

# Título: Degradación de contaminantes persistentes presentes en aguas residuales mediante nano-fotocatálisis con TiO<sub>2</sub>.

Autores: S. Escudra<sup>1</sup>, J. Gomez<sup>2</sup>, L. Altabás<sup>1</sup>, N. Miguel<sup>1</sup>, A.M. Lasheras<sup>2</sup>, M. P. Ormad<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Dpto. Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente. Grupo Calidad y Tratamiento de Aguas. Instituto Ciencias Ambientales de Aragón (IUCA). Universidad de Zaragoza. Calle María de Luna, CP 50018, Zaragoza.

<sup>2</sup> Navarra Infraestructuras Locales, SA (NILSA, Navarra)

[escudra@unizar.es](mailto:escudra@unizar.es)

## Resumen (Arial 9 pt negrita)

El objetivo de este estudio es analizar la degradación de los contaminantes orgánicos persistentes  $\gamma$ -hexaclorociclohexano (Lindano), 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) y cafeína en agua mediante un tratamiento fotocatalítico UVA/VIS.

Los ensayos del laboratorio se realizan utilizando una cámara solar (modelo CPS Atlas+, longitud de onda de 320-800nm) y como catalizador una nano-suspensión de TiO<sub>2</sub> (FN2 de Levenger). Se analizan variables de operación como son el tiempo de tratamiento (30-120 minutos), dosis de TiO<sub>2</sub> (0,1-4 g/l), influencia de la matriz, intensidad (250 W/m<sup>2</sup>-750 W/m<sup>2</sup>), temperatura (17-60 °C) y capacidad de reutilización.

El tratamiento de fotocátalisis heterogénea es capaz de degradar los tres contaminantes orgánicos, aumentando la degradación al aumentar la dosis de TiO<sub>2</sub>, el tiempo de tratamiento UVA/Vis, la intensidad y/o temperatura. Se consigue una degradación del 90% de la Cafeína inicial (45 mg/l) con un tratamiento de 2 horas a 500 W/m<sup>2</sup> y una dosis de 1 g/l de TiO<sub>2</sub>; para degradar el lindano (2 mg/l) es necesario un tratamiento de 4 horas a 500 W/m<sup>2</sup> y 1g/l de TiO<sub>2</sub>. Se consigue una degradación máxima del 60% del 2,4-DCP con un tratamiento de 4 horas a 500 W/m<sup>2</sup> y 1 g/l. Aunque aumenta la degradación con la intensidad, la influencia de la intensidad de radiación sobre la velocidad de reacción en el rango estudiado (250-750 W/m<sup>2</sup>) cambia el orden parcial, limitando el aprovechamiento de los fotones disponibles. El comportamiento de la temperatura se ajusta a una cinética de Arrhenius (R= 0,996). El TiO<sub>2</sub> puede ser decantado y reutilizado sin perder su capacidad de oxidación, lo que representa una reducción importante en el coste de tratamiento.

**Palabras Clave:** Contaminantes persistentes, Dióxido de Titanio, Fotocatálisis heterogénea, Proceso oxidación avanzada.

## Introducción

La presencia de determinados contaminantes tóxicos, persistentes y bioacumulables en las aguas, así como de otros emergentes cuyos efectos no son todavía bien conocidos, pueden limitar el uso de la misma, siendo necesario un tratamiento posterior que adecue la calidad de la misma para su uso.

Actualmente se estudia la eliminación de estos contaminantes orgánicos persistentes mediante procesos de oxidación avanzada, entre los que destaca la fotocátalisis heterogénea con dióxido de titanio por su baja toxicidad, resistencia a la fotocorrosión, efectividad y relativo bajo coste (Chong et al. 2010; Dantas et al. 2010; Klavarioti et al, 2009; Marques et al. 2013; Miranda-García et al. 2010; Turchi and Ollis 1990; Umar and Aziz 2013; Ribeiro et al. 2015; Malato et al. 2009).

## Materiales Y Métodos

### Muestras

Se utilizan dos tipos de muestras; agua ultrapura y agua de salida de depuradora (pH 7, turbidez 8.5 UNT, conductividad 1023  $\mu$ S/cm y carbono orgánico total 10 mg C/l). Para preparar cada ensayo se añade el contaminante correspondiente a las muestras; Lindano (4mg/l), Cafeína (45mg/l) y 2,4-diclorofenol (100 mg/l).

### Dióxido de titanio

Como catalizador se utiliza una suspensión de nano-TiO<sub>2</sub> (100g/l), denominada FN2 y comercializada por Levenger. Según los ensayos de Microscopía electrónica y Fluorescencia y Difracción de Rayos-X, la suspensión tiene un 90% de TiO<sub>2</sub> con una estructura cristalina del 84% de Anatasa y 7% de Rutilo con un tamaño medio de partícula de 22 nm para Anatasa y 34nm para rutilo. Esta suspensión también contiene otros compuestos como CaSO<sub>4</sub> (5%) y ZnCO<sub>3</sub> (3%).

### Procedimiento Experimental

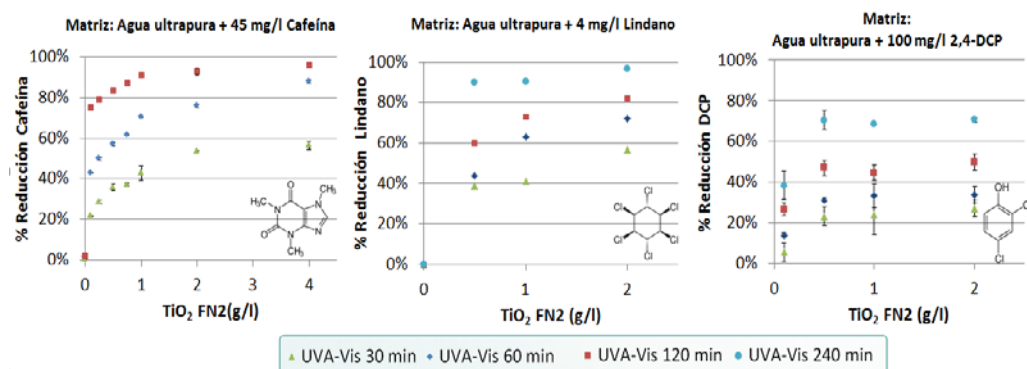
El tratamiento se lleva a cabo en una cámara solar (modelo Atlas Suntest CPS+ ) con una lámpara de xenón y un filtro de ventana (longitud de onda de 320-800nm, UVA-vis). Se analizan variables de operación como son el tiempo de tratamiento (30-120 minutos), dosis de TiO<sub>2</sub> (0,1-4 g/l), influencia de la matriz, intensidad (250 W/m<sup>2</sup>-750 W/m<sup>2</sup>), temperatura (17-60 °C) y capacidad de reutilización. Se realizan ensayos control sin catalizador en las mismas condiciones para determinar la degradación causada mediante fotólisis.

## Resultados y Discusión

Los resultados de degradación de los tres contaminantes (Cafeína, Lindano y 2,4-DCP) se muestran en la Figura 1 para distintas dosis de dióxido de titanio y distintos tiempos de tratamiento. En todos los casos, el tratamiento de fotocátalisis heterogénea es capaz de degradar los tres contaminantes orgánicos estudiados (Cafeína, Lindano y 2,4-DCP).

Se consigue una degradación del 90% de la Cafeína inicial (45 mg/l) con un tratamiento de 2 horas y una dosis de 1g/l de TiO<sub>2</sub> FN2. Se consigue una degradación del 90% del Lindano inicial con un tratamiento de 4 horas y una dosis de 1g/l

de  $\text{TiO}_2$  FN2. Se consigue una degradación máxima del 70% del 2,4-DCP con los tratamientos estudiados (4 horas y 1g/l  $\text{TiO}_2$  FN2).



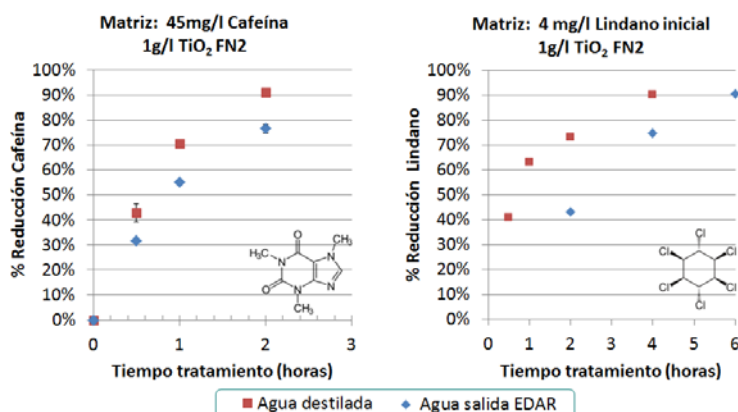
**Figura 1.-** Eliminación de Cafeína, Lindano y 2,4-DCP mediante fotocatalisis heterogénea ( $500\text{W}/\text{m}^2$ ) para distintas dosis de dióxido de titanio y distintos tiempos de tratamiento.

#### Estudio de la influencia de tiempo de tratamiento y la dosis de $\text{TiO}_2$

Tal y como se observa en la Figura 1, la degradación de los contaminantes aumenta al aumentar el tiempo de tratamiento y al aumentar la dosis de dióxido de titanio hasta aproximadamente 1 g/l para los tres contaminantes estudiados.

#### Estudio de la influencia de la matriz

La Figura 2 muestra la degradación de Cafeína y Lindano en dos matrices distintas (Agua ultrapura y Agua de salida de EDAR) mediante un tratamiento  $\text{TiO}_2/\text{UVA-vis}$  para distintos tiempos de tratamiento. Se observa que en matrices más complejas (Efluente de EDAR) disminuye la degradación de los contaminantes a estudio porque los procesos de oxidación avanzada (AOP) se basan en reacciones no selectivas y existen otros compuestos en el agua susceptibles de ser oxidados, de ser adsorbidos sobre el catalizador, dispersar la luz y iones que pueden actuar como *scavengers*.



**Figura 2.-** Eliminación de Cafeína y Lindano y 2,4-DCP mediante fotocatalisis heterogénea ( $500\text{W}/\text{m}^2$  y 1g/l  $\text{TiO}_2$ ) en distinta matriz (agua ultrapura y agua salida EDAR).

#### Estudio de la influencia de la intensidad y la temperatura

La Figura 3 muestra la degradación de Cafeína en agua ultrapura mediante un tratamiento de fotocatalisis heterogénea UVA-vis con 1g/l FN2 con distinta intensidad de irradiación ( $250\text{--}750\text{ W}/\text{m}^2$ ) a  $28^\circ\text{C}\pm 3$  (Figura 3.a) y a distinta temperatura ( $17\text{--}59^\circ\text{C}$ ) con una intensidad de  $500\text{ W}/\text{m}^2$  (Figura 3.b). En la Figura 3.a se observa que la degradación de cafeína aumenta al aumentar la intensidad de tratamiento de  $250\text{W}/\text{m}^2$  a  $500\text{W}/\text{m}^2$  pero no aumenta significativamente la degradación al realizar un tratamiento de  $750\text{W}/\text{m}^2$ .

Tal y como se observa en la figura 3.b, la degradación de la cafeína depende de la temperatura, ya que aumenta al aumentar la temperatura. Si se ajustan los datos a una pseudo cinética de primer orden a partir de la ecuación de Langmuir-Heinshenlwod (Blanco et al. 2001), se observa que las constantes cinéticas de degradación de Cafeína para cada temperatura se ajustan a un modelo de Arrhenius ( $R=0,996$ ).

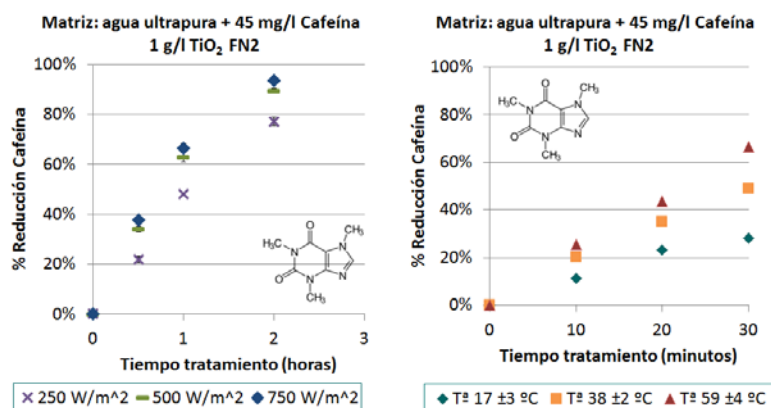


Figura 3.- Eliminación de Cafeína y Lindano y 2,4-DCP mediante fotocatalisis heterogénea (1g/l TiO<sub>2</sub>) con distintas intensidades (a) y temperatura (b).

#### Estudio de decantación y reutilización:

Este dióxido de titanio es capaz de decantarse; en 10 minutos se observa una reducción de la turbidez del agua superior al 90% con una concentración inicial de dióxido de titanio de 1g/l. Además, este TiO<sub>2</sub> decanta más rápidamente a dosis mayores (rango estudiado 0,1-4g/l).

La Figura 4 muestra la degradación de Cafeína mediante tratamiento TiO<sub>2</sub>/UVA-vis con dióxido de titanio FN2 de Levenger (Figura 4.a) y P25 (Figura 4.b) previamente decantados y reutilizados mediante tratamientos TiO<sub>2</sub>/UVA-vis de 2 horas y 1g/l.

En la Figura 4.a, no se observa una pérdida significativa de la actividad del TiO<sub>2</sub> FN2 durante 8 usos (tratamiento de 2 horas). Sin embargo, en la figura 4.b, después de 10 usos, la degradación de cafeína disminuye desde un 75% (primer uso) a un 58% (decimo uso) cuando se usa TiO<sub>2</sub> P25, es decir se reduce un 20-25% la actividad inicial oxidativa del TiO<sub>2</sub> P25.

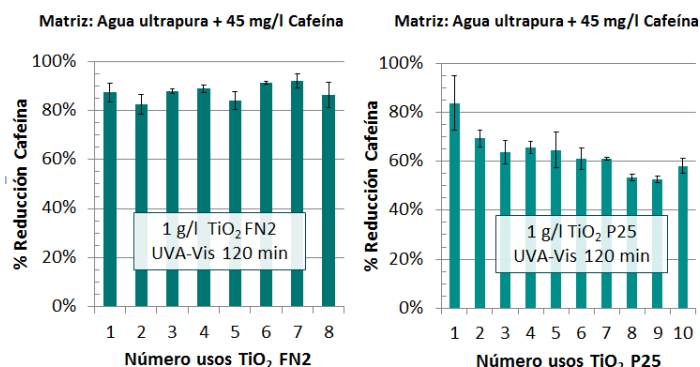


Figura 4.- Eliminación de Cafeína mediante tratamiento TiO<sub>2</sub>/UVA-vis. Efecto de la reutilización del catalizador FN2 de Levenger (a) y P25 de Evonik (b). Tiempo de tratamiento 120 minutos.

#### Conclusiones

En conclusión, la fotocatalisis con TiO<sub>2</sub> es una buena alternativa para tratar aguas contaminadas con contaminantes orgánicos persistentes. Además, en concreto este nuevo catalizador es efectivo para realizar dicho tratamiento en semi-continuo con una etapa de separación del dióxido de titanio mediante decantación y su posterior reutilización.

#### Referencias

- Blanco, J. et al., 2001. Purificación de Aguas por Fotocatalisis Heterogénea: Estado del arte. In M. A. Blesa, ed. Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea. CYTED, pp. 51-77.
- Chong, M.N. et al., 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. Water research, 44(10), pp.2997-3027.
- Dantas, R.F. et al., 2010. Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution. Chemical Engineering Journal, 158(2), pp.143-147.
- Klavarioti, M., Mantzavinou, D. & Kassinos, D., 2009. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. Environment international, 35(2), pp.402-17.
- Malato, S. et al., 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. Catalysis Today, 147(1), pp. 1-59.
- Marques, R.R.N. et al., 2013. Photocatalytic degradation of caffeine: Developing solutions for emerging pollutants. Catalysis Today, 209, pp.108-115.
- Miranda-García, N. et al., 2010. Degradation study of 15 emerging contaminants at low concentration by immobilized TiO<sub>2</sub> in a pilot plant. Catalysis Today, 151(1-2), pp.107-113.
- Ribeiro, A.R. et al., 2015. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. Environment international, 75, pp.33-51.
- Rodríguez, S., Santos, A. & Romero, A., 2011. Effectiveness of AOP's on abatement of emerging pollutants and their oxidation intermediates:

*Nicotine removal with Fenton's Reagent. Desalination, 280(1-3), pp.108–113.*

10. Turchi, C. & Ollis, D.F., 1990. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack. *Journal of Catalysis, 122(1), pp.178–192.*
11. Umar, M. & Aziz, H.A., 2013. Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water. In M. N. Rashed, ed. *Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment. InTech.*