experimento. Se adicionan 20 mg L^{-1} del catalizador, TiO_2 , y tras 30 minutos de homogeneización se destapa el reactor y se da por iniciado el experimento. Durante las 2 primeras horas se tomaron muestras de 200 mL cada 20 minutos y el resto de muestras se tomaron cada hora para llevar a cabo la extracción en fase sólida (SPE siglas en inglés) antes de la inyección en el HPLC-QTRAP-MS.

Nombre	Estructura	Fórmula molecular	Peso molecular (g/mol)	Solubilidad en agua (20 °C) (mg/L)
Sulfametoxazol		$C_{10}H_{11}N_3O_3S$	253,28	610
Carbamacepina		$C_{15}H_{12}N_2O$	236,27	$1,77 \cdot 10^{4+}$
Flumequina		$C_9H_{16}ClN_5$	261,25	$5,27 \cdot 10^{3+}$
2-Hidroxibifenil		$C_{18}H_{26}O$	170,21	536
Progesterona		$C_{21}H_{30}O_2$	314,46	8,8

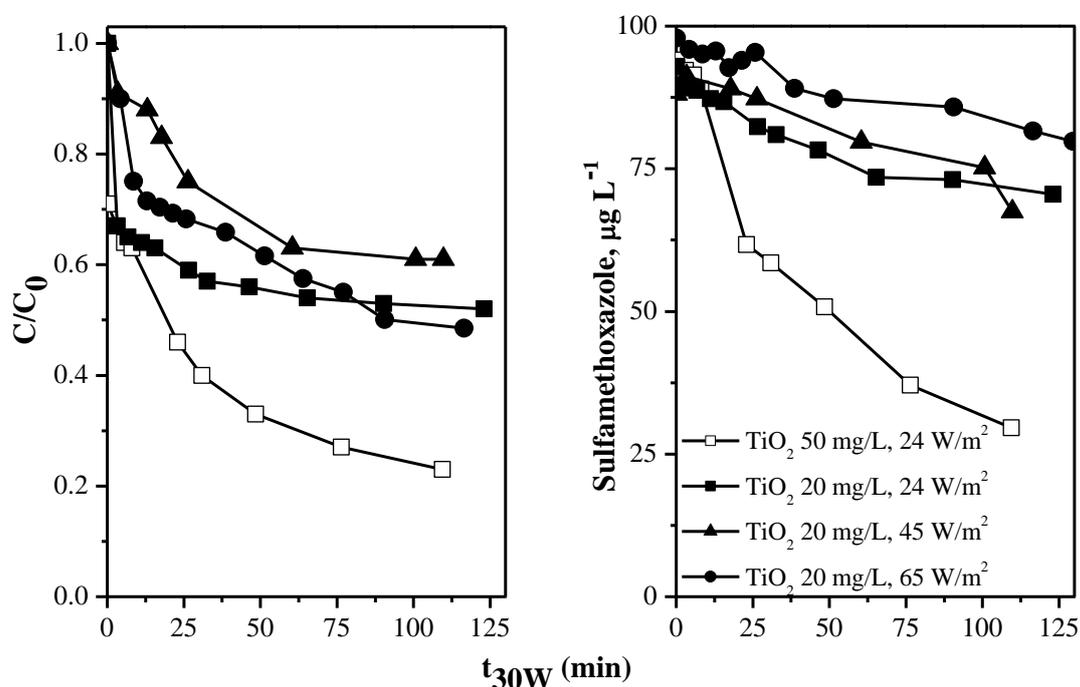
Tabla_2: Propiedades químicas de los cinco contaminantes emergentes utilizados en la parte experimental.

5. Resultados y discusión:

5.1. Fotocatálisis heterogénea a escala de laboratorio.

La velocidad de reacción y la eficiencia de los procesos fotocatalíticos dependen de los factores cinéticos que rigen la fotocatalisis, que son las concentraciones iniciales de los contaminantes, cantidad de catalizador y flujo de radiación. En este caso, la concentración del catalizador es diez veces más bajo (20 mg L^{-1}) que el óptimo para los foto-reactores solares utilizados en la experimentación con un paso de luz de 32 mm [Malato et al. (2004); Colina Márquez et al. (2010)]. La figura_8 muestra la degradación de la suma de los cinco contaminantes emergentes (sulfametoxazol, carbamacepina, flumequina, 2-hidroxybifenilo y progesterona) adicionados al efluente de la EDAR durante los experimentos a escala de laboratorio con 20 y 50 mg L^{-1} de TiO_2 a diferentes intensidades de radiación frente al tiempo de reacción normalizado (t_{30W}). El perfil de concentración del sulfametoxazol sólo, se incluye también en la figura_8. Se observa que a una concentración de 50 mg L^{-1} de TiO_2 la velocidad de reacción es más alta que con 20 mg L^{-1} de TiO_2 a una radiación UV constante de 24 W m^{-2} , no solo para la mezcla de los contaminantes sino también para los compuestos individuales como se muestra en el ejemplo del sulfametoxazole. Esta tendencia es similar en todos los casos (tendencias de la mezcla y de los compuestos individuales) y comparando los experimentos realizados bajo las mismas condiciones se demuestra que la velocidad de degradación se rige por la concentración del catalizador y no por el comportamiento individual de un solo contaminante. Es bien sabido que la velocidad de reacción fotocatalítica de un solo contaminante puede verse afectada por la adsorción, pH, composición del agua matriz, etc. En este caso, estos parámetros parecen no afectar al proceso, por lo que el resultado principal se muestra en la figura_8: la velocidad de reacción se ve reducida de forma considerable a bajas concentraciones de catalizador. Lo que sucede es que a tan baja

concentración de catalizador el proceso podría estar limitado por adsorción de los contaminantes en la superficie del catalizador además de que una gran cantidad de fotones pasan a través del foto-reactor sin entrar en contacto con el catalizador. En realidad, los experimentos realizados a diferentes flujos de radiación con bajas concentraciones de TiO_2 no mostraron diferencias significativas en diferentes intensidades en el simulador solar. En presencia de los cinco contaminantes emergentes, la velocidad de reacción es ligeramente más alta a 24 W m^{-2} que a 65 W m^{-2} y más baja que a 45 W m^{-2} . Con el sulfametoxazol, el peor resultado fue obtenido a 65 W m^{-2} . Esto es debido a que existe un exceso de fotones cuando trabajamos con concentraciones de TiO_2 bajas. Se sabe, que bajo estas circunstancias la etapa limitante es la transferencia de masa en la superficie del fotocatalizador, y por tanto la velocidad de reacción no es proporcional al flujo radiante. [Hermman (2005); Fujishima et al. (2000)].



Figura_8: (Izquierda) Degradación de los cinco CE (100 $\mu\text{g L}^{-1}$ cada uno) en efluente de EDAR durante experimentos evaluados con 20 mg L^{-1} de TiO_2 a diferentes intensidades y

50 mg L⁻¹ TiO₂. (**Derecha**) Detalle de la degradación de uno de los contaminantes de la mezcla (sulfamethoxazol).

Después de 100 minutos de iluminación, el 75 % de todos los contaminantes fue degradado con 50 mg L⁻¹, mientras que los experimentos realizados con una concentración de 20 mg L⁻¹ de TiO₂ sólo se degradó entre un 35 - 50 % en los tres experimentos. Obviamente, para conseguir una mayor degradación de los contaminantes emergentes o su eliminación completa con una baja concentración de fotocatalizador, se necesitaría un mayor tiempo de reacción o alguna mejora en el proceso. En cualquier caso, hay que tener en cuenta que a los efluentes de EDAR se fortificaron con una concentración de 500 µg L⁻¹ concentración que se aleja de las condiciones reales ya que los efluentes de EDAR con frecuencia contienen no más de 50 µg L⁻¹ de todos los contaminantes emergentes. Esto quiere decir, que el tiempo de tratamiento ya no sería tan dramático si se parte de una concentración inicial diez veces menor, que los experimentos mostrados en la figura_8.

5.2. Efluente del tratamiento secundario de la EDAR.

La eficiencia de los experimentos de fotocatalisis descritos en el apartado anterior, fue probada a escala de planta piloto sin fortificar con agua real del efluente del tratamiento secundario de la EDAR con radiación solar natural. El efluente de EDAR fue analizado con HPLC-QTRAP-MS. Destacar que de los 89 contaminantes emergentes que existen en el protocolo de análisis, fueron analizados y cuantificados un total de 52 [Martinez-Bueno et al. (2007)]. Sólo 16 de éstos compuestos se encontraban en concentraciones superiores a 750 ng L⁻¹, los cuales representan más del 90% de la carga inicial del efluente (PL, concentración de todos los contaminantes emergentes identificados) que estaban en el rango de 80 µg L⁻¹. Este grupo de 16 consistía principalmente en productos farmacéuticos, tales como ibuprofeno,

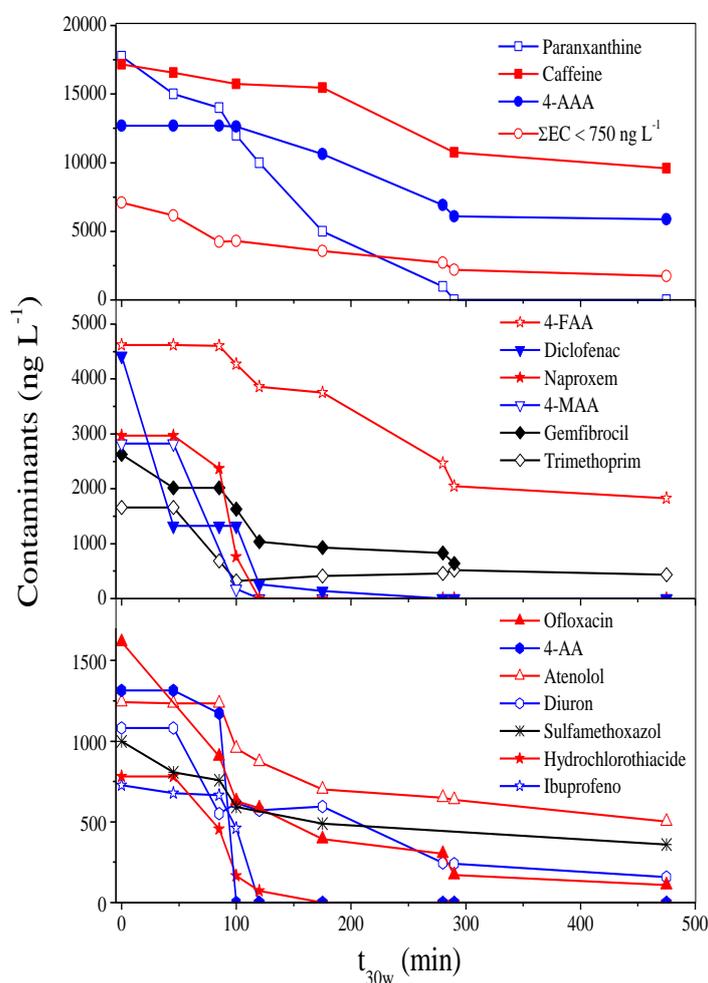
hidroclorotiazida, atenolol, diclorofenac, ofloxacina, naxopreno, trimetoprim, sulfametoxazol. Otro grupo estaba formado por metabolitos de la dipirona (4-metilaminoantipirina (4-MAA), 4-formilaminoantipirina (4-FAA), 4.aminoantipirina (4-AA) y 4-acetilaminoantipirina (4-AAA)). Las más altas concentraciones de los contaminantes emergentes detectados fueron para la cafeína y paraxantina (alrededor de $17 \mu\text{g L}^{-1}$). Además, de otros productos farmacéuticos, pesticidas (como atrazina, por ejemplo, a pesar de que está prohibido), metabolitos entre otros completan la lista de los 52 contaminantes encontrados. En la tabla_3 podemos ver la lista completa con las concentraciones iniciales de los contaminantes emergentes. El tipo y concentración de contaminantes varía sustancialmente día a día, pero siempre en el rango de $\mu\text{g L}^{-1}$, y por lo tanto los resultados expuestos en la tabla_3 no son representativos del seguimiento continuo, pero sí del estudio de los experimentos descritos en éste trabajo.

Contaminantes	C ₀ (ng/L)	Contaminantes	C ₀ (ng/L)	Contaminantes	C ₀ (ng/L)	Contaminantes	C ₀ (ng/L) ^o
4-AA	1315	Citalopram HBr	17	Ibuprofeno	726	Primidone	50
4-AAA	12702	Clarithromycin	54	Indomethacine	437	Propanolol	17
4-FAA	4617	Codeína	192	Isoproturon	172	Propyphen.	32
4-MAA	2824	Cotinina	287	Ketoprofen	428	Ranitidine	710
Antipyrina	681	Diazepan	68	Lincomycin	192	Salbutamol	81
Atenolol	1241	Diclofenac	4425	Mefenamic Acid	18	Simazina	704
Atrazina	305	Diuron	1081	Mepivacaine	28	Sulfadiazine	36
Azithromycin	69	Erythromycin	78	Naproxen	2968	Sulfamethazine	236
Benzafibrate	44	Famotidine	19	Nicotina	450	Sulfamethox.	999
Cafeina	17175	Fenofibric Acid	142	Norfloxacin	29	Sulfapyridine	131
Carbamazepina	114	Furosemide	100	Ofloxacin	1614	Terbutaline	85
Chlorfenvin.	29	Gemfibrozil	2622	Paraxanthina	17750	Trimethoprim	1661
Ciprofloxacina	305	Hydrochloro.	780	Pravastatin	75	Velafaxime	539

Tabla_3. Identificación de contaminantes en el efluente del tratamiento biológico secundario de EDAR por HPLC-QTRAP-MS.

5.3. Fotocatálisis heterogénea a escala de planta piloto.

En la figura_9 podemos ver la degradación de los 16 contaminantes emergentes con concentraciones superiores a 750 ng L^{-1} , así como la sumatoria de los 36 contaminantes emergentes restantes que podemos encontrar en el agua. Después de un tiempo de reacción superior a 480 minutos, más de 85% de los contaminantes han sido degradados, aunque algunos contaminantes, tales como la cafeína, los metabolitos de la dipirona 4-AAA y 4-FAA fueron totalmente degradados.

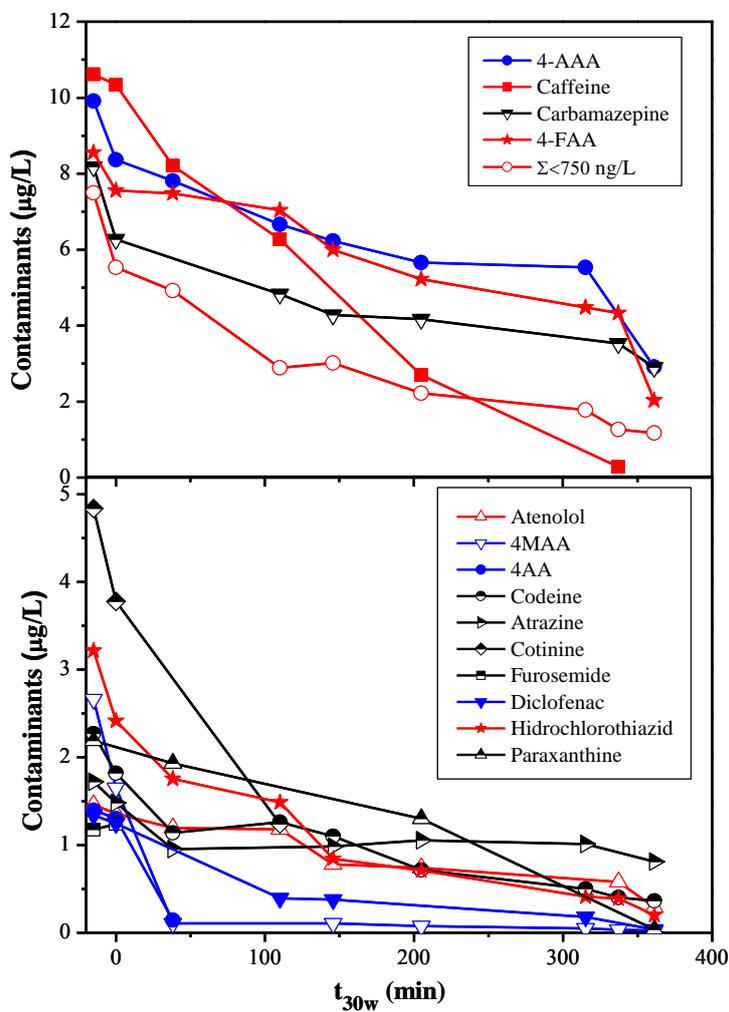


Figura_9. Degradación por fotocatalisis con $20 \text{ mg L}^{-1} \text{ TiO}_2$ en el foto-reactor_1 de los 16 contaminantes emergentes con una concentración superior a 750 ng L^{-1} y todos los contaminantes emergentes (ΣEC) de concentración inferior a 750 ng L^{-1} .

Considerando estos resultados, se llega a la conclusión de que trabajar con una baja concentración de TiO_2 no es una buena opción, ya que la velocidad de reacción es muy lenta, además de la incompleta degradación de los contaminantes transcurrido un tiempo de reacción considerable. Por lo que el siguiente paso en este estudio fue intentar aumentar la velocidad de reacción cambiando las características del foto-reactor para poder utilizar bajas concentraciones del fotocatalizador. Se sabe [Ollis (1991); Riegel and Bolton (1995)] que la concentración óptima de fotocatalizador es principalmente función del diseño del foto-reactor y del paso de luz. Por lo tanto se realizó otra serie experimental en el foto-reactor_2 con la misma concentración de TiO_2 , pero con un diámetro de tubo de 50 mm. El efluente del tratamiento biológico secundario de la EDAR que se utilizó fue recogido en días diferentes y las concentraciones iniciales de las muestras difieren de las muestras anteriores pero siempre en el orden de magnitud de $\mu\text{g L}^{-1}$. En este caso se identificaron 50 contaminantes. En la figura_10 podemos ver la degradación de los componentes principales, donde se puede ver que algunos de los contaminantes (nicotina, 4-AAA, 4-FAA) y otros que se encontraban en rangos de $\mu\text{g L}^{-1}$ (por ejemplo, atenolol, 4-MAA, 4-AA, diclorofenac y hidroclorotriazida) son los mismos que los mostrados en la figura_9. En general, la mayoría de los compuestos fueron casi los mismos, con la diferencia de que la suma de las concentraciones iniciales estaba alrededor de $60 \mu\text{g L}^{-1}$. En la figura_10 también se muestra la adsorción de los contaminantes en el TiO_2 que se lleva a cabo en oscuridad (dato a $t < 0$) de lo que podemos decir que no era un efecto muy relevante para tenerlo en cuenta en la evaluación de la fotocatalisis.

Más del 90% de la carga inicial fue degradada después de un tiempo de reacción de 300 minutos, el cual es un resultado sustancialmente diferente y mejor del obtenido en el foto-

reactor_1. Por lo que la diferencia en el diámetro del foto-reactor es un parámetro fundamental a baja concentración de TiO_2 de aplicaciones fotocatalíticas.



Figura_10. Degradación por fotocatalisis heterogénea con $20 \text{ mg L}^{-1} \text{ TiO}_2$ en foto-reactor_2 para 14 contaminantes emergentes con una concentración inicial superior a 750 ng L^{-1} y la suma del resto de contaminantes emergentes con una concentración inferior a 750 ng L^{-1} .

6. Conclusiones:

Se ha estudiado un tratamiento terciario fotocatalítico, para la eliminación de contaminantes procedentes de un tratamiento biológico secundario de una EDAR, en condiciones realistas (agua residual real en el rango de $\mu\text{g L}^{-1}$). Aunque la baja concentración del catalizador limita la velocidad de reacción debido a la pérdida de fotones, altos porcentajes de degradación (>85%) de los contaminantes son posibles transcurrido un cierto tiempo de reacción.

La baja concentración de TiO_2 seleccionada podría ser una buena alternativa, barata y sencilla para el tratamiento terciario de EDAR para la eliminación de los contaminantes que no son degradados por métodos tradicionales. Sin embargo, se necesita profundizar en el diseño del diseño del foto-reactor para obtener un menor tiempo de reacción.

7. Referencias:

- Bahnmann, D. 2004. Photocatalytic water treatment: Solar energy applications. *Solar Energy* 77 (5), pp. 445-459
- Barcelo D., Emerging pollutants in water analysis. Special issue, *Trends Anal. Chem.* 22 (2003) 10.
- Braham R. J., Harris A. T. Review of Major Design and Scale-up Considerations for Solar Photocatalytic Reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 8890–8905. (2009)
- Colina-Márquez J., Machuca-Martínez F., Li Puma G. Radiation adsorption and optimisation of solar photocatalytic reactors for environmental applications. *Env. Sci. Technol.*, 44, 5112-5120. (2010).
- Erdei, L., Arecrachakul, N., Vigneswaran, S. 2008 A combined photocatalytic slurry reactor-immersed membrane module system for advanced wastewater treatment *Separation and Purification Technology* 62 (2), pp. 382-388
- Fernández Ibáñez, P., de las Nieves López, F. J., Malato Rodríguez, S. “Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas”. Tesis, colección documentos Ciemat. (2004).
- Fujishima Akira, Tata N. Rao, Donald A. Tryk Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1 (2000) 1–21
- Herrman J.M. “Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions” *Applied Catalyst B: Environmental* 99 (2010) 461-468
- Herrman J.M.. “Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications” *Topics in Catalysis* Vol. 34, Nos. 1–4, May 2005
- Jelic Aleksandra, Meritxell Gros, Antoni Ginebreda, Raquel Cespedes-Sanchez, Francesc Ventura, Mira Petrovic, Damia Barcelo. Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water research* 45 (2011) 1165-1176
- Jiang, H., Zhang, G., Huang, T., Chen, J., Wang, Q., Meng, Q. 2010. Photocatalytic membrane reactor for degradation of acid red B wastewater. *Chemical Engineering Journal* 156 (3), pp. 571-577
- Klamerth N., Malato S., Maldonado M.I., Agüera A., Fernandez-Alba A. R.. Application of photo-Fenton as tertiary treatment of emerging contaminants in municipal wastewater. *Environmental Sci and Technol.* 2010, 44, 1792-1798
- Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Env. Intern.*, 35, 402-417. (2009)
- Kositzi, M., Poullos, I., Malato, S., Cáceres, J., Campos, A., 2004. Solar photocatalytic treatment of synthetic municipal wastewater. *Water Research* 38, 1147-1154

Malato Rodriguez S., Blanco Galvez J., Maldonado Rubio M.I., Fernandez Ibañez P., Alarcon Padilla D., Collares Pereira M., Farinha Mendes J., Correia de Oliveira J.. Engineering of solar photocatalytic collectors. *Solar Energy*, 77, 513-524, 2004;

Malato S., Fernandez-Ibañez P, Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W.. "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today* 147 (2009) 1-59

Martinez Bueno M. J., Agüera A., Gomez M. J., Hernando M. D., García Reyes J. F., Fernandez-Alba A. R. "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" (2007). *Anal. Chem.* 79, 9372-9384

Mira Petrovik, Susana Gonzanlez, Damiá Barceló; Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water, *Trends in Analytical Chemistry*, 2003, Vol. 22, pp.685

Ollis, D.F.; "Solar-Assisted Photocatalysis for Water Purification: Issues, Data, Questions". *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, pp. 593-622. Kluwer Academic Publishers. (1991).

Pignatello J.J., Oliveros E., MacKay A.. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36 (2006) 1.

Riegel, G.; and Bolton, J.R.; "Photocatalytic Efficiency Variability in TiO₂ Particles". *J. Phys. Chem.*; 99, pp. 4215-4224. (1995)

Suryaman, D., Hasegawa, K., Kagaya, S., Yoshimura, T. 2009. Continuous flow photocatalytic treatment integrated with separation of titanium dioxide on the removal of phenol in tap water *Journal of Hazardous Materials* 171 (1-3), pp. 318-322

Xi, W., Geissen, S.-U. 2001 Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration *Water Research* 35 (5), pp. 1256-1262