

UNIVERSIDAD DE ALMERIA

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA

**Efecto de la fuente de hierro y la
composición del efluente de EDAR en la
operación en continuo del proceso foto-
Fenton solar a pH neutro**

Curso 2019/2020

Alumno/a:

Francisco Gabriel López Martínez

Director/es:

José Antonio Sánchez Pérez
Paula Soriano Molina





TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Ingeniería Química Industrial

UNIVERSIDAD DE ALMERÍA

EFFECTO DE LA FUENTE DE HIERRO
Y LA COMPOSICIÓN DEL EFLUENTE
DE EDAR EN LA OPERACIÓN EN
CONTINUO DEL PROCESO FOTO-
FENTON SOLAR A pH NEUTRO

Realizado por

Francisco Gabriel López Martínez

Dirigido por

José Antonio Sánchez Pérez

Paula Soriano Molina



Convocatoria Junio 2020

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE TABLAS.....	2
ÍNDICE DE FIGURAS.....	3
ACRÓNIMOS.....	4
1. INTERÉS Y OBJETIVOS.....	5
1.1- Introducción.....	5
1.1.1- El agua como recurso.....	5
1.1.2- Contaminantes emergentes y sus efectos.....	6
1.1.3- Tratamientos en las EDAR.....	7
1.1.4- Tratamientos Terciarios.....	9
1.1.5- El proceso Foto-Fenton.....	10
1.1.6- El proceso foto-Fenton a pH neutro con FeSO ₄	11
1.1.7- El proceso foto-Fenton con Fe ³⁺ -EDDS.....	11
1.1.8- El proceso foto-Fenton con Fe ³⁺ -NTA.....	12
1.1.9- Fotorreactores.....	13
1.1.10- Factores que afectan al proceso foto-Fenton.....	14
1.2- Objetivos.....	16
2. COMPETENCIAS ADQUIRIDAS.....	17
3. PLAN EXPERIMENTAL.....	18
4. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	19
5. MATERIALES Y MÉTODOS.....	21
5.1- Sustancias químicas.....	21
5.2- Matrices de agua.....	23
5.3- Montaje experimental.....	23
5.4- Técnicas analíticas.....	26
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	29
6.1- Efecto de la fuente de hierro.....	29
6.2- Efecto de la composición del efluente de EDAR.....	33
6.3- Análisis económico.....	37
7. CONCLUSIONES.....	42
8. BIBLIOGRAFÍA.....	44

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Datos químicos del sulfametoxazol (SMX)	21
Tabla 2. Datos químicos de las sales de hierro.....	21
Tabla 3. Datos químicos de los agentes complejantes.....	22
Tabla 4. Caracterización de los efluentes secundarios de EDAR.....	23
Tabla 5. Condiciones de los ensayos en continuo	25
Tabla 6. Efecto de la fuente de hierro y composición del efluente en los costes de reactivo, electricidad y total de operación del proceso foto-Fenton solar a pH neutro	40

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Distribución y usos del agua en el mundo.....	5
Figura 2. Diagrama de bloques de una EDAR convencional.....	7
Figura 3. Reactor CPC.....	14
Figura 4. Reactor tipo “raceway”	14
Figura 5. Dispositivo experimental	24
Figura 6. Espectrofotómetro (Thermo Scientific GENESYS 50)	26
Figura 7. HPLC-DAD (Agilent Technologies, Series 1200)	27
Figura 8. Analizador de carbono orgánico total (Shimadzu, modelo TOC-VCPH)	27
Figura 9. Cromatógrafo iónico (Metrohm 881 Compact IC pro).....	28
Figura 10. Efecto de la fuente de hierro en la concentración de hierro disuelto (A), el consumo de H ₂ O ₂ (B) y la degradación de SMX (C) durante la operación del proceso foto-Fenton solar a pH neutro en modo discontinuo y continuo con 30 min de TRH, respectivamente, en efluentes de la EDAR El Toyo.....	32
Figura 11. Espectros de absorción UV de disoluciones 0.09 mM de Fe ³⁺ -NTA y Fe ³⁺ -EDDS	32
Figura 12. Efecto de la fuente de hierro en la concentración de hierro disuelto (A), el consumo de H ₂ O ₂ (B) y la degradación de SMX (C) durante la operación del proceso foto-Fenton solar a pH neutro en modo discontinuo y continuo con 60 min de TRH, respectivamente, en efluentes de la EDAR El Bobar	36
Figura 13. Efecto de la composición del efluente en el consumo de H ₂ O ₂ (Ensayos en oscuridad y ausencia de hierro, [H ₂ O ₂] ₀ =1.47 mM)	36
Figura 14. Desglose de los costes de operación del proceso foto-Fenton solar a pH neutro en función de la fuente de hierro y la composición del efluente	41

ACRÓNIMOS

ACTM	Acetamiprid
BPA	Bisfenol A
CA	Carbón activo
COD	Carbono orgánico disuelto
CPC	Colector parabólico compuesto
EDAR	Estación de depuración de aguas residuales
EDDS	Ácido etilendiamino-N,N'-disuccínico
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
CI	Carbono inorgánico
NTA	Ácido nitrilotriacético
POA	Proceso de oxidación avanzada
SMX	Sulfametoxazol
TRH	Tiempo de residencia hidráulico
UV-Vis	Ultravioleta-visible

1. INTERÉS Y OBJETIVOS

1.1- Introducción

1.1.1- El agua como recurso

El agua es un elemento imprescindible para la vida, tanto para el ser humano como para el resto de los seres vivos que forman parte de la fauna y flora de nuestro planeta. Ocupa el 70% de la superficie de la tierra, sin embargo, la cantidad de agua que nosotros podemos aprovechar para el consumo (agua dulce), representa menos de un 3% del total [1]. Por lo tanto, es importante aprovechar lo máximo posible este recurso que creemos inagotable. Además, gran parte de la población mundial tiene dificultades para acceder al agua potable, existiendo regiones en las que las condiciones de saneamiento son deficientes, lo que da lugar a enfermedades y muertes debido a la presencia de microorganismos y contaminantes en el agua [2].

Respecto al consumo de agua dulce en los distintos sectores de actividad humana, se estima que alrededor del 69% es utilizado por la agricultura, el 19% es empleado en el sector industrial y menos del 12% se utiliza en el ámbito doméstico [3]. Además, se estima que el crecimiento previsible de población, unido a los problemas con la desertificación de gran parte del planeta ocasionado por el calentamiento global, provocará según el último informe de 2015 del Programa Mundial de los Recursos Hídricos coordinado por la UNESCO [4] que el planeta tenga que afrontar un déficit mundial de agua del 40% en los próximos años, hasta 2030, si no se toman medidas. Por lo tanto, la escasez de recursos hídricos es un problema de preocupación mundial.

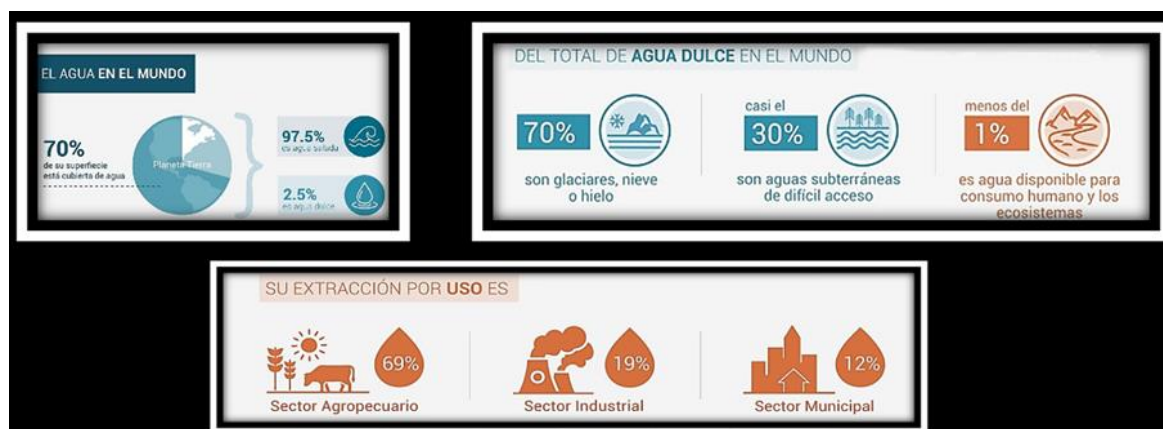


Figura 1. Distribución y usos del agua en el mundo [3].

Para hacer frente a este problema, tanto en los países en desarrollo como en los que presentan escasez de agua, se plantea la reutilización del agua residual depurada. Sin embargo, las estaciones de depuración de aguas residuales (EDAR) convencionales no están diseñadas para eliminar ciertos compuestos, conocidos como microcontaminantes o contaminantes emergentes, que se encuentran en bajas concentraciones en los efluentes

de EDAR (del orden de $\mu\text{g/L}$ – ng/L). A pesar de su baja concentración, son potencialmente nocivos para los ecosistemas y la salud humana, ya que son bioacumulativos [5]. Por ello, se requiere más investigación sobre el desarrollo de nuevos tratamientos que permitan eliminar estos contaminantes. Estos tratamientos deben ser viables desde el punto de vista económico, permitiendo el tratamiento de grandes volúmenes de agua. Además, se debe prestar mayor atención a los criterios de calidad con los que el agua sale de una EDAR endureciendo éstos para asegurar el bienestar de ésta y de las futuras generaciones.

1.1.2- Contaminantes emergentes y sus efectos

En las últimas décadas, ha aumentado la preocupación por los efectos sobre la salud humana y el medioambiente, resultantes de la producción, el tratamiento y la eliminación de numerosos productos o compuestos químicos. Estos compuestos son empleados para diversas actividades, tanto en el sector industrial, como en el agrario o el ganadero (plaguicidas, fertilizantes, colorantes), como en actividades médicas (hormonas, antibióticos o antiinflamatorios), además de las actividades domésticas, donde muchos productos son recogidos por el sistema de alcantarillado llegando a las estaciones depuradoras con múltiples contaminantes como pueden ser aceites, geles, cosméticos y productos de limpieza. La eliminación de estos contaminantes es un reto difícil, debido a la amplia variedad y la diversidad de estructuras químicas, y su eliminación completa conlleva distintos tipos de tratamiento. Por ello, numerosos contaminantes son liberados al medio receptor, incluso tras pasar por los procesos de tratamiento de aguas residuales, tanto en EDAR urbanas como en industriales, ya que las EDAR convencionales no están diseñadas para la eliminación de estos compuestos [6].

Aunque estos contaminantes se encuentran en bajas concentraciones en los efluentes de EDAR, el desarrollo de métodos analíticos ha permitido su detección y cuantificación [6]. Varios contaminantes emergentes son persistentes, bioacumulativos y tóxicos, lo que ocasiona efectos nocivos en la salud humana destacando: el aumento en las posibilidades de desarrollar cualquier tipo de cáncer, deterioro de la capacidad reproductiva, defectos neuroendocrinos, trastornos metabólicos y alteraciones en el desarrollo de los órganos [6,7]. Además, en las últimas décadas el uso generalizado y desmesurado de antibióticos y otras sustancias con actividad antibacteriana, ha dado lugar a la acumulación de estos compuestos en los ecosistemas, acelerando la respuesta natural de los organismos bacterianos para resistir a estos compuestos [8,9].

Por lo tanto, aunque la descarga de estos compuestos, desde las EDAR hasta el medioambiente, aún no está regulada, existe una creciente preocupación ambiental por su eliminación. En la Unión Europea, la primera lista de observación de estas sustancias a efectos de seguimiento fue publicada el 20 de marzo de 2015 y posteriormente actualizada el 5 de junio de 2018. En esta actualización se incluyen 15 microcontaminantes: tres estrógenos (estrona, 17-alfaetisetradiol y 17-beta-estradiol), cinco antibióticos (azitromicina, Claritromicina, eritromicina, amoxicilina y ciprofloxacino) y siete plaguicidas (metiocarb, imidacloprid, tiacloprid, tiametoxam, clotiadina, acetamiprid y metaflumizona).

Actualmente Suiza es el único país con una regulación sobre la eliminación de microcontaminantes. Esta regulación entró en vigor en enero de 2016 y exige que las EDAR se actualicen en los próximos veinte años con el fin de conseguir la eliminación de al menos un 80% de la carga total de microcontaminantes con respecto al agua residual de entrada a la EDAR [10]. Para ello se requiere más investigación acerca de la naturaleza, toxicidad, capacidad de bioacumulación y persistencia en el medioambiente de estos contaminantes, así como del desarrollo de tratamientos terciarios del agua residual que permitan eliminar estos contaminantes en las EDAR [11].

1.1.3- Tratamientos en las EDAR

Toda agua residual debe de ser tratada para proteger tanto la salud como el medio ambiente, este tratamiento se realiza en las EDAR. Su función consiste en eliminar la mayor parte de la contaminación del agua, ya sea química o microbiana, para poder devolverla al medio ambiente o reutilizarla en actividades como agricultura o industria con cierta garantía sin que sus condiciones de salida resulten peligrosas. Según la procedencia del agua tratada podemos distinguir dos tipos de EDAR, las urbanas, que son aquellas que reciben el agua a través de colectores procedentes de los núcleos urbanos, y las industriales, las cuales reciben el agua de una o varias industrias, estas presentan procedimientos específicos para determinados contaminantes producidos, que variarán según el tipo de industria.

Una EDAR presenta dos líneas principales de tratamiento, la línea de agua y la línea de fangos. Respecto a la línea de agua, se pueden diferenciar cuatro etapas principales: pretratamiento (físico), tratamiento primario (físico-químico), tratamiento secundario (biológico) y tratamiento terciario (físico-químico).

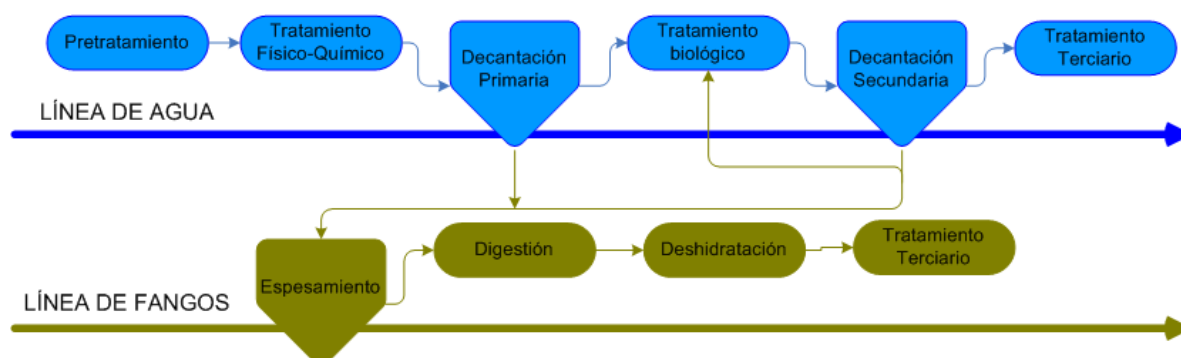


Figura 2. Diagrama de bloques de una EDAR convencional.

Etapas principales para el tratamiento del agua en una EDAR

- **Pretratamiento**

Esta etapa consiste en la separación de los sólidos gruesos y grasas del agua mediante su paso a través de rejillas, tamices, trituradores, desengrasadores y desarenadores. En esta etapa también puede realizarse la preaireación del agua residual eliminando con esta acción los compuestos volátiles presentes y aumentando la concentración de oxígeno en el agua, todo esto consigue reducir los malos olores para las siguientes etapas. El objetivo principal de esta etapa es el de eliminar todo aquello que pueda ocasionar un perjuicio a las instalaciones en las siguientes etapas, como, por ejemplo, el daño que puede ocasionar grandes partículas sólidas en las bombas.

- **Tratamiento primario**

Los sólidos finos, son separados del agua en grandes estanques de decantación, denominados estanques de sedimentación primarios o clarificadores primarios. En esta etapa se consigue eliminar alrededor del 60 al 70% de los sólidos contenidos en el agua residual, formando los denominados lodos que pueden ser utilizados después del tratamiento de lodos en actividades agrícolas.

Además, se agregan compuestos químicos en dos fases consecutivas. La primera fase se denomina coagulación, y consiste en la adición de sales metálicas al agua, como por ejemplo sales de hierro o aluminio, que permiten la formación de pequeñas partículas sólidas denominadas coloides. Sin embargo, estas partículas son demasiado pequeñas y ligeras para separarlas rápidamente en el proceso de sedimentación por gravedad, por lo tanto, es necesaria una segunda fase físico-química denominada fase de floculación. Esta fase consiste en la adición de polímeros al agua, lo que permite la unión de los coágulos formados en la fase de coagulación, produciendo de esta manera partículas más grandes y pesadas denominadas flóculos, que sedimentan con mayor rapidez permitiendo su separación.

- **Tratamiento secundario**

En esta etapa del proceso de depuración se consigue eliminar al rededor del 30% de los sólidos en suspensión. En el agua hay una cantidad importante de materia orgánica disuelta que no ha podido ser eliminada en las anteriores fases. Para eliminar estas sustancias, se aprovechan de manera controlada los procesos biológicos de determinados microorganismos presentes en el agua residual, principalmente bacterias, las cuales se alimentan de estos sólidos orgánicos formando como resultado de esta degradación una biomasa bacteriana que posteriormente se separará del agua en el sedimentador secundario. Los sistemas principales de esta etapa son el reactor biológico y el sedimentador secundario. El agua resultante se considera apta para ser devuelta al medio (mares o ríos), sin embargo, para que esta pueda ser reutilizada se necesita un tratamiento terciario.

- **Tratamiento terciario**

Para obtener agua apta para reúso en actividades tales como regadío, es necesario que ésta se someta a un tratamiento terciario. Con este proceso se consigue reducir algunos de los componentes del agua residual que no han podido ser eliminados tras el tratamiento secundario. Además, en esta fase se puede llegar a eliminar una fracción elevada de los virus y bacterias presentes en el agua.

1.1.4- Tratamientos Terciarios

Hay una amplia variedad de técnicas que permiten la eliminación de contaminantes y microorganismos patógenos presentes en los efluentes secundarios de EDAR, lo que eleva la calidad de las aguas permitiendo que estas puedan ser reutilizadas para distintos propósitos como pueden ser actividades agrícolas o industriales. Entre estos tratamientos se encuentran los procesos consolidados como la adsorción y la filtración por membranas, así como los procesos de oxidación avanzada (PPOA), que actualmente están siendo investigados.

- **Adsorción**

Este tratamiento es considerado una de las mejores técnicas debido a su facilidad de operación y simplicidad, para ello se utiliza la naturaleza de algunas sustancias denominadas adsorbentes que permiten la eliminación de un contaminante soluble en el agua (adsorbato) mediante contacto directo entre estos. Uno de los adsorbentes más importantes es el carbón activo (CA), gracias a su alta porosidad y superficie, éste ha sido ampliamente utilizado para eliminar contaminantes tanto de aguas residuales como de agua potable [12].

La adsorción mediante CA es una técnica muy eficaz, mediante la cual se puede eliminar hasta el 99% de microcontaminantes presentes en el agua [13]. Sin embargo, el CA tiene una vida útil baja debido a la pérdida en su capacidad de adsorción con el tiempo, y por lo tanto el coste es elevado, como consecuencia de la necesidad de reemplazar rutinariamente el adsorbente.

- **Filtración por membrana**

La filtración por membrana implica el paso del agua a través de pequeños poros, utilizando como impulso una elevada presión. De esta manera se consigue eliminar contaminantes que no son posibles de separar mediante sistemas de filtración simple. Según el tamaño de los poros de la membrana utilizada se distinguen cuatro tipos de filtración: microfiltración (0.1-10 μm), ultrafiltración (1-100 nm), nanofiltración (1 nm) y ósmosis inversa (0.1 nm).

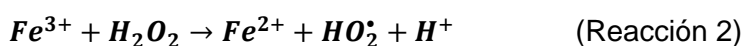
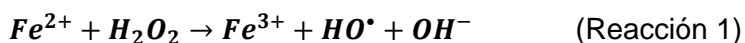
Aunque la filtración por membrana parece ser un método prometedor para eliminar la mayoría de los microcontaminantes, requiere un alto coste tanto de instalación como de mantenimiento para eliminar la suciedad acumulada en las membranas empleadas [14].

- **Procesos de oxidación avanzada (PPOA)**

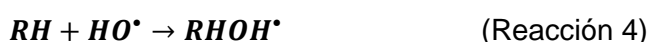
Estos procesos implican métodos muy diferentes, basados en la combinación de oxidantes (O_3/ H_2O_2), radiación ultravioleta visible y catalizadores (Fe^{+2}/ Fe^{+3} , Mn, TiO_2 , $CuSO_4$). Aunque los mecanismos son muy diferentes, todos ocurren en dos pasos: i) la generación in situ de especies reactivas con un alto potencial de oxidación, entre los que destaca el radical hidroxilo (HO^\bullet) como el más oxidante ($E^0 = + 2.80 V$) [15], ii) su reacción con los contaminantes, dando lugar a moléculas más simples o CO_2 , H_2O y ácidos inorgánicos, en el caso de mineralización. Estos mecanismos dependen de los parámetros del proceso y se ven afectados por el diseño del sistema y los componentes de las aguas residuales. Algunos PPOA, como la ozonización, ya han sido establecidos a gran escala en instalaciones de regeneración de agua residual [16]. Actualmente, los estudios se enfocan en el desarrollo de nuevos PPOA que permitan una gestión sostenible de las aguas residuales. Entre ellos, destaca el proceso Foto-Fenton y la fotocatalisis heterogénea.

1.1.5- El proceso Foto-Fenton

El proceso Fenton destaca por ser uno de los PPOA más efectivos y simples para la eliminación de contaminantes en aguas residuales. Además, se ha demostrado la viabilidad del proceso para la eliminación de bacterias, hongos y algunas partículas de patógenos proteicos [17]. Fue descrito por primera vez en 1894 por Henry J. Fenton, quien descubrió que el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) podía activarse con iones de hierro (Fe^{2+}/Fe^{3+}), para oxidar ácido tartárico, dando lugar a la formación de radicales de alto potencial de oxidación: los radicales hidroxilo (HO^\bullet) y perhidroxilo (HO_2^\bullet).

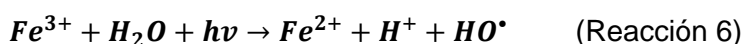


La formación de radicales hidroxilo y perhidroxilo dan lugar a una reacción de oxidación en cadena que elimina la materia oxidable. Cabe destacar el menor poder de oxidación de los radicales (HO_2^\bullet) frente a los (HO^\bullet) ($E^0 = + 2.80 V$). Los principales mecanismos de reacción que se llevan a cabo entre radicales HO^\bullet y un contaminante (R) son abstracción de hidrógeno, adición a la estructura del contaminante y transferencia de carga (Reacción 3, 4 y 5, respectivamente).



Una vez oxidado el hierro ferroso, los iones férricos (Fe^{3+}) reaccionan de nuevo con el H_2O_2 dando lugar a la regeneración del Fe^{2+} (Reacción 2). Esta reacción es la más lenta del

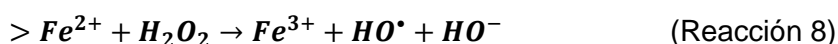
proceso, representando por lo tanto la reacción limitante de la velocidad en el mecanismo. En consecuencia, cuando se utiliza para el proceso reactivos tipo Fenton ($Fe^{3+} + H_2O_2$), la generación de radicales HO^\bullet es más lenta debido a que el proceso se inicia con la reacción 2. Sin embargo, en presencia de radiación ultravioleta-visible (UV-Vis), tiene lugar la reacción de foto-reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} (Reacción 6), aumentando considerablemente la velocidad de generación de radicales HO^\bullet y por consiguiente, la eficiencia de eliminación de contaminantes. En este sentido, La combinación del proceso Fenton y la luz solar permite reducir costes de operación, a la vez que incrementa su eficiencia del tratamiento debido a la acción conjunta de los radicales HO^\bullet generados y la radiación solar sobre los compuestos orgánicos.



El pH óptimo para la actividad catalítica del hierro es 2.8 [18]. Sin embargo, la operación a pH ácido presenta ciertas desventajas relacionadas con el impacto ambiental y los costes de operación. Por ello, actualmente se estudian alternativas para llevar a cabo el proceso a pH neutro. Debido a que a pH neutro el hierro precipita, actualmente se investiga el uso de agentes complejantes de hierro. Entre estos agentes complejantes, se encuentran los ácidos policarboxílicos y aminopolicarboxílicos, tales como ácido etilendiamino-N,N'-disuccínico (EDDS) y el ácido nitrilotriacético (NTA), capaces de mantener el hierro en disolución en un amplio rango de pH [19].

1.1.6- El proceso foto-Fenton a pH neutro con $FeSO_4$

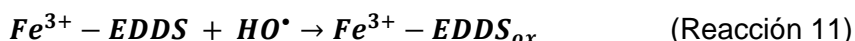
Cuando el proceso se opera a pH neutro con $FeSO_4$, se pueden identificar 2 etapas. En la primera tiene lugar la reacción de Fenton entre Fe^{2+} y H_2O_2 generando HO^\bullet (Reacción 1), posteriormente el hierro precipita instantáneamente en forma de hidróxidos férricos (denotados como $>Fe^{2+}$ y $Fe^{3+}OH$), los cuales pueden actuar como catalizadores de un proceso heterogéneo en un ciclo redox (Reacción 7 y 8) [21].



1.1.7- El proceso foto-Fenton con Fe^{3+} -EDDS

El EDDS es un isómero estructural del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), actúa como un agente complejante fuerte y es fácilmente biodegradable, por lo tanto se puede considerar ambientalmente seguro y benigno. Se ha comprobado que forma un complejo estable con el hierro férrico Fe^{3+} , lo que le permite formar parte de un proceso tipo Fenton, es estable en solución acuosa en determinadas concentraciones molares (1:1 o 1:2) y presenta alta foto-actividad, obteniéndose altos rendimientos cuánticos de generación de HO^\bullet en un amplio rango de pH (3- 9) [18,20].

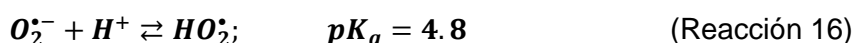
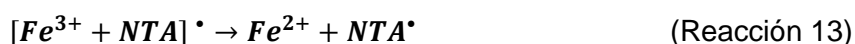
El mecanismo de reacción se basa en la foto-activación del Fe³⁺-EDDS en presencia de radiación UV generando Fe²⁺ (Reacción 9 y 10). El Fe²⁺ generado reacciona con H₂O₂ produciendo HO[•] y Fe³⁺ (Reacción 1), que instantáneamente precipita. Además, el Fe³⁺-EDDS reacciona con los radicales HO[•] dando lugar a su forma oxidada, Fe³⁺-EDDS_{ox} (Reacción 11) [20].

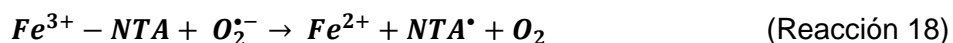


Como paso previo al escalado del proceso, recientemente se ha demostrado la viabilidad del proceso en continuo a escala piloto usando como agente complejante el EDDS [20]. Además, con el fin de obtener el mayor rendimiento a menor coste y poder aplicar el proceso a escala comercial, se necesita optimizar el proceso. Para ello, se requiere más investigación acerca de la eliminación de microcontaminantes en efluentes reales de EDAR, así como del uso de agentes complejantes de menor coste que el EDDS, tales como el NTA.

1.1.8- El proceso foto-Fenton con Fe³⁺-NTA

El NTA rara vez se encuentra en suelos, sedimentos, aguas naturales o residuales, lo que indica que es biodegradable [21]. El complejo formado con el hierro férrico Fe³⁺-NTA presenta una banda de absorción de hasta 400 nm. Por lo tanto, este complejo puede someterse a un proceso foto-redox, conduciendo a la reducción del metal y a la oxidación del ligando NTA. Durante este proceso, además, se forman algunos radicales capaces de degradar materia orgánica presentes en una solución acuosa. El mecanismo de reacción se resume en las siguientes etapas: El complejo Fe³⁺-NTA genera iones Fe²⁺ y radicales libre NTA[•] por foto-reducción (Reacción 12 y 13). El Fe²⁺ reacciona con el H₂O₂ generando radicales HO[•] (Reacción 1), y el radical NTA[•] podría reaccionar con O₂ e iones HO[•] formando radicales superóxido (O₂^{•-}) y HO[•] (reacción 14 y 15). Los radicales O₂^{•-} son las especies predominantes a pH superior a 6 y participan en la generación de reacciones secundarias que generan H₂O₂ (Reacción 16). Cuando se añade H₂O₂, el complejo Fe³⁺-NTA puede reaccionar para generar Fe²⁺ y radicales NTA[•] y O₂^{•-}, además de aniones HO[•] (Reacción 17 y 18) [23,24].





1.1.9- Fotorreactores

El tratamiento de aguas residuales mediante el proceso de foto-Fenton se realiza en fotorreactores, que permiten captar eficientemente fotones y promover las reacciones catalíticas específicas. Entre los fotorreactores más populares, actualmente destacan los reactores tubulares con colectores parabólicos compuestos (CPC), principalmente destinados a la eliminación de microcontaminantes, Son colectores estáticos con una superficie reflectante diseñada para concentrar la radiación y reflejarla hacia un sistema tubular por donde circula el agua que se desea tratar (Figura 3), Los CPC se fabrican generalmente con un reflector de aluminio en una estructura hecha de un marco simple que también proporciona el soporte para conectar los tubos. Estos sistemas se diseñan con el fin de maximizar la mayor parte de la radiación incidente permitiendo el aprovechamiento tanto de la radiación directa como la difusa sin necesidad de seguimiento solar [25], definiéndose de esta manera como la mejor opción en cuanto al uso de la radiación solar para procesos fotocatalíticos. Además, en estos equipos no se produce evaporación de posibles compuestos volátiles y permite operar bajo régimen turbulento, facilitando la transferencia de materia.

Actualmente, los fotorreactores CPC son los más utilizados en procesos fotocatalíticos [26]. Sin embargo, recientemente se han introducido los reactores tipo “raceway” para el tratamiento foto-Fenton de microcontaminantes en efluentes secundarios de EDAR [27].

Los reactores tipo “raceway” consisten en reactores con canales abiertos en bucle cerrado provistos de un sistema de paletas conectadas a un motor que permiten recircular el agua. Además, están equipados con deflectores que garantizan un flujo homogéneo y evitan zonas muertas (Figura 4). A diferencia de los CPC el coste de instalación y tratamiento es bajo, debido a su fabricación con materiales simples y baratos y bajos requisitos de potencia. La capacidad de tratamiento es dos o tres veces superior a la alcanzada en CPC y producen menos emisiones de CO₂ [28], Además, la profundidad de líquido en el reactor así como la concentración de hierro se puede variar de acuerdo con la disponibilidad de radiación solar, permitiendo optimizar el uso de los fotones que llegan a la superficie.

Debido a que los reactores tipo “raceway” son canales abiertos, su uso no se recomienda cuando el tratamiento requiere largos tiempos de reacción o para el tratamiento de efluentes altamente tóxicos.

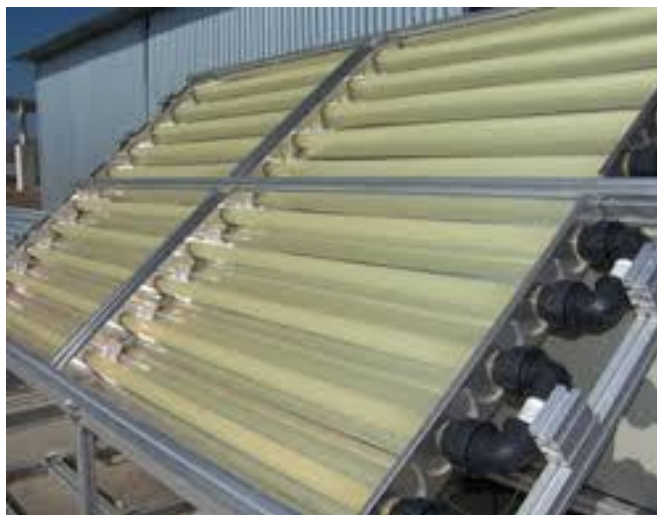


Figura 3. Reactor CPC.



Figura 4. Reactor tipo "raceway".

1.1.10- Factores que afectan al proceso foto-Fenton

- **Radiación UV-Vis**

El proceso foto-Fenton necesita una fuente de radiación para llevar a cabo la reducción de los iones Fe^{3+} a Fe^{2+} (Reacción 6), para dar lugar posteriormente la reacción Fenton (Reacción 1) y generar radicales HO^{\bullet} responsables de la degradación de materia orgánica. Cuando el proceso foto-Fenton está foto-limitado, la velocidad de reacción depende linealmente de la intensidad de la radiación. Por lo tanto, la generación de HO^{\bullet} depende linealmente de la cantidad de fotones emitida por la fuente de radiación. En consecuencia, la profundidad de líquido se convierte en otro factor clave para el proceso foto-Fenton en reactores tipo "raceway", ya que a menor profundidad mayor es la velocidad de eliminación de microcontaminantes debido a la mayor absorción de fotones por parte de los iones Fe^{3+} . Rivas y col. (2015) estudiaron este fenómeno a pH ácido y observó que con 5 cm de profundidad de líquido y baja concentración de hierro (5 mg/L), la cantidad de fotones absorbidos eran suficientes en condiciones de baja irradiación (10 W/m^2). Sin embargo, cuando la irradiación es alta (alrededor de 30 W/m^2) se requiere mayor concentración de hierro y profundidad de líquido con el fin de evitar la foto-saturación [29].

- **Concentración de reactivos**

El aumento de la concentración de hierro favorece la velocidad de reacción. Sin embargo, este aumento no es directamente proporcional a la velocidad de eliminación de contaminantes debido a varios efectos que favorecen reacciones secundarias no deseadas, como puede ser la formación de complejos con poca actividad fotocatalítica o la dificultad de penetración de la luz debido al mayor grado de turbidez ocasionado por la presencia de alta concentración de hierro en el agua [30]. En cuanto a la concentración de

H₂O₂, una concentración demasiado baja da lugar a una menor velocidad de reacción, por el contrario, una concentración alta puede actuar como "scavenger" de radicales HO[•].

Ambas concentraciones de reactivos son dependientes entre sí, además dependen del tipo de reactor empleado, y del tipo de contaminante. Cuando el objetivo del tratamiento es la eliminación de microcontaminantes, unas condiciones de oxidación leves son suficientes para lograr altas eficiencias de eliminación, debido a la menor demanda de generación de radicales HO[•]

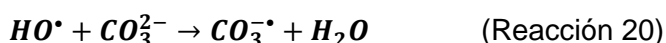
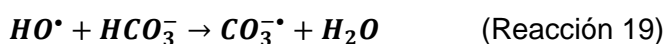
- **Temperatura**

Al operar a temperatura ambiente el proceso foto Fenton normalmente funciona de manera eficiente con un menor consumo de energía en comparación con otras técnicas alternativas de oxidación. Además, la eficiencia del proceso aumenta al aumentar la temperatura, siendo el rango óptimo 35 – 45 °C [31]. Esto se debe a la dependencia exponencial de las constantes cinéticas (k) con la temperatura (ley de Arrhenius, Ecuación 1), en un rango de temperaturas comprendido entre los 10 y 50 °C. Por encima de este rango, se reduce la eficiencia del proceso. Esto probablemente está relacionado con la descomposición térmica de H₂O₂ en oxígeno y agua, promovido a temperaturas más altas [31].

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{Ecuación 1})$$

- **Salinidad**

La presencia de aniones inorgánicos en el agua afecta a la eficiencia del proceso. Los bicarbonatos (HCO₃⁻) actúan como "scavenger" de radicales hidroxilo, inhibiendo la degradación de contaminantes (Reacción 19 y 20).



Otros iones como los fosfatos forman complejos con el hierro dando lugar a su precipitación a pH tanto ácido como neutro. También afectan a la cinética del proceso iones como los sulfatos, nitratos y cloruros, que reaccionan con el hierro, el peróxido de hidrógeno y otros compuestos presentes en el agua limitando la capacidad del tratamiento por foto-Fenton [32].

Debido a ello, antes de operar el proceso se deben analizar las condiciones del agua y, si es necesario, aplicar un pretratamiento con el fin de aumentar la eficiencia del proceso.

- **Materia orgánica**

Dependiendo de su composición, la materia orgánica presente en el agua residual puede tener tanto efecto positivo como negativo. Por lo general, el agua a tratar presenta alta variabilidad de materia orgánica, por lo tanto, la eficiencia del proceso foto-Fenton en presencia de materia orgánica dependerá de varios factores, entre ellos, la formación de complejos de hierro y su actividad fotocatalítica, y el potencial de oxidación de los distintos tipos de radicales generados a lo largo del proceso [32].

1.2- Objetivos

La investigación propuesta se enfoca en el estudio cinético y económico del efecto de la fuente de hierro y la composición del efluente de EDAR en la eficiencia del proceso foto-Fenton solar a pH neutro operado en modo continuo.

Con este fin, se comparó el uso de tres fuentes de hierro: los complejos Fe^{3+} -NTA y Fe^{3+} -EDDS, y una sal de hierro, FeSO_4 . Para evaluar el efecto de la composición del efluente, los ensayos se realizaron con dos tipos de efluentes secundarios procedentes de las EDAR: (I) El Bobar, diseñada para el tratamiento biológico convencional de fangos activos, y (II) el Toyo, instalación diseñada para el tratamiento por oxidación prolongada en reactores tipo carrusel [33].

2. COMPETENCIAS ADQUIRIDAS

Durante el desarrollo de las distintas fases de la experimentación, realizada en el Centro de Investigación en Energía Solar (CIESOL) de la Universidad de Almería, se han adquirido conocimientos, destrezas y competencias muy importantes en la rama de la Ingeniería Química:

- Al participar en el diseño de planes experimentales, se ha adquirido capacidad para el diseño y gestión de procedimientos de experimentación aplicada.
- Se han desarrollado destrezas para llevar a cabo el trabajo experimental en el laboratorio: preparación de disoluciones, reactivos, calibración de bombas peristálticas, toma de muestra y uso de equipos analíticos, y se han adquirido competencias para el trabajo en equipo.
- Mediante el estudio de la descontaminación de aguas residuales con energía solar, se han aplicado tecnologías medioambientales y de sostenibilidad.
- Mediante el estudio de los mecanismos de reacción de los procesos investigados, se han aplicado conocimientos relacionadas con los principios básicos de la química general y sus aplicaciones en la ingeniería, así como conocimientos sobre transferencia de materia e ingeniería de la reacción química. Con ello, se ha adquirido capacidad para la interpretación de resultados y el desarrollo de hipótesis.
- Con el desarrollo de cálculos relacionados con la cinética química y el análisis económico, así como el uso de software de análisis de datos, se ha adquirido capacidad para la resolución de los problemas matemáticos que puedan plantearse en la ingeniería.
- Además, cabe destacar la capacidad para solventar las dificultades y problemas que surgían con iniciativa y razonamiento crítico.

3. PLAN EXPERIMENTAL

Todos los experimentos se realizaron a escala de laboratorio, utilizando para ello un reactor cilíndrico de mezcla perfecta. Con el fin de trabajar en condiciones de operación controladas, los ensayos se realizaron en un simulador solar controlando los niveles de radiación UV y temperatura a lo largo del tiempo experimental (30 W/m^2 y $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

En la primera fase, se evaluó el efecto de la fuente de hierro en la cinética de eliminación del antibiótico sulfametoxazol (SMX), como contaminante modelo, en un efluente secundario procedente de la EDAR EL Toyo (Efluente A). Para ello, se llevó a cabo el proceso foto-Fenton a pH neutro, utilizando como fuente de hierro los complejos Fe^{3+} -EDDS y Fe^{3+} -NTA, además de la sal de hierro FeSO_4 , y se comparó la eficiencia del proceso para cada compuesto operando en discontinuo y en continuo.

En la segunda fase, se evaluó el efecto de la composición del efluente. Para ello, se repitieron los ensayos anteriores usando un efluente de diferente composición, procedente de la EDAR El Bobar (Efluente B), las principales diferencias con respecto al efluente A fueron la mayor carga de materia orgánica y el mayor grado de turbidez, factores clave que afectan a la eficiencia del proceso foto-Fenton para la degradación y seguimiento de microcontaminantes.

Cada experimento se desarrolló en dos etapas: (i) la operación del proceso en modo discontinuo, cuyo tiempo de operación fue de 2 horas. Seguidamente, se inició la operación en continuo (ii), activándose las bombas de alimentación del agua a tratar y las disoluciones de reactivos (H_2O_2 y Fe^{3+} -EDDS, Fe^{3+} -NTA o FeSO_4). La operación se llevó a cabo durante 3 horas.

En la tercera fase, se analizaron los costes de operación del proceso.

4. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

El gran número de publicaciones sobre el proceso foto-Fenton (2770 publicaciones del año 2000 a 2020) muestra que hay un creciente interés por la investigación de este proceso, tanto para la descontaminación como para la desinfección de efluentes secundarios de EDAR. A pesar del amplio conocimiento acerca de este tratamiento, la mayoría de los trabajos se enfocan en la investigación del proceso a pH ácido. Sin embargo, como se mencionó en el Capítulo 1, la operación a pH ácido presenta desventajas tanto económicas como medioambientales que repercuten en la posible implantación del proceso a escala comercial. Por ello, actualmente se estudian alternativas para llevar a cabo la operación a pH neutro mediante el uso de agentes quelantes que forman complejos estables con el hierro en un amplio rango de pH. Entre estos agentes complejantes, destacan el EDTA, el EDDS, el NTA, el ácido oxálico y el ácido cítrico [34]. Además, el uso del sulfato de hierro (FeSO_4) ha sido ampliamente investigado para la desinfección de efluentes de EDAR a pH neutro [35].

Actualmente hay una amplia variedad de artículos que demuestran la eficiencia del uso del ferrioxalato como fuente de hierro para la eliminación de antibióticos y herbicidas presentes en efluentes residuales a valores de pH cercanos a la neutralidad (pH 5 - 6) [36,37]. Sin embargo, este complejo es inestable a valores de pH por encima de 6, lo que limita su aplicación para el tratamiento de efluentes reales de EDAR.

El uso del complejo Fe^{3+} -EDTA, a relación molar 1:1, ha sido estudiado para la eliminación del SMX (contaminante modelo empleado en este trabajo) a pH 7 [24]. Los resultados mostraron porcentajes de degradación de sulfametoxazol cercanos al 70% con 0.089 mM de $\text{Fe}(\text{III})$ y 0.294 mM de H_2O_2 tras 2 horas de reacción bajo radiación UVA (a 350-400 nm). Los resultados fueron similares a los obtenidos con el complejo Fe^{3+} -NTA en las mismas condiciones de operación. Sin embargo, el NTA es un compuesto más barato (EDTA = 108.5 €/kg, NTA = 84 €/kg, precios a escala de laboratorio) [24]. Además, es importante destacar que el EDTA es un compuesto recalcitrante y de baja biodegradabilidad, por lo que su uso ha sido sustituido por otros agentes quelantes más respetuosos con el medio ambiente como el NTA y el EDDS [38].

Debido a su biodegradabilidad y alta foto-actividad, el complejo Fe^{3+} -EDDS ha sido ampliamente investigado en los últimos años, alcanzándose porcentajes de eliminación de microcontaminantes de alrededor del 80% en tiempos cortos de reacción [24]. Huang y col. (2012) [39] compararon su eficiencia, en términos de degradación del microcontaminante bisfenol A, (BPA), con la del Fe^{3+} -EDTA y el Fe^{3+} -oxalato a pH 6 en una solución acuosa. Los resultados mostraron una mayor eficiencia de degradación de BPA con Fe^{3+} -EDDS. Además, Miralles-Cuevas y col. (2014) [40] evaluaron la eficiencia de los complejos Fe^{3+} -citrato y Fe^{3+} -EDDS para el proceso foto-Fenton solar en efluentes reales de EDAR. Los resultados mostraron que, para alcanzar un determinado porcentaje de degradación, el uso del Fe^{3+} -citrato implica una mayor relación molar quelante: Fe^{3+} . Soriano-Molina y col. (2019) [41] realizaron una evaluación técnico-económica de dos estrategias para llevar a cabo el proceso foto-Fenton solar a pH neutro, usando FeSO_4 y Fe^{3+} -EDDS como fuentes de hierro. Se estudió el efecto de la profundidad del líquido en el reactor y la concentración

de hierro en la descontaminación y desinfección simultánea de efluentes reales de EDAR, y su efecto en el coste del tratamiento. A partir de este estudio, se definieron las condiciones de oxidación del presente estudio: 0.88 mM (H_2O_2) y 0.36 mM $FeSO_4$, 0.1 mM Fe^{3+} -EDDS o 0.1 mM Fe^{3+} -NTA, a relación molar Fe^{3+} : agente complejante 1:1. Recientemente, se ha demostrado la eficiencia del Fe^{3+} -EDDS para el tratamiento de efluentes reales de EDAR de diferente composición en reactores tipo "raceway" [42]. Sin embargo, la aplicación a escala comercial del proceso con este complejo presenta ciertas desventajas relacionadas con el alto coste del EDDS [38].

En cuanto al uso del complejo Fe^{3+} -NTA, se ha demostrado su capacidad para promover la oxidación fotocatalítica del contaminante 4-clorofenol en presencia de oxígeno en una matriz de agua simulada a valores de pHs comprendidos entre 4 y 8 [43]. Zhang y col. (2016) compararon el uso de los complejos Fe^{3+} -NTA y Fe^{3+} -EDDS a un pH cercano a la neutralidad en una relación molar 1:8, y observó que el proceso con Fe^{3+} -NTA, es más eficiente en la eliminación de una cantidad mayor de compuestos orgánicos (66.8% eliminación; $[H_2O_2] = 5.88$ mM) en comparación con Fe^{3+} -EDDS (50% eliminación; $[H_2O_2] = 4,41$ mM). Este hecho se atribuye principalmente a la menor reactividad del quelante NTA con los radicales HO^{\bullet} [44], convirtiendo así al Fe^{3+} -NTA en una fuente de hierro prometedora para llevar a cabo el proceso foto-Fenton. Sin embargo, aún no se ha demostrado su viabilidad para el tratamiento de efluentes reales.

El centro de Investigación en Energía Solar (CIESOL), de la Universidad de Almería, es pionero en el estudio del proceso foto-Fenton solar a escala piloto. Como un paso previo al escalado del proceso, en el año 2017, el grupo de investigación perteneciente a este centro demostró por primera vez la viabilidad de la operación en continuo del proceso a pH ácido a escala piloto en reactores tipo "raceway" [45]. Para ello, se evaluó el efecto de la profundidad de líquido (5 y 15 cm) y el tiempo de residencia hidráulico (TRH) (80,40 y 20 min) en la degradación del plaguicida acetamiprid (ACTM), como contaminante modelo, en efluentes de EDAR. Recientemente, se ha investigado la operación en continuo del proceso foto-Fenton solar a pH neutro con Fe^{3+} -EDDS con 5 y 15 cm de profundidad de líquido y 10, 15, 20 y 30 min de TRH [46]. El objetivo de este estudio fue el desarrollo de un modelo cinético del proceso que permita diseñar y optimizar la operación de reactores tipo "raceway".

Además, con el fin de obtener el mayor rendimiento del proceso a menor coste se requiere más investigación sobre el efecto de la composición del efluente de EDAR en la eliminación de microcontaminantes, así como del uso de agentes complejantes de menor coste que el EDDS. Con este fin, el presente trabajo de investigación se enfoca en la evaluación del efecto de la fuente de hierro (Fe^{3+} -EDDS, Fe^{3+} -NTA y $FeSO_4$) y la composición del efluente de EDAR en la eficiencia del proceso foto-Fenton solar operado en modo continuo, utilizando el antibiótico SMX como contaminante modelo.

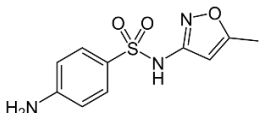
5. MATERIALES Y MÉTODOS

5.1- Sustancias químicas

- **Contaminante modelo**

El antibiótico sulfametoxazol (SMX, >99%), proporcionado por Sigma Aldrich, se usó como contaminante modelo debido a que es un compuesto recalcitrante y, por lo tanto, es detectado con frecuencia en el medio acuático [47]. Las propiedades químicas más importantes se pueden ver en la Tabla 1.

Tabla 1. Datos químicos del sulfametoxazol (SMX).

Fórmula química	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S
Estructura química	
Masa molar	253.28 g/mol
CA número.	723-46-6

- **Sales de hierro**

Las sales de hierro usadas en este estudio, el sulfato de hierro (II) heptahidratado (FeSO₄ · 7H₂O >99%) y el sulfato de hierro (III) hidratado (Fe₂(SO₄)₃·XH₂O, 75%), fueron suministradas por PANREAC.

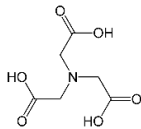
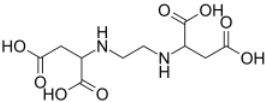
Tabla 2. Datos químicos de las sales de hierro empleadas.

Sulfato de hierro (II) heptahidratado	
Formula química	FeSO ₄ · 7H ₂ O
Masa molar	278.02 g/mol
CA número	7782-63-0
Sulfato de hierro (III) hidratado	
Formula química	Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·H ₂ O
Masa molar	399.87 (anhidro) g/mol
CA número	10028-22-5

- **Agentes complejantes del hierro**

Los agentes complejantes del hierro utilizados en este estudio fueron el ácido nitrilotriacético (NTA, >99%) y el ácido etilendiamino-N,N'-disuccinico (EDDS, 35%), ambos suministrados por Sigma Aldrich.

Tabla 3. Datos químicos de los agentes complejantes.

Ácido nitrilotriacético (NTA)	
Formula química	C ₆ H ₉ NO ₆
Estructura química	
Masa molar	191.14 g/mol
CA número.	139-13-9
Ácido Etilendiamino-N,N'-disuccinico (EDDS)	
Formula química	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈
Estructura química	
Masa molar	292.24 g/mol
CA número.	20846-91-7

- **Otros**

Como oxidante, se empleó peróxido de hidrógeno (H₂O₂, 33%), proporcionado por PANREAC.

Para la determinación del peróxido de hidrógeno se utilizó oxisulfato de titanio (IV) (TiOSO₄, >99%), mientras que para la determinación del hierro disuelto total se empleó 1,10-fenantrolina (C₁₂H₈N₂, 99%), ácido acético (C₂H₄O₂, 99%) y ácido ascórbico (C₆H₈O₆, 99%), suministrados por Sigma Aldrich. Para la determinación del contaminante modelo, se usó metanol, acetonitrilo (Grado HPLC), proporcionados por FLUKA y ácido fórmico, suministrado por Sigma Aldrich.

Todas las disoluciones se prepararon con agua ultra pura, producida con un sistema de purificación de agua Milli-Q® de Merck Millipore con una resistencia específica de 18,2 MΩ cm. Para acidificar las disoluciones de hierro y eliminar los bicarbonatos del agua se empleó ácido sulfúrico (H₂SO₄, 98%) ambos suministrados por la empresa J.T. Baker.

5.2- Matrices de agua

Los experimentos se llevaron a cabo con efluentes secundarios procedentes de dos EDAR ubicadas en la localidad de Almería: la depuradora El Toyo (Efluente A) en la que se tratan las aguas residuales de los núcleos del término municipal comprendidos entre el margen izquierdo del río Andarax y la urbanización El Toyo, y la depuradora El Bobar (Efluente B), en la cual se tratan las aguas residuales de Almería capital y un conjunto de municipios cercanos (Gádor, Benahadux, Pechina, Viator, Rioja, Santa Fe de Mondújar y Huércal de Almería). En la Tabla 4 se muestra los valores promedios de composición de los efluentes utilizados en los ensayos.

Tabla 4. Caracterización de los efluentes secundarios de EDAR.

	Efluente A	Efluente B
NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	1.0 ± 0.1	2.0 ± 0.3
Br ⁻ (mg L ⁻¹)	3.3 ± 0.2	2.3 ± 0.2
NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	29.7 ± 3.3	1.3 ± 0.2
PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	8.6 ± 3.6	8.2 ± 1.3
SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	338 ± 33	229 ± 167
Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	762 ± 18	454 ± 38
Carbono orgánico disuelto (mg/L)	9.1 ± 0.1	20.0 ± 2.6
Carbono inorgánico* (mg/L)	55.0 ± 3.1	117 ± 8
pH	7.7 ± 0.1	7.7 ± 0.1
Conductividad (µS cm ⁻¹)	1418 ± 100	1302 ± 166
Turbidez (NTU)	4.1 ± 2.8	12.4 ± 6.8
Población equivalente	52000	315000

* Los efluentes se pretrataron para reducir la concentración de carbono inorgánico a 15 mg/L.

5.3- Montaje experimental

La experimentación se llevó a cabo a escala de laboratorio en condiciones de operación controladas, en dos reactores cilíndricos de mezcla perfecta con 5 cm de profundidad 1 L y 1.5 L, respectivamente, colocados en un simulador solar (SunTest CPS+). Todos los ensayos se realizaron a 30 W/m² de irradiancia UVA y 25 °C de temperatura controlada mediante un intercambiador de calor conectado a un baño termostático (Thermo Scientific NESLAB RTE7). La radiación en la superficie del reactor se midió con un espectrómetro de fibra óptica de dos canales (Avantes, AvaSpec), en el intervalo de longitud de onda de 327 a 384 nm.

Además, se usaron tres bombas peristálticas previamente calibradas para alimentar durante la operación en continuo el caudal necesario de agua, disolución de la fuente de hierro y peróxido de hidrógeno, en función del TRH.

EFFECTO DE LA FUENTE DE HIERRO Y LA COMPOSICIÓN DEL EFLUENTE DE EDAR EN LA OPERACIÓN EN CONTINUO DEL PROCESO FOTO- FENTON SOLAR A pH NEUTRO

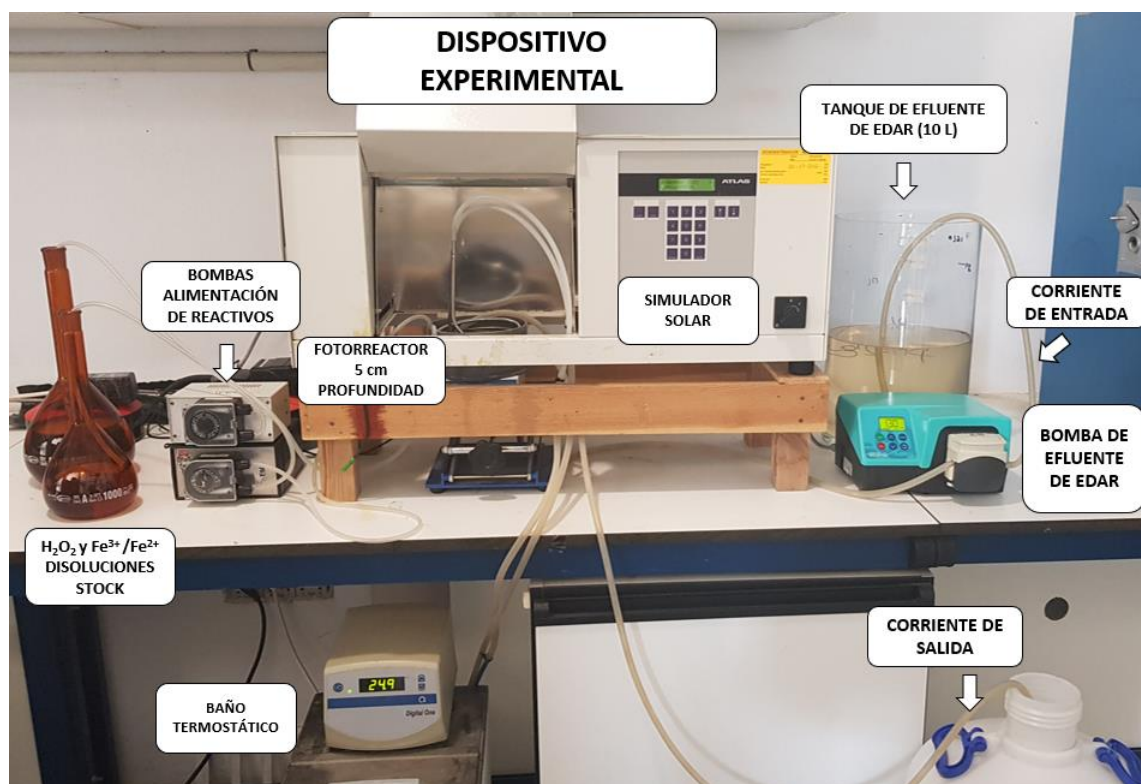


Figura 5. Dispositivo experimental [49].

Procedimiento experimental

Previamente a los ensayos, se adicionó a los efluentes la cantidad estequiométrica de ácido sulfúrico para reducir la concentración de carbono inorgánico (CI) a 15 mg/L aproximadamente, ya que los bicarbonatos actúan como consumidores de radicales HO^\bullet .

Los efluentes se doparon con 50 $\mu\text{g/L}$ del antibiótico SMX, representando la concentración total de microcontaminantes encontrados en efluentes secundarios procedentes de EDAR [48]. Las condiciones de oxidación se establecieron a partir de los resultados obtenidos en trabajos previos [41]: 1.47 mM H_2O_2 y 0.36 mM FeSO_4 , 0.1 mM Fe^{3+} -EDDS o 0.1 mM Fe^{3+} -NTA, a relación molar Fe^{3+} : agente complejante 1:1. Para la operación en continuo, la concentración inicial de H_2O_2 se redujo a 0.88 mM H_2O_2 .

En primer lugar, el reactor se operó en modo discontinuo durante 120 min. Para ello, se cargó el reactor con el agua dopada y se adicionó el H_2O_2 . Después de 2 min, se tomó la primera muestra (tiempo 0), y seguidamente, se añadió el hierro ($\text{FeSO}_4/\text{Fe}^{3+}$ -EDDS/ Fe^{3+} -NTA), a la vez que se descubrió el reactor iniciándose la reacción. A los 120 min de operación en discontinuo, se encendieron las bombas de alimentación de reactivos (hierro y H_2O_2) y agua residual y se llevó a cabo la operación del proceso en modo flujo continuo durante 3 horas. Los tiempos de residencia se establecieron en base a los resultados

cinéticos obtenidos de la operación en modo discontinuo. Los experimentos se realizaron por triplicado y en las figuras se muestra el valor promedio \pm la desviación estándar.

Tabla 5. Condiciones de los ensayos en continuo.

	Efluente A	Efluente B
Tiempo de residencia (min)	30	60
Volumen del reactor (L)	1	1.5
[Fe] (mM) **	2.2	1.7
[agente complejante] (mM)**	2.2	1.7
[H ₂ O ₂] (mM)**	9.8	7.7
Q _w (mL/min) *	28	21
Q _f (mL/min) *	1.5	1.5
Q _h (mL/min) *	2.9	2.9

Q_w*/Q_f*/Q_h* = Caudal de agua/ disolución de hierro/ disolución de H₂O₂ alimentado al reactor.

** Concentración de la disolución stock.

Toma de muestra:

A lo largo de la experimentación, se siguió la concentración de hierro (total y disuelto), el consumo de H₂O₂ y la eliminación de SMX. Cada cierto tiempo, se tomó un volumen aproximado de 7 mL de agua del reactor y se filtró a través de un filtro de nylon de 0.2 μ m de diámetro de poro. Seguidamente, el filtro se lavó con acetonitrilo en proporción muestra: acetonitrilo 10:1 para arrastrar cualquier traza de contaminante que hubiera quedado retenida en el filtro. Además, el acetonitrilo actúa como "scavenger" de radicales HO[•], evitando que la degradación del contaminante continúe tras la toma de muestra.

De la muestra filtrada, se adicionaron 2 mL al tubo que contenía el reactivo para medir el H₂O₂ (0.2 mL TiOSO₄). Se adicionaron otros 2 mL al tubo con los reactivos para determinar el hierro disuelto (0.5 mL de 1,10-fenantrolina y 0.5 mL de ácido acético), y finalmente se tomó 1 mL para determinar la concentración de SMX.

Además, se tomaron muestras iniciales y finales para determinar el contenido en COD y la concentración de aniones. En todos los ensayos, el pH se mantuvo en el rango 6.5 – 7.5.

5.4- Técnicas analíticas

Las concentraciones de hierro (disuelto y total) y H_2O_2 se determinaron mediante métodos espectrofotométricos.

Para la cuantificación de hierro, se usó el método 1,10-fenantrolina (ISO6332). Este método consiste en la reacción del ion ferroso con la fenantrolina que da lugar a un complejo de color naranja. Este complejo presenta un máximo de absorbancia a 510 nm para un pH comprendido entre 3 y 9. Este método sirve específicamente para medir el hierro ferroso (Fe^{2+}). El hierro férrico no forma un complejo de color con el reactivo 1,10-fenantrolina, por lo que se debe reducir para poder obtener la cantidad total de hierro en disolución. Para ello se añade un agente reductor como el ácido ascórbico. A partir de la absorbancia medida, se obtuvo la concentración mediante la siguiente recta de calibrado:

$$[Fe^{2+}] \left(\frac{mmol}{L} \right) = 0.13 \cdot Absorbancia \quad (\text{Ecuación 2})$$

El límite de cuantificación fue $3.6 \cdot 10^{-3}$ mM.

Para la determinación de H_2O_2 se usó el método estandarizado DIN 38 402 H15. El peróxido de hidrógeno forma un complejo estable de color amarillo con el reactivo $TiOSO_4$. Este complejo presenta un máximo de absorbancia a 410 nm, la concentración de H_2O_2 se obtuvo con la siguiente recta de calibrado:

$$[H_2O_2] \left(\frac{mmol}{L} \right) = 1.48 \cdot Absorbancia \quad (\text{Ecuación 3})$$

El límite de cuantificación fue $2.9 \cdot 10^{-2}$ mM.



Figura 6. Espectrofotómetro (Thermo Scientific GENESYS 50).

La concentración de sulfametoxazol se determinó mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con detector DAD/UV (Agilent Technologies, Series 1200). La fase móvil consistió en un 10% de acetonitrilo y un 90% de agua con ácido fórmico (25 mM). Se utilizó un método en gradiente, que consistió en un 10% inicial de acetonitrilo que

EFFECTO DE LA FUENTE DE HIERRO Y LA COMPOSICIÓN DEL EFLUENTE DE EDAR EN LA OPERACIÓN EN CONTINUO DEL PROCESO FOTO- FENTON SOLAR A pH NEUTRO

progresivamente se incrementó hasta el 100%. El tiempo de retención fue 3 min, y la longitud de onda 267 nm. El caudal y volumen de inyección fueron 1 mL/min y 100 μ L, respectivamente. La concentración se determinó mediante una recta de calibrado que relaciona el área del pico del analito con su concentración:

$$[SMX] \left(\frac{\mu g}{L} \right) = 2.41 \cdot \text{área} - 0.52 \quad (\text{Ecuación 4})$$

El límite de cuantificación fue 5 μ g/L.



Figura 7. HPLC-DAD (Agilent Technologies, Series 1200).

Para la determinación del carbono orgánico disuelto y el carbono inorgánico se empleó un analizador de carbono orgánico total (Shimadzu, modelo TOC-VCPH). La concentración de aniones se midió en un cromatógrafo iónico (Metrohm 881 Compact IC pro). El eluyente consistió en una disolución de Na_2CO_3 a un caudal de 0.8 mL/min. Los límites de cuantificación fueron 1 mg/L y 0.5 mg/L, respectivamente.



Figura 8. Analizador de carbono orgánico total (Shimadzu, modelo TOC-VCPH).

EFFECTO DE LA FUENTE DE HIERRO Y LA COMPOSICIÓN DEL EFLUENTE DE EDAR EN LA OPERACIÓN EN CONTINUO DEL PROCESO FOTO- FENTON SOLAR A pH NEUTRO



Figura 9. Cromatógrafo iónico (Metrohm 881 Compact IC pro).

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1- Efecto de la fuente de hierro

En primer lugar, se investigó el efecto de la fuente de hierro en la cinética del proceso foto-Fenton solar a pH neutro. Para ello, se realizaron ensayos de foto-Fenton con sal de hierro (II), FeSO_4 , y los complejos Fe^{3+} -EDDS y Fe^{3+} -NTA, respectivamente, en efluentes secundarios procedentes de la EDAR El Toyo (efluente A), cuya caracterización se muestra en la Tabla 4 en el Capítulo 5.2. Todos los ensayos se realizaron en las mismas condiciones de operación (5 cm de profundidad, 30 W/m^2 de irradiancia UVA en la superficie del reactor, y $25 \text{ }^\circ\text{C}$), utilizando el dispositivo experimental descrito en el Capítulo 5.3. En primer lugar, se operó el reactor en modo discontinuo durante 120 min. La concentración inicial de reactivos fue $1.47 \text{ mM H}_2\text{O}_2$, 0.36 mM FeSO_4 y 0.1 mM Fe^{3+} -EDDS o Fe^{3+} -NTA. Seguidamente, se encendieron las bombas de alimentación de reactivos y efluente, iniciándose la operación en continuo. Para la operación en continuo, la concentración inicial de H_2O_2 se redujo a 0.88 mM , en base a los resultados obtenidos en un trabajo previo [49]. Se siguió la evolución de las concentraciones de hierro disuelto, H_2O_2 y SMX a lo largo del tiempo de experimentación (Figura 10) y se determinaron las constantes cinéticas.

En el tramo de operación en discontinuo mostrado en la Figura 10A, se puede observar que el hierro precipitó más rápido, siguiendo una cinética de pseudo-primer orden, cuando se usó el complejo Fe^{3+} -EDDS que cuando se usó Fe^{3+} -NTA. Las constantes cinéticas fueron $0.093 \pm 0.016 \text{ min}^{-1}$, $r^2 = 0.985$ y $0.035 \pm 0.002 \text{ min}^{-1}$, $r^2 = 0.981$, para el Fe^{3+} -EDDS y el Fe^{3+} -NTA, respectivamente. Esto se debe a que el Fe^{3+} -EDDS es más foto-activo que el Fe^{3+} -NTA, como se puede observar en los espectros de absorción mostrados en la Figura 11, y por lo tanto, su velocidad de foto-descomposición es mayor (Reacciones 9,10 y 12,13). Además, algunos autores han indicado que el Fe^{3+} -NTA puede formar un aducto con el H_2O_2 , que ayuda a mantener el hierro en disolución [50]. En el caso de los experimentos con FeSO_4 , no se muestra el perfil de hierro disuelto porque el hierro precipitó instantáneamente tras la reacción inicial de Fenton (Reacción 1).

La velocidad de consumo de H_2O_2 , Figura 10B, también fue sustancialmente mayor con Fe^{3+} -EDDS, siendo las constantes cinéticas de pseudo-primer orden $0.026 \pm 0.002 \text{ min}^{-1}$, $r^2 = 0.955$ y $0.0097 \pm 0.0006 \text{ min}^{-1}$, $r^2 = 0.984$, con Fe^{3+} -EDDS y Fe^{3+} -NTA, respectivamente. Esto se debe a que la mayor velocidad de foto-descomposición del Fe^{3+} -EDDS dio lugar a una mayor velocidad de generación de Fe^{2+} , y por lo tanto, el consumo de H_2O_2 por la reacción de Fenton (Reacción 1) fue mayor, dando lugar a una mayor generación de radicales hidroxilo. Además, con Fe^{3+} -EDDS, el consumo de H_2O_2 se detuvo a los 45 min de reacción, debido a que a ese tiempo no quedaba hierro en disolución. Sin embargo, con Fe^{3+} -NTA, el consumo continuó debido a la mayor concentración de hierro en disolución, alcanzándose la misma conversión de H_2O_2 a los 75 min de reacción. En el caso de los ensayos con FeSO_4 , el consumo de H_2O_2 tuvo lugar en dos etapas. En la primera etapa, se observa una rápida caída inicial en el perfil de H_2O_2 , del 22%, debida a la rápida reacción inicial de Fenton (Reacción 1), generando una cantidad estequiométrica de radicales hidroxilo, y hierro férrico, que instantáneamente precipitó como óxidos de hierro. En la segunda etapa, se observa un ligero consumo de H_2O_2 debido al proceso foto-Fenton

heterogéneo con los óxidos de hierro (Reacción 7 y 8). En esta segunda etapa, el consumo de H_2O_2 siguió una cinética de orden cero ($k = 0.0017 \pm 0.0001 \text{ mM min}^{-1}$, $r^2 = 0.966$).

Respecto a la degradación de SMX, Figura 10C, se observa un paralelismo con el consumo de H_2O_2 . La mayor velocidad de foto-descomposición del Fe^{3+} -EDDS dio lugar a una mayor generación de radicales hidroxilo, y por lo tanto, la velocidad de eliminación de SMX fue mayor con Fe^{3+} -EDDS. Con ambos complejos, la degradación del microcontaminante siguió una cinética de pseudo-primer orden, siendo las constantes $0.162 \pm 0.023 \text{ min}^{-1}$, $r^2 = 0.957$ con Fe^{3+} -EDDS y $0.051 \pm 0.0017 \text{ min}^{-1}$, $r^2 = 0.966$ con Fe^{3+} -NTA. Comparando ambas constantes cinéticas, se puede observar que la velocidad de degradación de SMX fue tres veces mayor con Fe^{3+} -EDDS. A los 30 min de reacción, cuando casi todo el hierro estaba precipitado, se detuvo la degradación del microcontaminante con Fe^{3+} -EDDS, mientras que con Fe^{3+} -NTA, la degradación continuó alcanzándose el mismo porcentaje de eliminación (alrededor del 87%) a los 90 min de reacción. Con $FeSO_4$, se observa una caída inicial en el perfil de SMX, debida a la primera reacción de Fenton (Reacción 1), alcanzándose un 48% de eliminación del antibiótico. Sin embargo, durante el ciclo redox heterogéneo (Reacción 7 y 8) no incrementó el porcentaje de SMX eliminado, lo que indica que el proceso foto-Fenton heterogéneo no es eficiente para la eliminación de microcontaminantes.

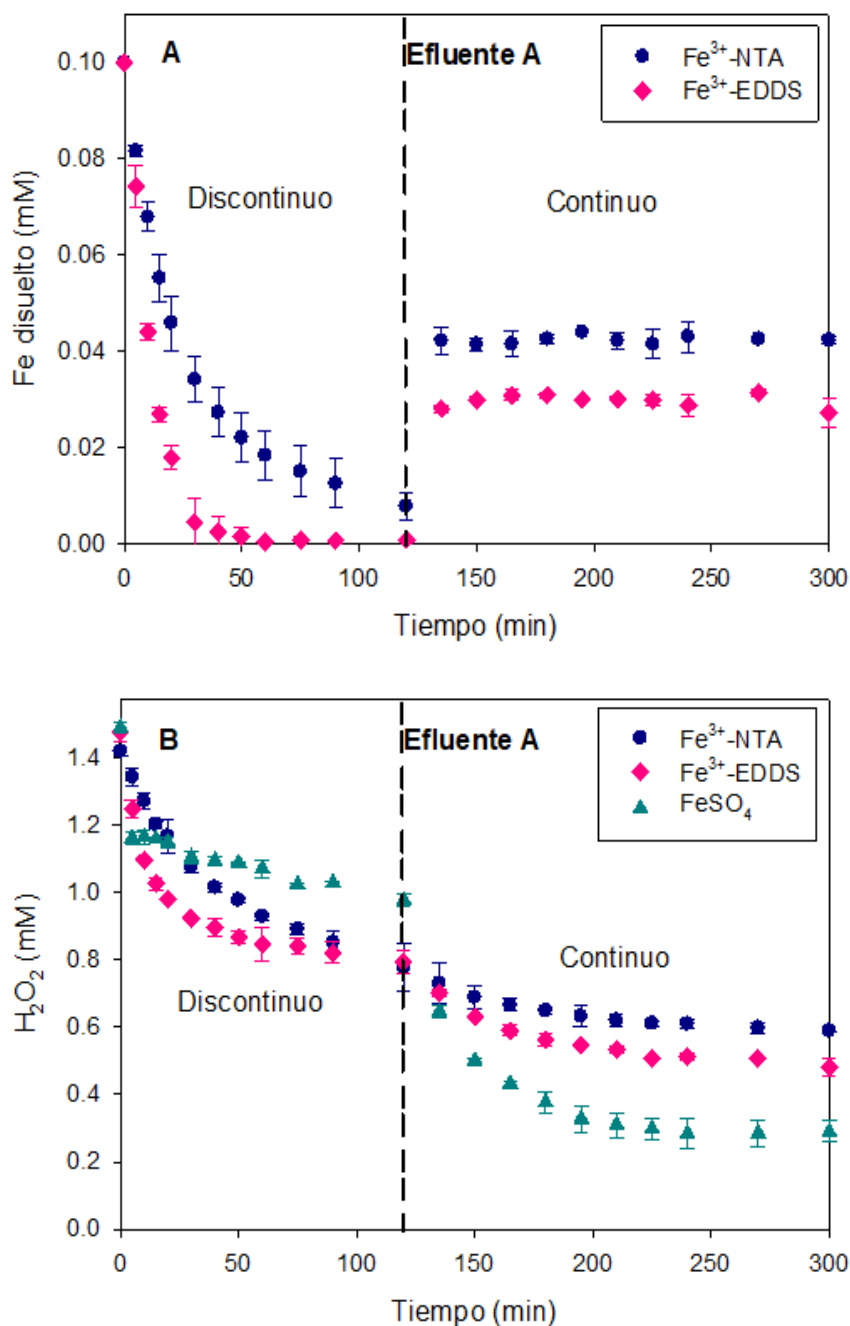
Considerando el tiempo de reacción al cual se detuvo la degradación de SMX en los ensayos con Fe^{3+} -EDDS, alcanzándose más del 80% de eliminación con este complejo y más del 70% con Fe^{3+} -NTA, se estableció un TRH de 30 min para la operación del proceso en continuo.

En el tramo de operación en continuo mostrado en la Figura 10, se observa que, una vez encendidas las bombas de alimentación de efluente y reactivos al reactor, tanto la concentración de reactivos como de SMX incrementó hasta alcanzar el estado estacionario a los 30 min, aproximadamente. Sin embargo, en los ensayos con $FeSO_4$, el estado estacionario en la concentración de H_2O_2 se alcanzó a los 60 min. Este retardo se debe a que la concentración remanente de H_2O_2 al final de la operación en discontinuo con $FeSO_4$ fue mayor que en los experimentos con Fe^{3+} -EDDS y Fe^{3+} -NTA, y superior a la concentración alimentada durante la operación en continuo.

Durante el estado estacionario, la concentración promedio de hierro en disolución con Fe^{3+} -NTA (0.042 mM) fue mayor que con Fe^{3+} -EDDS (0.030 mM), en concordancia con la menor foto-actividad del Fe^{3+} -NTA. En consecuencia, la concentración promedio de H_2O_2 fue 0.54 mM y 0.63 mM con Fe^{3+} -EDDS y Fe^{3+} -NTA, respectivamente, mientras que con $FeSO_4$ la concentración fue 0.29 mM. Como se discutió anteriormente, durante la operación en discontinuo, el consumo H_2O_2 fue menor con $FeSO_4$. Sin embargo, durante la operación en continuo, se observa el fenómeno contrario, debido a que la continua alimentación de H_2O_2 y $FeSO_4$ al reactor dio lugar a una continua generación de radicales hidroxilo mediante la primera reacción de Fenton (Reacción 1) [51], y no sólo durante los primeros segundos como ocurrió en la operación en discontinuo.

Los porcentajes promedios de degradación de SMX fueron 60%, 47% y 40% con Fe^{3+} -EDDS, Fe^{3+} -NTA y $FeSO_4$, respectivamente. Estos resultados concuerdan con los obtenidos recientemente por Arzate y col. (2019) [52] y De la Obra y col. (2020) [53],

quienes publicaron que es posible degradar alrededor del 60% con Fe^{3+} -EDDS, y del 30% con FeSO_4 , respecto a la carga total de microcontaminantes presentes en efluentes de EDAR mediante la operación en continuo de reactores tipo "raceway". En este trabajo, se ha estudiado y comparado por primera vez la eficiencia del proceso con Fe^{3+} -NTA. Los resultados muestran que, en términos de eliminación de microcontaminantes, el proceso es más eficiente con Fe^{3+} -EDDS. Sin embargo, a la hora de elegir la fuente de hierro se debe considerar tanto el porcentaje de eliminación objetivo como el coste del tratamiento.



EFFECTO DE LA FUENTE DE HIERRO Y LA COMPOSICIÓN DEL EFLUENTE DE EDAR EN LA OPERACIÓN EN CONTINUO DEL PROCESO FOTO- FENTON SOLAR A pH NEUTRO

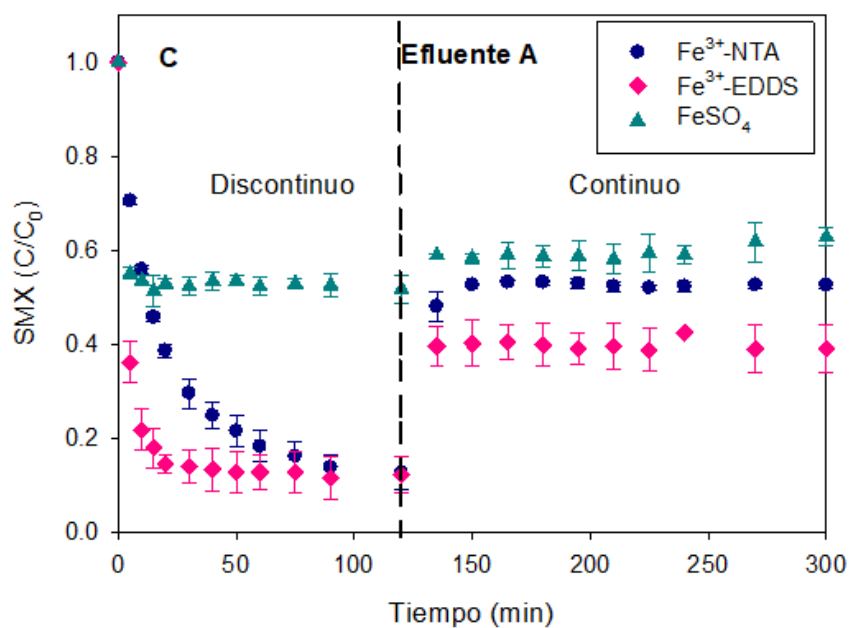


Figura 10. Efecto de la fuente de hierro en la concentración de hierro disuelto (A), el consumo de H₂O₂ (B) y la degradación de SMX (C) durante la operación del proceso foto-Fenton solar a pH neutro en modo discontinuo y continuo con 30 min de TRH, respectivamente, en efluentes de la EDAR El Toyo.

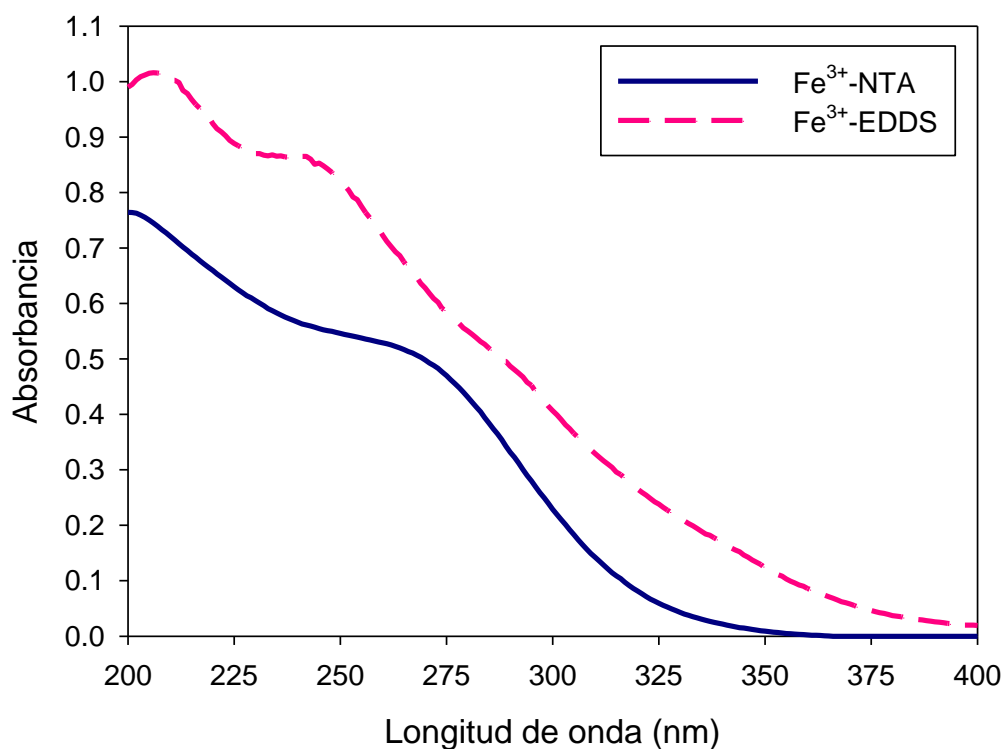


Figura 11. Espectros de absorción UV de disoluciones 0.09 mM de Fe³⁺-NTA y Fe³⁺-EDDS.

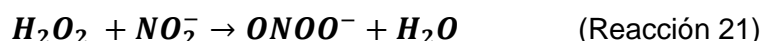
6.2- Efecto de la composición del efluente de EDAR

En la segunda fase, se evaluó el efecto de la composición del efluente en la cinética del proceso. Para ello, se repitieron los ensayos anteriores con efluentes secundarios procedentes de la EDAR El Bobar (efluente B). Comparando la composición de los efluentes mostrada en Tabla 4 en el Capítulo 5.2, se puede observar que la concentración de carbono orgánico y la turbidez en el efluente B fue el doble y el triple, respectivamente, que en el efluente A. Sin embargo, la concentración de aniones sulfato y cloruro fue un 50% y 70%, respectivamente, mayor en el efluente A.

En la Figura 12 se muestran los perfiles de consumo de reactivos y degradación de SMX en el efluente B. En el tramo de operación en discontinuo, se puede observar que la fotodescomposición del Fe^{3+} -EDDS y del Fe^{3+} -NTA, Figura 12A, se ralentizó en comparación con los resultados obtenidos con el efluente A, Figura 10A, siendo las constantes cinéticas de pseudo-primer orden $0.065 \pm 0.009 \text{ min}^{-1}$, $r^2 = 0.945$ y $0.016 \pm 0.003 \text{ min}^{-1}$, $r^2 = 0.982$, para el Fe^{3+} -EDDS y el Fe^{3+} -NTA, respectivamente. Esto podría ser debido a la menor velocidad de absorción de fotones en el efluente B por la mayor turbidez, la cual atenuó la penetración de luz en el medio de reacción, y por lo tanto el hierro permaneció más tiempo en disolución sin ser foto-reducido.

A pesar de que la velocidad de foto-activación del hierro fue menor en el efluente B, con el complejo Fe^{3+} -EDDS y la sal FeSO_4 la velocidad de consumo fue mayor en este efluente, Figura 12B, siendo las constantes cinéticas $0.031 \pm 0.001 \text{ min}^{-1}$, $r^2 = 0.962$, y $0.0040 \pm 0.0004 \text{ mM min}^{-1}$, $r^2 = 0.969$, con Fe^{3+} -EDDS y FeSO_4 , respectivamente. Para analizar este fenómeno, se realizaron ensayos en blanco de consumo de H_2O_2 en oscuridad. La Figura 13 muestra un consumo significativo de H_2O_2 en el efluente B, lo que justifica el mayor consumo de H_2O_2 en los experimentos de foto-Fenton en este efluente en comparación con el efluente A. Este fenómeno podría ser explicado por las siguientes hipótesis:

- i) Algunas especies presentes en el agua pueden reaccionar con el H_2O_2 formando otros compuestos, y reduciendo, por lo tanto, la concentración de agente oxidante en el medio de reacción. Una de estas especies es el ion nitrito NO_2^- , generando de esta manera peroxinitritos según la reacción 21.



- ii) Otro mecanismo que podría explicar el consumo de H_2O_2 es la existencia de altas concentraciones de bacterias aerobias empleadas en los tratamientos biológicos de una EDAR para descomponer la materia orgánica. Estas bacterias poseen una enzima, la enzima catalasa, responsable de descomponer el H_2O_2 en agua y oxígeno según la reacción 22.



Considerando que la concentración de iones nitrito en ambos efluentes fue despreciable (1–2 mg/L), el mayor consumo de H_2O_2 en el efluente B se podría justificar por la mayor concentración de bacterias aerobias. Además, la mayor carga orgánica presente en este

efluente también pudo contribuir al mayor consumo de H_2O_2 . En este sentido, es importante el control de la dosificación de H_2O_2 en las plantas de tratamiento.

Sin embargo, en los ensayos de foto-Fenton con Fe^{3+} -NTA, la velocidad de consumo de H_2O_2 fue prácticamente la misma en ambos efluentes ($k = 0.0097 \pm 0.0006 \text{ min}^{-1}$, $r^2 = 0.984$ en el efluente A, y $k = 0.0082 \pm 0.0001 \text{ min}^{-1}$, $r^2 = 0.939$ en el efluente B). Como se comentó en el Capítulo 6.1, el complejo Fe^{3+} -NTA puede formar un aducto con el H_2O_2 . Este aducto, además de ayudar a mantener el hierro en disolución, podría evitar que el H_2O_2 reaccionara con la materia presente en el efluente. De estos resultados, se podría concluir que cuando se usó Fe^{3+} -NTA se redujo el efecto matriz en el consumo de H_2O_2 .

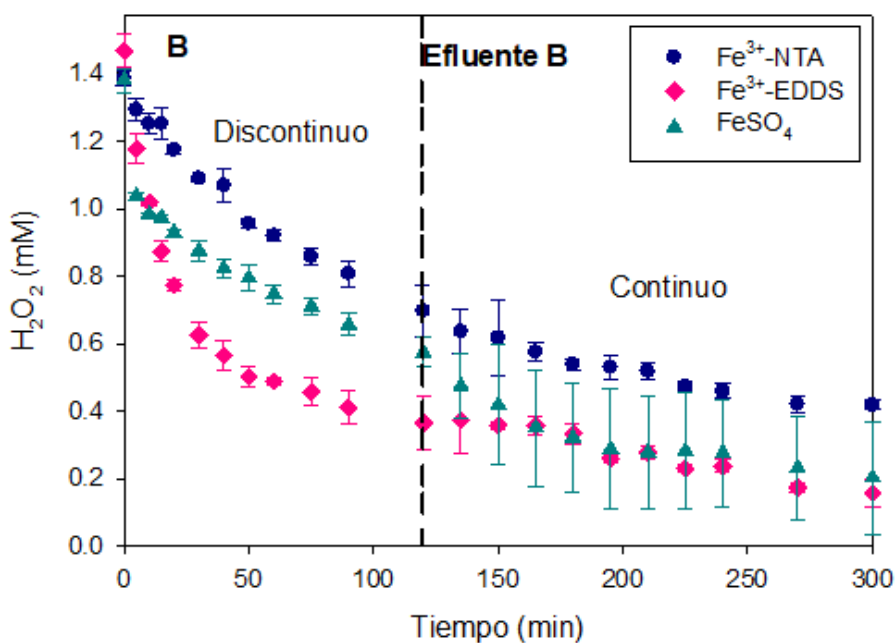
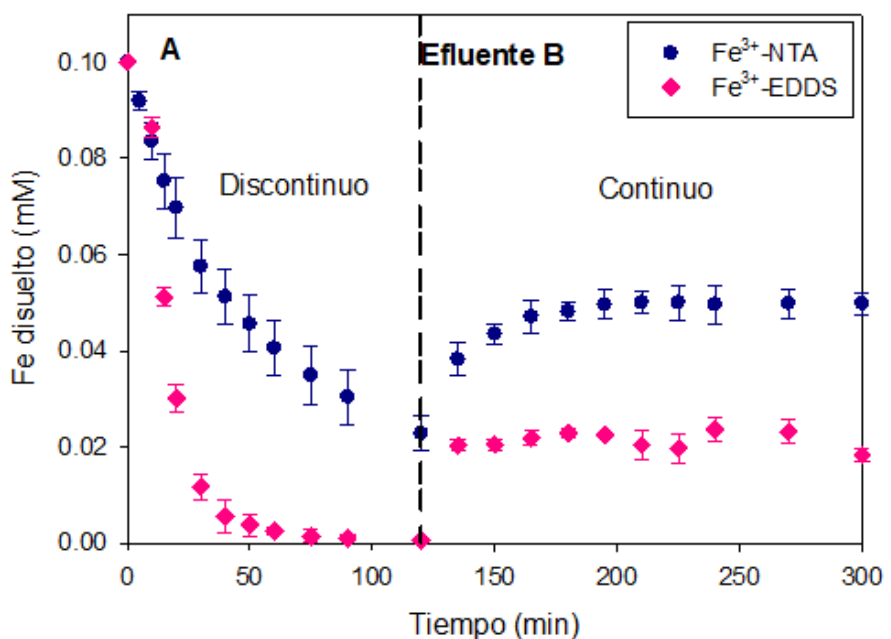
En el efluente B, la degradación de SMX también siguió una cinética de pseudo-primer orden, Figura 12C, siendo las constantes cinéticas $0.099 \pm 0.013 \text{ min}^{-1}$, $r^2 = 0.980$ con Fe^{3+} -EDDS, y $0.015 \pm 0.002 \text{ min}^{-1}$, $r^2 = 0.902$ con Fe^{3+} -NTA. Comparando estos resultados con los obtenidos en el efluente A, la velocidad de degradación con Fe^{3+} -EDDS se redujo un 39% en el efluente B, en concordancia con la menor velocidad de foto-activación debido al efecto matriz y el consumo de H_2O_2 en el propio efluente. Además, el mayor contenido en carbono orgánico contribuyó al efecto "scavenger" de radicales hidroxilo, ralentizando la degradación de microcontaminantes. En los experimentos con Fe^{3+} -NTA, la velocidad de reacción se redujo un 71%, a pesar de que la velocidad de consumo de H_2O_2 fue similar en ambos efluentes, debido al efecto "scavenger" de la materia orgánica. El mayor efecto de la matriz en la degradación de SMX con Fe^{3+} -NTA podría ser debido a que al ser más lenta la velocidad de generación de radicales con Fe^{3+} -NTA que con Fe^{3+} -EDDS, el efecto de la matriz tiene mayor peso en la degradación de contaminantes. A los 30 min de reacción, los porcentajes de degradación fueron 77%, 35% y 36%, con Fe^{3+} -EDDS, Fe^{3+} -NTA y $FeSO_4$, respectivamente.

Considerando que en el efluente B la velocidad de degradación de SMX se ralentizó con respecto a los ensayos con el efluente A, y con el objetivo de comparar el efecto de la composición del efluente en la operación del proceso en continuo para alcanzar un porcentaje de degradación similar, en el caso del efluente B se estableció un TRH de 60 min (el doble del establecido en los ensayos con el efluente A).

En el tramo de operación en continuo mostrado en la Figura 12, se observa el mismo fenómeno que en los ensayos con el efluente A. Una vez encendidas las bombas de alimentación de efluente y reactivos al reactor, tanto la concentración de hierro en disolución como de SMX incrementó hasta alcanzar el estado estacionario a los 30 min, aproximadamente. Sin embargo, en el efluente B la concentración de H_2O_2 no alcanzó el valor de estado estacionario. Se debe considerar que las disoluciones stock de reactivos se prepararon con efluente de EDAR para evitar el efecto de dilución. Por lo tanto, teniendo en cuenta que el propio efluente consumió H_2O_2 , la concentración de H_2O_2 alimentada al reactor decreció a lo largo del tiempo de experimentación, lo que dio lugar a una continua bajada en los perfiles de concentración de H_2O_2 . Esto no impidió que las concentraciones de hierro y SMX alcanzaran el valor de estado estacionario porque la concentración de entrada al reactor H_2O_2 en todo momento estuvo en exceso con respecto a la concentración de hierro.

EFFECTO DE LA FUENTE DE HIERRO Y LA COMPOSICIÓN DEL EFLUENTE DE EDAR EN LA OPERACIÓN EN CONTINUO DEL PROCESO FOTO- FENTON SOLAR A pH NEUTRO

Durante el estado estacionario, las concentraciones promedio de hierro en disolución fueron 0.02 mM y 0.05 mM con Fe^{3+} -EDDS y Fe^{3+} -NTA, respectivamente. En cuanto a la concentración de H_2O_2 , los valores fueron 0.20 mM, 0.44 mM y 0.25 mM para Fe^{3+} -EDDS, Fe^{3+} -NTA y FeSO_4 , y se alcanzó un 56%, 44% y 35% de eliminación de SMX, respectivamente. En comparación con los resultados obtenidos con el efluente A, la diferencia promedio en los porcentajes fue inferior al 10%, por lo que se podría considerar que se alcanzó el mismo porcentaje de degradación con TRHs de 30 y 60 min en los efluentes A y B, respectivamente. Estos resultados muestran que, la composición del efluente tiene un efecto significativo en la cinética del proceso foto-Fenton, y, por lo tanto, se debe tener en cuenta a la hora de establecer el TRH para la operación en continuo.



EFFECTO DE LA FUENTE DE HIERRO Y LA COMPOSICIÓN DEL EFLUENTE DE EDAR EN LA OPERACIÓN EN CONTINUO DEL PROCESO FOTO- FENTON SOLAR A pH NEUTRO

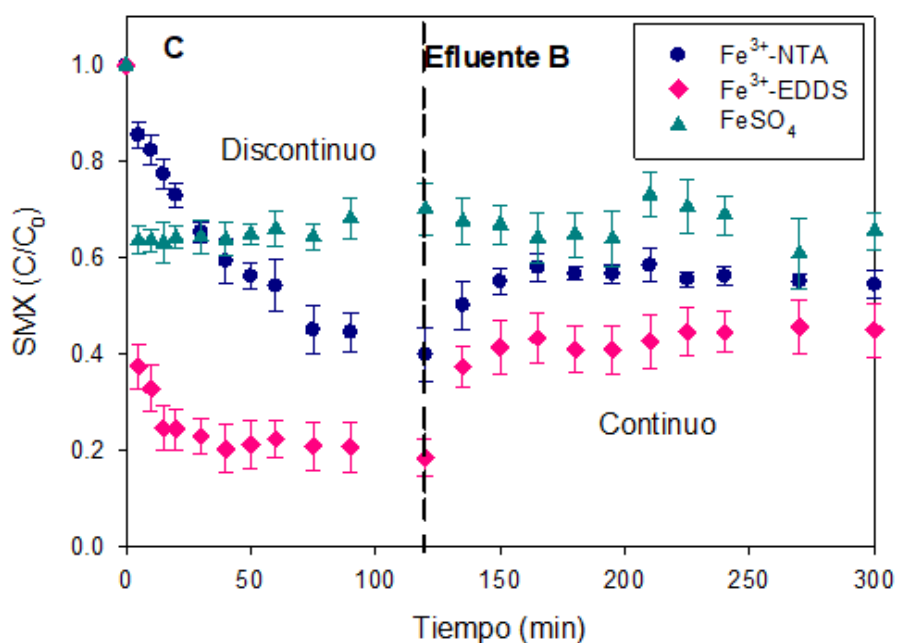


Figura 12. Efecto de la fuente de hierro en la concentración de hierro disuelto (A), el consumo de H₂O₂ (B) y la degradación de SMX (C) durante la operación del proceso foto-Fenton solar a pH neutro en modo discontinuo y continuo con 60 min de TRH, respectivamente, en efluentes de la EDAR El Bobar.

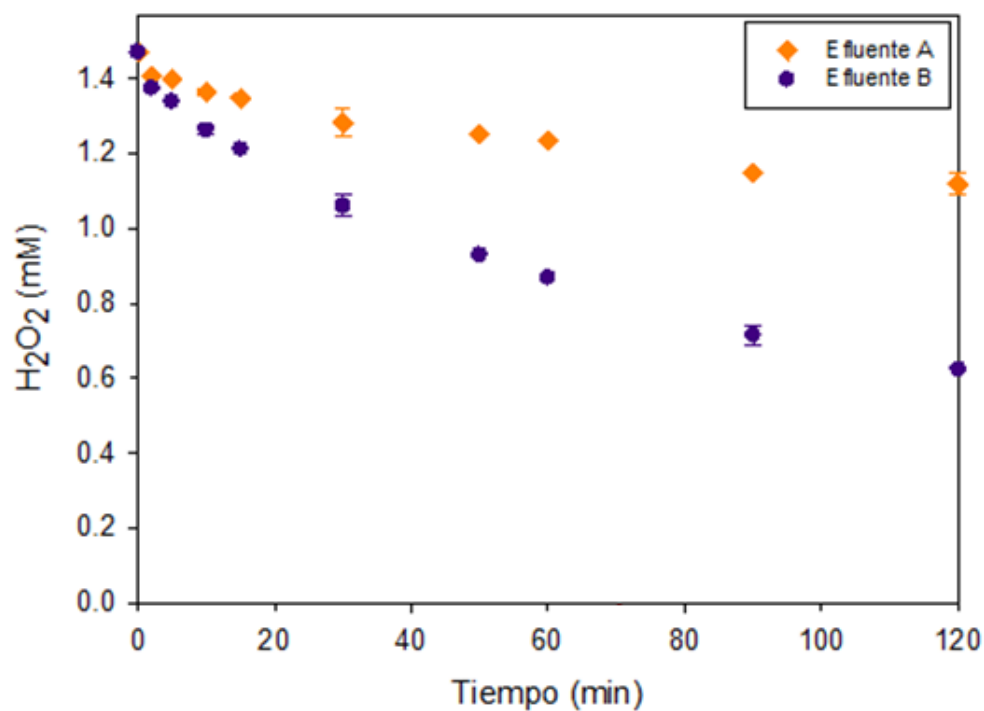


Figura 13. Efecto de la composición del efluente de EDAR en el consumo de H₂O₂ (Ensayos en oscuridad y ausencia de hierro, [H₂O₂]₀=1.47 mM).

6.3- Análisis económico

El principal objetivo de esta sección es comparar el efecto de la fuente de hierro y la composición del efluente en el coste de operación. Para ello, se estimaron los costes del tratamiento de efluentes secundarios mediante foto-Fenton solar en reactores tipo "raceway" con 5 cm de profundidad operados en modo continuo. Se consideraron las mismas concentraciones de reactivos y TRHs que los establecidos para los ensayos de laboratorio con cada tipo de efluente, respectivamente. Para cumplir con la Directiva 91/271/EEC [54] sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas, se asumió un caudal de diseño de 400 m³/d, y el tiempo de operación (7.5 h, 365 días al año) se estableció en base a las horas anuales en las que la radiación UV es superior a 10 W/m² en la ciudad de Almería.

En este trabajo sólo se estimaron los costes de operación, como la suma de los costes de consumo de reactivos y electricidad. No se tuvieron en cuenta los costes de inversión, mantenimiento y personal porque el estudio se basa en resultados obtenidos a escala de laboratorio. Los precios industriales considerados para los distintos reactivos fueron: 0.45 €/L de H₂O₂ (33% p/v), 0.72 €/kg de FeSO₄·7H₂O (>99%), 0.71 €/Kg de Fe₂(SO₄)₃·H₂O (75%), 0.10 €/L de H₂SO₄ (98%, ρ=1.84 kg/L), 3.5 €/L de EDDS (35% p/v) y 0.95 €/kg NTA (>99%) [55]. Respecto a los costes energéticos, se consideró 0.1 €/kWh el precio de la electricidad y 4 W/m³ la potencia unitaria para la mezcla en reactores tipo "raceway" [56]. Además, se consideró el coste de tres bombas de 50 W para dosificación de reactivos y una bomba de 13.5 kW para bombeo de efluente.

- **Costes de reactivos**

Ácido sulfúrico (H₂SO₄)

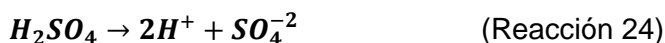
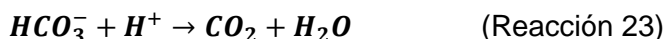
Antes de llevar a cabo el proceso foto-Fenton es necesario pretratar el agua para reducir el contenido en Cl, ya que los bicarbonatos reducen la eficiencia del tratamiento al actuar como "scavengers" de radicales hidroxilo. Por ello, se calculó la cantidad estequiométrica de H₂SO₄ a adicionar para reducir la concentración de Cl a 15 mg/L.

Teniendo en cuenta que la concentración de Cl en los efluentes empleados para los ensayos fue 55 mg/L (efluente A) y 117 mg/L (efluente B), se realizó el cálculo para reducir 40 y 102 mg/L respectivamente. Para ello, en primer lugar, se calculó la cantidad de moles de bicarbonato a eliminar:

$$40 \frac{\text{mg(C)}}{L_{\text{eluyente}}} \cdot \frac{1 \text{ mmol(C)}}{12\text{mg(C)}} \cdot \frac{1\text{mmol}(\text{HCO}_3^-)}{1\text{mmolC}} = 3.33 \frac{\text{mmol}(\text{HCO}_3^-)}{L_{\text{eluyente}}} \rightarrow \text{Efluente A}$$

$$102 \frac{\text{mg(C)}}{L_{\text{efluente}}} \cdot \frac{1 \text{ mmol(C)}}{12\text{mg(C)}} \cdot \frac{1\text{mmol}(\text{HCO}_3^-)}{1\text{mmolC}} = 8.5 \frac{\text{mmol}(\text{HCO}_3^-)}{L_{\text{eluyente}}} \rightarrow \text{Efluente B}$$

La cantidad de H₂SO₄ necesaria para neutralizar 1 mol de bicarbonato viene dada por las reacciones 23 y 24, resultando como 0.5 moles de H₂SO₄ por cada mol de bicarbonato a reducir.



$$3.33 \frac{\text{mmol}(\text{HCO}_3^-)}{L_{\text{efluente}}} \cdot \frac{1 \text{ mmol}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{2 \text{ mmol}(\text{HCO}_3^-)} \cdot \frac{98 \text{ mg}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{1 \text{ mmol}(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 163.2 \frac{\text{mg}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{L_{\text{efluente}}} \rightarrow \text{Efluente A}$$

$$8.5 \frac{\text{mmol}(\text{HCO}_3^-)}{L_{\text{efluente}}} \cdot \frac{1 \text{ mmol}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{2 \text{ mmol}(\text{HCO}_3^-)} \cdot \frac{98 \text{ mg}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{1 \text{ mmol}(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 416.5 \frac{\text{mg}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{L_{\text{efluente}}} \rightarrow \text{Efluente B}$$

Finalmente, se calculó el volumen de H_2SO_4 , considerando 98% de pureza y 1.84 kg/L de densidad:

$$163.2 \frac{\text{mg}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{L_{\text{efluente}}} \cdot \frac{100\text{mg}(\text{dis H}_2\text{SO}_4)}{98\text{mg}(\text{H}_2\text{SO}_4)} \cdot \frac{1\text{mL}(\text{dis H}_2\text{SO}_4)}{1840\text{mg}(\text{dis H}_2\text{SO}_4)} = 0.09 \frac{\text{mL}(\text{dis H}_2\text{SO}_4)}{L_{\text{efluente}}} \rightarrow \text{Efluente A}$$

$$457.2 \frac{\text{mg}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{L_{\text{efluente}}} \cdot \frac{100\text{mg}(\text{dis H}_2\text{SO}_4)}{98\text{mg}(\text{H}_2\text{SO}_4)} \cdot \frac{1\text{mL}(\text{dis H}_2\text{SO}_4)}{1840\text{mg}(\text{dis H}_2\text{SO}_4)} = 0.25 \frac{\text{mL}(\text{dis H}_2\text{SO}_4)}{L_{\text{efluente}}} \rightarrow \text{Efluente B}$$

Considerando el precio industrial del reactivo, el coste para tratar el volumen anual de 146.000 m³ (400 m³/d) se estimó en 1325 €/año para el efluente A y 3372 €/año en el caso del efluente B.

Sales de hierro: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y FeSO_4

A continuación, se muestra el procedimiento de cálculo de la concentración de sal $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, necesaria para la preparación de los complejos de hierro, y de FeSO_4 :

$$\frac{0.1\text{mmol}(\text{Fe}^{3+})}{L_{\text{efluente}}} \cdot \frac{1 \text{ mmol}(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3)}{2 \text{ mmol}(\text{Fe}^{3+})} \cdot \frac{399.88\text{mg}(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) \cdot 1\text{mg}(\text{sal})}{1 \text{ mmol}(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) \cdot 0.75 \text{ mg}(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3)} = 26.7 \frac{\text{mg}(\text{sal})}{L}$$

$$\frac{0.036 \text{ mmol}(\text{Fe}^{2+})}{L_{\text{efluente}}} \cdot \frac{1 \text{ mmol}(\text{Fe}_2\text{SO}_4)}{1 \text{ mmol}(\text{Fe}^{2+})} \cdot \frac{278.92 \text{ mg}(\text{Fe}_2\text{SO}_4)}{1 \text{ mmol}(\text{Fe}_2\text{SO}_4)} = 99.88 \frac{\text{mg}(\text{Fe}_2\text{SO}_4)}{L_{\text{efluente}}}$$

Considerando el precio industrial del reactivo, el coste de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ para el tratamiento de 146.000 m³ de efluente al año con 0.1 mM de Fe^{3+} -EDDS y Fe^{3+} -NTA, respectivamente, se estimó en 2771 €/año, mientras que el coste de reactivo de FeSO_4 (0.36 mM) se estimó en 10500 €/año.

Peróxido de hidrógeno (H₂O₂)

El volumen de disolución comercial de H₂O₂ (33% p/v) necesario para tratar cada litro de efluente se calculó como se indica a continuación

$$30 \frac{\text{mg}(\text{H}_2\text{O}_2)}{L_{\text{efluente}}} \cdot \frac{1\text{g}(\text{H}_2\text{O}_2)}{1000 \text{ mg}(\text{H}_2\text{O}_2)} \cdot \frac{100 \text{ mL (disolución H}_2\text{O}_2)}{33 \text{ g}(\text{H}_2\text{O}_2)} = 0.091 \frac{\text{mL}(\text{disolución H}_2\text{O}_2)}{L_{\text{efluente}}}$$

Considerando el precio industrial del reactivo, el coste de H₂O₂ para el tratamiento de 146.000 m³ de efluente al año se estimó en 5973 €/año.

Agentes complejantes: EDDS y NTA

Concentración de agente complejante necesaria para la formación de los complejos Fe³⁺-EDDS y Fe³⁺-NTA, a relación molar 1:1:

$$0.1 \frac{\text{mmol}(\text{EDDS})}{L_{\text{efluente}}} \cdot 358.19 \frac{\text{mg}(\text{EDDS})}{\text{mmol}(\text{EDDS})} \cdot \frac{1 \text{ mL}(\text{Compuesto EDDS})}{350 \text{ mg}(\text{EDDS})} = 0.102 \frac{\text{mL}(\text{Compuesto EDDS})}{L_{\text{efluente}}}$$

$$0.1 \frac{\text{mmol}(\text{NTA})}{L_{\text{efluente}}} \cdot 191.14 \frac{\text{mg}(\text{NTA})}{\text{mmol}(\text{NTA})} = 19.11 \frac{\text{mg}(\text{Compuesto NTA})}{L_{\text{efluente}}}$$

Considerando el precio industrial de ambos agentes complejantes y el volumen de agua a tratar, se estimó un coste de 52296 €/año y 2651 €/año para el EDDS y el NTA, respectivamente.

- **Coste de electricidad**

Como consumo energético, se consideró el relacionado con el bombeo de efluente, dosificación de reactivos y mezcla en el reactor.

Bombeo de efluente:

$$\frac{\left(13.5 \text{ kW} \cdot 146000 \frac{\text{m}^3}{\text{año}}\right)}{53.3 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}} \cdot 0.1 \frac{\text{€}}{\text{kWh}} = 3696 \frac{\text{€}}{\text{año}}$$

Dosificación de reactivos:

$$3 \cdot 0.05 \text{ kW} \cdot 365 \text{ días} \cdot 7.5 \frac{\text{horas}}{\text{día}} \cdot 0.1 \frac{\text{€}}{\text{kWh}} = 41 \frac{\text{€}}{\text{año}}$$

Mezcla en reactor tipo "raceway":

Para tratar 400 m³/d con 30 y 60 min de TRH en un raceway de 5 cm de profundidad, se estimaron 27 y 53 m³, respectivamente, de volumen de reactor.

El coste de mezcla en reactores tipo "raceway" es directamente proporcional al volumen de reactor. Por lo tanto, se estimó un valor superior para el tratamiento del efluente B, ya que el tratamiento de este tipo de efluente implica un mayor TRH, y se requiere un mayor volumen de reactor (29 m³ para el efluente A y 53 m³ para el efluente B) para tratar el mismo caudal diario.

$$0.004 \frac{\text{kW}}{\text{m}^3} \cdot 27\text{m}^3 \cdot 7.5 \frac{\text{h}}{\text{día}} \cdot 365 \frac{\text{días}}{\text{año}} \cdot 0.1 \frac{\text{€}}{\text{Kwh}} = 29 \frac{\text{€}}{\text{año}} \rightarrow \text{Efluente A}$$

$$0.004 \frac{\text{kW}}{\text{m}^3} \cdot 53\text{m}^3 \cdot 7.5 \frac{\text{h}}{\text{día}} \cdot 365 \frac{\text{días}}{\text{año}} \cdot 0.1 \frac{\text{€}}{\text{Kwh}} = 58 \frac{\text{€}}{\text{año}} \rightarrow \text{Efluente B}$$

Estos resultados muestran que el coste de mezcla en reactores tipo "raceway" se puede considerar despreciable, lo que representa una ventaja frente al uso de los reactores CPC.

En la Tabla 6 se muestra un resumen de los costes estimados en función de la fuente de hierro y la composición de efluente. A pesar de que la variación en la composición del efluente tiene un efecto relevante en la cinética del proceso, y por lo tanto en el TRH necesario para alcanzar el porcentaje objetivo del tratamiento, su efecto en los costes de operación se puede considerar despreciable. Respecto al hierro, se puede observar que el uso de Fe³⁺-EDDS incrementa significativamente el coste de operación. Reemplazando este complejo por el Fe³⁺-NTA, el coste se reduce un 75%. A pesar de que con Fe³⁺-EDDS se alcanzan mayores porcentajes de eliminación de microcontaminantes, se debe tener en cuenta que con Fe³⁺-NTA el porcentaje se podría aumentar incrementando el TRH, sin que esto de lugar a un incremento significativo en los costes de operación. Además, cabe destacar el menor coste unitario de operación mediante el uso del complejo Fe³⁺-NTA a pH neutro (0.11 €/m³) frente al tratamiento convencional a pH ácido (0.14 €/m³ [55]). Con FeSO₄ el coste es cercano al estimado para el tratamiento con Fe³⁺-NTA, pero se obtienen porcentajes de eliminación inferiores.

En cuanto a la distribución porcentual de los distintos costes de operación, en la Figura 14 se puede observar que cuando se usa Fe³⁺-EDDS el EDDS representa casi el 80% del coste. Sin embargo, Cuando se usa Fe³⁺-NTA, los costes de H₂O₂ y electricidad tienen mayor efecto. Con FeSO₄, el coste de la sal de hierro representa alrededor del 50% del coste de operación.

Tabla 6. Efecto de la fuente de hierro y composición del efluente en los costes de reactivo, electricidad y total de operación del proceso foto-Fenton solar a pH neutro.

	Efluente A			Efluente B		
	Fe ³⁺ -EDDS	Fe ³⁺ -NTA	FeSO ₄	Fe ³⁺ -EDDS	Fe ³⁺ -NTA	FeSO ₄
Reactivos (€/año)	62365	12720	17798	64412	14767	19846
Electricidad (€/año)	3766	3766	3766	3795	3795	3795
C.T.O * (€/año)	66131	16486	21564	68207	18562	23641
C.T.O.U * (€/m ³)	0,45	0,11	0,15	0,47	0,13	0,16

C.T.O*, C.T.O.U* Coste total de operación, Coste total de operación unitario.

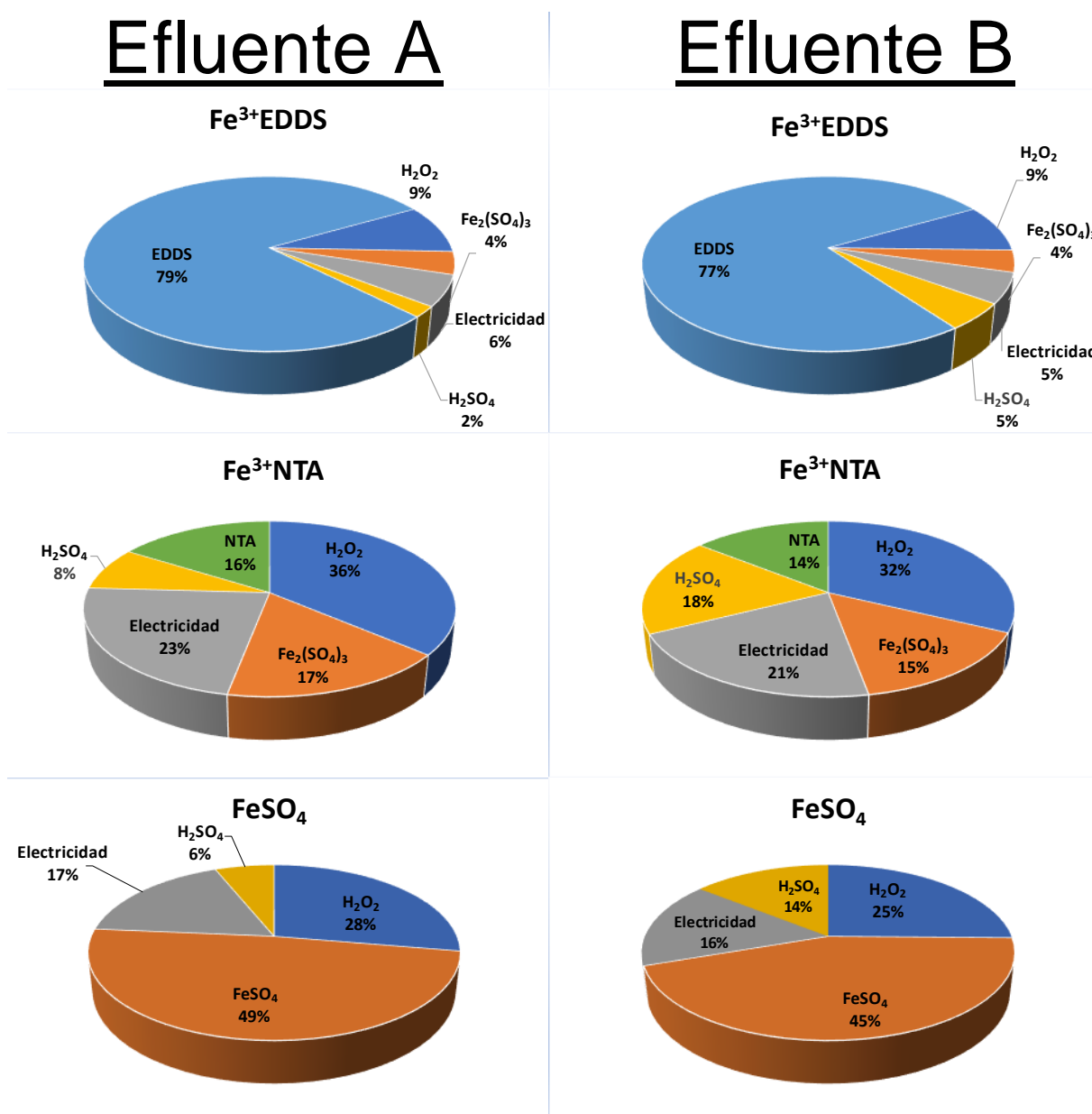


Figura 14. Desglose de los costes de operación del proceso foto-Fenton solar a pH neutro en función de la fuente de hierro y la composición del efluente.

7. CONCLUSIONES

La principal contribución de este trabajo ha sido la demostración de la eficiencia de la operación en continuo del proceso foto-Fenton solar a pH neutro en función de la fuente de hierro y la composición del efluente de EDAR.

De los resultados presentados en este trabajo, se han extraído las siguientes conclusiones específicas:

- **Conclusiones extraídas del Capítulo 6.1:**

1. El uso del complejo Fe^{3+} -EDDS acelera la velocidad de eliminación de microcontaminantes con respecto al uso de Fe^{3+} -NTA, debido a su mayor foto-actividad.
2. Cuando se usa FeSO_4 , la eliminación de microcontaminantes se debe únicamente a la reacción inicial de Fenton. Esta reacción tiene mayor efecto cuando el proceso se opera en continuo debido a que la continua alimentación de FeSO_4 y H_2O_2 al reactor da lugar a una continua generación de radicales hidroxilo mediante esta reacción.
3. La operación del proceso en continuo con tiempos de residencia de 30 min permite alcanzar porcentajes de eliminación de microcontaminantes cercanos al 60%, 50% y 40% con Fe^{3+} -EDDS, Fe^{3+} -NTA y FeSO_4 , respectivamente.

- **Conclusiones extraídas del Capítulo 6.2:**

4. A mayor turbidez, menor velocidad de absorción de fotones, siendo este efecto más importante cuando se usa el complejo Fe^{3+} -NTA.
5. La presencia de ciertos iones y bacterias afecta al consumo de H_2O_2 . En este sentido, es importante controlar la dosificación de H_2O_2 en las plantas de tratamiento.
6. La formación del aducto Fe^{3+} -NTA- H_2O_2 , además de ayudar a mantener el hierro en disolución, podría evitar que el H_2O_2 reaccione con la materia presente en el efluente.
7. Al ser más lenta la velocidad de generación de radicales hidroxilo con Fe^{3+} -NTA que con Fe^{3+} -EDDS, el efecto matriz en la degradación de microcontaminantes es mayor cuando se usa Fe^{3+} -NTA.
8. La composición del efluente juega un papel fundamental a la hora de establecer el TRH para la operación del proceso en continuo. En este trabajo, para alcanzar el mismo porcentaje de degradación en dos tipos de efluentes de EDAR, los TRH fueron 30 y 60 min, respectivamente.

- **Conclusiones extraídas del Capítulo 6.3:**

9. El uso de Fe^{3+} -NTA permite reducir los costes de operación del proceso foto-Fenton a pH neutro un 75% respecto al uso de Fe^{3+} -EDDS.

10. Se pueden alcanzar porcentajes de eliminación de microcontaminantes superiores al 50% con Fe^{3+} -NTA aumentando el TRH sin que esto afecte significativamente al coste de operación.

11. En términos de costes de operación, el proceso foto-Fenton solar a pH neutro con Fe^{3+} -NTA (0.11 €/m³) es competitivo respecto al proceso convencional a pH ácido (0.14 €/m³).

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Swimtonic technology. (22 de marzo de 2018). La importancia del agua para la vida. Obtenido de <https://www.swimtonictech.com/es/2018/03/22/la-importancia-del-agua-la-vida/>
- [2] 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. *Catalysis Today*, 147(1), 1–59. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>
- [3] AGUA.ORG.MX. (s.f.). *AGUA EN EL PLANETA*. Obtenido de <https://agua.org.mx/en-el-planeta/>
- [4] UNESCO. (2015). Informe de las Naciones Unidas sobre los recursos hídricos en el mundo 2015
- [5] Covaci, A., Geens, T., Roosens, L., Ali, N., Van den Eede, N., Ionas, A. C., Malarvannan, G., Dirtu, A. C. (2011). Human Exposure and Health Risks to Emerging Organic Contaminants. In *The Handbook of Environmental Chemistry* (pp. 243–305). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/698_2011_126
- [6] Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Thurman, E. M., Zaugg, S. D., Barber, L. B., Buxton, H. T. (2002). Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999–2000: A National Reconnaissance. *Environmental Science & Technology*, 36(6), 1202–1211. <https://doi.org/10.1021/es011055j>
- [7] Covaci, A., Geens, T., Roosens, L., Ali, N., Van den Eede, N., Ionas, A. C., Malarvannan, G., Dirtu, A. C. (2011). Human Exposure and Health Risks to Emerging Organic Contaminants. In *The Handbook of Environmental Chemistry* (pp. 243–305). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/698_2011_126
- [8] Jelić, A., Petrović, M., Barceló, D. (2012). Pharmaceuticals in Drinking Water. In *The Handbook of Environmental Chemistry* (pp. 47–70). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/698_2011_133
- [9] Manaia, C. M., Vaz-Moreira, I., Nunes, O. C. (2011). Antibiotic Resistance in Waste Water and Surface Water and Human Health Implications. In *The Handbook of Environmental Chemistry* (pp. 173–212). https://doi.org/10.1007/698_2011_118
- [10] Sánchez Pérez, J. A., Soriano-Molina, P., Rivas, G., García Sánchez, J. L., Casas López, J. L., Fernández Sevilla, J. M. (2017). Effect of temperature and photon absorption on the kinetics of micropollutant removal by solar photo-Fenton in raceway pond reactors. *Chemical Engineering Journal*, 310, 464–472. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.055>

- [11] Farré, M., Barceló, D. (2012). Emerging Organic Contaminants and Nanomaterials in Food. In *The Handbook of Environmental Chemistry* (pp. 1–46). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/698_2011_137
- [12] Drogui, P., Daghrir, R., Simard, M.-C., Sauvageau, C., Blais, J. F. (2012). Removal of microcystin-LR from spiked water using either activated carbon or anthracite as filter material. *Environmental Technology*, 33(4), 381–391. <https://doi.org/10.1080/09593330.2011.5751861>
- [13] Roegner, A. F., Brena, B., González-Sapienza, G., Puschner, B. (2013). Microcystins in potable surface waters: toxic effects and removal strategies. *Journal of Applied Toxicology*, 34(5), 441–457. <https://doi.org/10.1002/jat.2920>
- [14] Pham, T.-L., Dang, T. N. (2018). Microcystins in Freshwater Ecosystems: Occurrence, Distribution, and Current Treatment Approaches. In *Energy, Environment, and Sustainability* (pp. 15–36). https://doi.org/10.1007/978-981-13-3259-3_2
- [15] Ramírez, J. H., Galeano, L. A. (2017). Natural Organic Matter Removal by Heterogeneous Catalytic Wet Peroxide Oxidation (CWPO). In *The Handbook of Environmental Chemistry* (pp. 69–98). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/698_2017_122
- [16] Rizzo, L., Malato, S., Antakyali, D., Beretsou, V. G., Đolić, M. B., Gernjak, W., Heath, E., Ivance-Tumas, I., Karaolia, P., Lado Ribeiro, A. R., Mascolo, G., McArdell, C.S., Schaar, H., Silva, A.M.T., Fatta-Kassinos, D. (2019). Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. *Science of The Total Environment*, 655, 986–1008. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.265>
- [17] Galeano, L.-A., Guerrero-Flórez, M., Sánchez, C.-A., Gil, A., Vicente, M.-Á. (2017). Disinfection by Chemical Oxidation Methods. In *The Handbook of Environmental Chemistry* (pp. 257–295). https://doi.org/10.1007/698_2017_179
- [18] Rodríguez, S., Klammerth, N., Alberola, I., Sierra, A. (2012). Solar Photo-Fenton as Advanced Oxidation Technology for Water Reclamation. In *Wastewater Treatment* (pp. 11–36). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b12172-3>
- [19] Huang, W., Brigante, M., Wu, F., Mousty, C., Hanna, K., Mailhot, G. (2013). Assessment of the Fe(III)–EDDS Complex in Fenton-Like Processes: From the Radical Formation to the Degradation of Bisphenol A. *Environmental Science & Technology*, 47(4), 1952–1959. <https://doi.org/10.1021/es304502y>
- [20] Soriano-Molina, P., Miralles-Cuevas, S., Esteban García, B., Plaza-Bolaños, P., Sánchez Pérez, J. A. (2019). Two strategies of solar photo-Fenton at neutral pH for the simultaneous disinfection and removal of contaminants of emerging concern. *Comparative*

assessment in raceway pond reactors. *Catalysis Today*. (En prensa)
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.11.028>

[21] Bunesco, A., Besse-Hoggan, P., Sancelme, M., Mailhot, G., Delort, A.-M. (2008). Fate of the Nitritotriacetic Acid-Fe(III) Complex during Photodegradation and Biodegradation by *Rhodococcus rhodochrous*. *Applied and Environmental Microbiology*, 74(20), 6320–6326. <https://doi.org/10.1128/aem.00537-08>

[22] Cuervo Lumbaque, E., Salmoria Araújo, D., Moreira Klein, T., Lopes Tiburtius, E. R., Argüello, J., Sirtori, C. (2019). Solar photo-Fenton-like process at neutral pH: Fe(III)-EDDS complex formation and optimization of experimental conditions for degradation of pharmaceuticals. *Catalysis Today*, 328, 259–266. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.006>

[23] Ahile, U. J., Wuana, R. A., Itodo, A. U., Sha'Ato, R., Dantas, R. F. (2020). A review on the use of chelating agents as an alternative to promote photo-Fenton at neutral pH: Current trends, knowledge gap and future studies. *Science of The Total Environment*, 710, 134872. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134872>

[24] De Luca, A., Dantas, R. F., Esplugas, S. (2014). Assessment of iron chelates efficiency for photo-Fenton at neutral pH. *Water Research*, 61, 232–242. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.05.033>

[25] Blanco, J., Malato, S., Fernández, P., Vidal, A., Morales, A., Trincado, P., Rangel, C. (1999). Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications. *Solar Energy*, 67(4–6), 317–330. [https://doi.org/10.1016/s0038-092x\(00\)00078-5](https://doi.org/10.1016/s0038-092x(00)00078-5)

[26] Spasiano, D., Marotta, R., Malato, S., Fernandez-Ibañez, P., Di Somma, I. (2015). Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. *Applied Catalysis B: Environmental*, 170–171, 90–123. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.050>

[27] De la Obra, I., Ponce-Robles, L., Miralles-Cuevas, S., Oller, I., Malato, S., Sánchez Pérez, J. A. (2017). Microcontaminant removal in secondary effluents by solar photo-Fenton at circumneutral pH in raceway pond reactors. *Catalysis Today*, 287, 10–14. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.12.028>

[28] Belalcázar-Saldarriaga, A., Prato-Garcia, D., Vasquez-Medrano, R. (2018). Photo-Fenton processes in raceway reactors: Technical, economic, and environmental implications during treatment of colored wastewaters. *Journal of Cleaner Production*, 182, 818–829. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.058>

[29] Rivas, G., Carra, I., García Sánchez, J. L., Casas López, J. L., Malato, S., Sánchez Pérez, J. A. (2015). Modelling of the operation of raceway pond reactors for micropollutant

removal by solar photo-Fenton as a function of photon absorption. *Applied Catalysis B: Environmental*, 178, 210–217. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.015>

[30] Malato Rodríguez, S., Blanco Gálvez, J., Maldonado Rubio, M. I., Fernández Ibáñez, P., Alarcón Padilla, D., Collares Pereira, M., Farinha Mendes, J., Correia de Oliveira, J. (2004). Engineering of solar photocatalytic collectors. *Solar Energy*, 77(5), 513–524. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.03.020>

[31] Esteves, B. M., Rodrigues, C. S. D., Madeira, L. M. (2017). Wastewater Treatment by Heterogeneous Fenton-Like Processes in Continuous Reactors. In *The Handbook of Environmental Chemistry* (pp. 211–255). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/698_2017_81

[32] Polo-López, M. I., Nahim-Granados, S., Fernández-Ibáñez, P. (2018). Homogeneous Fenton and Photo-Fenton Disinfection of Surface and Groundwater. In *The Handbook of Environmental Chemistry* (pp. 155–177). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/698_2017_129

[33] aqualia. (s.f.). depuración. Obtenido de aqualia-almería: <https://www.aqualia.com/es/web/aqualia-almeria/ciclo-del-agua/depuracion>

[34] Clarizia, L., Russo, D., Di Somma, I., Marotta, R., Andreozzi, R. (2017). Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 209, 358–371. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.011>

[35] De la Obra Jiménez, I., Esteban García, B., Rivas Ibáñez, G., Casas López, J. L., Sánchez Pérez, J. A. (2019). Continuous flow disinfection of WWTP secondary effluents by solar photo-Fenton at neutral pH in raceway pond reactors at pilot plant scale. *Applied Catalysis B: Environmental*, 247, 115–123. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.01.093>

[36] Batista, A. P. S., Nogueira, R. F. P. (2012). Parameters affecting sulfonamide photo-Fenton degradation – Iron complexation and substituent group. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 232, 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.01.016>

[37] Schenone, A. V., Conte, L. O., Botta, M. A., Alfano, O. M. (2015). Modeling and optimization of photo-Fenton degradation of 2,4-D using ferrioxalate complex and response surface methodology (RSM). *Journal of Environmental Management*, 155, 177–183. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.03.028>

[38] Sillanpää, M., Oikari, A. (1996). Assessing the impact of complexation by EDTA and DTPA on heavy metal toxicity using microtox bioassay. *Chemosphere*, 32(8), 1485–1497. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(96\)00057-4](https://doi.org/10.1016/0045-6535(96)00057-4)

[39] Huang, W., Brigante, M., Wu, F., Hanna, K., Mailhot, G. (2012). Development of a new homogenous photo-Fenton process using Fe(III)-EDDS complexes. *Journal of*

Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 239, 17–23.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.04.018>

[40] Miralles-Cuevas, S., Oller, I., Pérez, J. A. S., Malato, S. (2014). Removal of pharmaceuticals from WWTP effluent by nanofiltration and solar photo-Fenton using two different iron complexes at neutral pH. *Water Research*, 64, 23–31.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.06.032>

[41] Soriano-Molina, P., Miralles-Cuevas, S., Esteban García, B., Plaza-Bolaños, P., Sánchez Pérez, J. A. (2019). Two strategies of solar photo-Fenton at neutral pH for the simultaneous disinfection and removal of contaminants of emerging concern. Comparative assessment in raceway pond reactors. *Catalysis Today*.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.11.028>

[42] Soriano-Molina, P., Plaza-Bolaños, P., Lorenzo, A., Agüera, A., García Sánchez, J. L., Malato, S., Sánchez Pérez, J. A. (2019). Assessment of solar raceway pond reactors for removal of contaminants of emerging concern by photo-Fenton at circumneutral pH from very different municipal wastewater effluents. *Chemical Engineering Journal*, 366, 141–149.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.074>

[43] Abida, O., Mailhot, G., Litter, M., Bolte, M. (2006). Impact of iron-complex (Fe(iii)–NTA) on photoinduced degradation of 4-chlorophenol in aqueous solution. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 5(4), 395–402. <https://doi.org/10.1039/b518211e>

[44] Zhang, Y., Klamerth, N., Chelme-Ayala, P., Gamal El-Din, M. (2016). Comparison of Nitritotriacetic Acid and [S,S]-Ethylenediamine-N,N'-disuccinic Acid in UV–Fenton for the Treatment of Oil Sands Process-Affected Water at Natural pH. *Environmental Science & Technology*, 50(19), 10535–10544. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03050>

[45] Arzate, S., García Sánchez, J. L., Soriano-Molina, P., Casas López, J. L., Campos-Mañas, M. C., Agüera, A., Sánchez Pérez, J. A. (2017). Effect of residence time on micropollutant removal in WWTP secondary effluents by continuous solar photo-Fenton process in raceway pond reactors. *Chemical Engineering Journal*, 316, 1114–1121.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.089>

[46] Soriano-Molina, P., García Sánchez, J. L., Malato, S., Plaza-Bolaños, P., Agüera, A., Sánchez Pérez, J. A. (2019). On the design and operation of solar photo-Fenton open reactors for the removal of contaminants of emerging concern from WWTP effluents at neutral pH. *Applied Catalysis B: Environmental*, 256, 117801.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117801>

[47] Garcia-Rodríguez, A., Fontàs, C., Matamoros, V., Almeida, M. I. G. S., Cattrall, R. W., Kolev, S. D. (2016). Development of a polymer inclusion membrane-based passive sampler for monitoring of sulfamethoxazole in natural waters. Minimizing the effect of the flow pattern of the aquatic system. *Microchemical Journal*, 124, 175–180.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.08.017>

- [48] Mejri, A., Soriano-Molina, P., Miralles-Cuevas, S., Trabelsi, I., Sánchez Pérez, J. A. (2019). Effect of liquid depth on microcontaminant removal by solar photo-Fenton with Fe(III):EDDS at neutral pH in high salinity wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(27), 28071–28079. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06042-9>
- [49] De la Obra Jiménez, I., López, J. L. C., Ibáñez, G. R., García, B. E., Pérez, J. A. S. (2019). Kinetic assessment of antibiotic resistant bacteria inactivation by solar photo-Fenton in batch and continuous flow mode for wastewater reuse. *Water Research*, 159, 184–191. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.04.059>
- [50] Zhang, Y., Klammerth, N., Chelme-Ayala, P., Gamal El-Din, M. (2017). Comparison of classical fenton, nitrilotriacetic acid (NTA)-Fenton, UV-Fenton, UV photolysis of Fe-NTA, UV-NTA-Fenton, and UV-H₂O₂ for the degradation of cyclohexanoic acid. *Chemosphere*, 175, 178–185. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.058>
- [51] De la Obra Jiménez, I., López, J. L. C., Ibáñez, G. R., García, B. E., Sánchez Pérez, J. A. (2019). Kinetic assessment of antibiotic resistant bacteria inactivation by solar photo-Fenton in batch and continuous flow mode for wastewater reuse. *Water Research*, 159, 184–191. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.04.059>
- [52] Arzate, S., Campos-Mañas, M. C., Miralles-Cuevas, S., Agüera, A., García Sánchez, J. L., Sánchez Pérez, J. A. (2020). Removal of contaminants of emerging concern by continuous flow solar photo-Fenton process at neutral pH in open reactors. *Journal of Environmental Management*, 261, 110265. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110265>
- [53] De la Obra Jiménez, I., Giannakis, S., Grandjean, D., Breider, F., Grunauer, G., Casas López, J. L., Sánchez Pérez, J. A., Pulgarin, C. (2020). Unfolding the action mode of light and homogeneous vs. heterogeneous photo-Fenton in bacteria disinfection and concurrent elimination of micropollutants in urban wastewater, mediated by iron oxides in Raceway Pond Reactors. *Applied Catalysis B: Environmental*, 263, 118158. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118158>
- [54] Council Directive of 21 May 1991 Concerning Urban Waste Water Treatment (91/271/EEC), (1991), pp. 40–52 Off. J. L 135, 30.5.1991 <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/1991/271/oj>.
- [55] Sánchez Pérez, J. A., Arzate, S., Soriano-Molina, P., Sánchez García, J. L., López Casas, J. L., Plaza-Bolaños, P. (2020). Neutral or acidic pH for the removal of contaminants of emerging concern in wastewater by solar photo-Fenton? A techno-economic assessment of continuous raceway pond reactors. *Science of The Total Environment*, 139681. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139681> (Article in Press)*
- [56] Carra, I., Santos-Juanes, L., Acién Fernández, F. G., Malato, S., Sánchez Pérez, J. A. (2014). New approach to solar photo-Fenton operation. Raceway ponds as tertiary treatment technology. *Journal of Hazardous Materials*, 279, 322–329. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.010>



RESUMEN

El presente trabajo de investigación se enfoca en el estudio cinético y económico del efecto de la fuente de hierro y la composición del efluente de EDAR en la operación en modo continuo del proceso foto-Fenton solar a pH neutro. Como microcontaminante modelo, se empleó el antibiótico sulfametoxazol, y se usaron los complejos Fe^{3+} -EDDS, Fe^{3+} -NTA, y la sal FeSO_4 como fuentes de hierro. En términos de eficiencia de eliminación de microcontaminantes, los resultados obtenidos indican que el proceso con Fe^{3+} -EDDS es el más eficiente, alcanzándose porcentajes de eliminación cercanos al 60% durante la operación en continuo con tiempos de residencia hidráulicos de 30 y 60 min en función de la composición del efluente. Sin embargo, en términos económicos, el uso de Fe^{3+} -NTA permite reducir un 75% el coste de operación frente al Fe^{3+} -EDDS (0.11 €/m³ y 0.45 €/m³, respectivamente). Además, el coste del proceso a pH neutro con Fe^{3+} -NTA es competitivo respecto al proceso convencional a pH ácido. Futuros trabajos se podrían enfocar en una investigación más profunda acerca del mecanismo de reacción con Fe^{3+} -NTA, así como en optimizar la operación del proceso a escala piloto en reactores tipo "raceway".

ABSTRACT

This work presents a kinetic and economic study of the effect of the iron source and the composition of WWTP effluents on the continuous flow operation of the solar photo-Fenton process at neutral pH. The antibiotic sulfamethoxazole was used as a model microcontaminant, and the Fe^{3+} -EDDS and Fe^{3+} -NTA complexes as well as a ferrous salt, FeSO_4 , were used as iron sources. In terms of microcontaminant removal efficiency, the results point out that the process with Fe^{3+} -EDDS is the most efficient, achieving removal percentages close to 60% during the continuous flow operation with hydraulic residence times of 30 and 60 min, depending on the composition of the effluent. However, in economic terms, the use of Fe^{3+} -NTA allows to reduce the cost of operation by 75% compared to the use of Fe^{3+} -EDDS (0.11 €/m³ and 0.45 €/m³, respectively). In addition, the cost of the process at pH neutral with Fe^{3+} -NTA is competitive with the conventional process at acidic pH. Future works could focus on a deeper research on the reaction mechanism with Fe^{3+} -NTA, as well as optimizing the operation of the process at pilot plant scale in raceway pond reactors.