

Tecnologías avanzadas de tratamiento para el tratamiento de un efluente real de una planta farmacéutica

F. Martínez^{1*}, I. Rodríguez¹, Y. Segura¹, S. Álvarez², A. Rodríguez², P. Letón³, J.A. Perdígón³, G. Pliego⁴, Z. Martínez⁴, V. González⁵

Red Madrileña de tratamientos avanzados de aguas residuales no biodegradables (REMTAVARES). ¹ Dpto. de Tecnología Química y Ambiental, Tecnología Química y Energética y Tecnología Mecánica, Universidad Rey Juan Carlos, 28933 Móstoles, Madrid, España. ² Dpto. de Ingeniería Química, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, España. ³ Dpto. de Química Analítica e Ingeniería Química, Universidad de Alcalá, Ctra. Madrid-Barcelona km 33,6, 28871 Alcalá de Henares, Madrid, España. ⁴ Dpto. de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, Ctra. Colmenar km 15, 28049 Madrid, España. ⁵ IMDEA-Agua. Parque Científico Tecnológico de la Universidad de Alcalá, 28805, Alcalá de Henares, Madrid, España.

*fernando.castillejo@urjc.es

Resumen

Se han evaluado diferentes tecnologías de separación y oxidación avanzada para el tratamiento de un agua residual real procedente de una planta farmacéutica. La complejidad, baja biodegradabilidad y presencia de contaminantes emergentes, tales como sustancias procedentes de principios activos farmacológicos, requiere el desarrollo de sistemas de tratamiento más avanzados y eficaces. Entre las tecnologías evaluadas se han estudiado diferentes materiales adsorbentes de carbón activado y membranas de osmosis inversa usadas y regeneradas. También se ha explorado el proceso de oxidación Fenton con virutas residuales de mecanizado de hierro metálico y sistemas electrocatalíticos con cátodos y ánodos de boro dopados con diamante. Todos los sistemas proporcionaron prometedores resultados en la reducción de la carga orgánica contaminante.

Abstract

Several technologies based on adsorption, membrane separation and advanced oxidation processes have been evaluated for the treatment of a pharmaceutical wastewater. The complex composition, low biodegradability and presence of emerging contaminants such as active pharmacologically substances have required the development of more advanced and efficient systems. Different activated carbon materials as adsorbents and regenerated reverse osmosis membranes were tested. Advanced Fenton oxidation processes using residual metallic iron shavings and electrocatalytic systems with cathodes and anodes with boron doped diamond were also assessed. All the employed technologies provided promising results in terms of the organic loading reduction of the wastewater.

1. Introducción

Las aguas residuales procedentes de plantas farmacéuticas se caracterizan por tener una composición muy variable y una carga orgánica media-alta, fundamentalmente no biodegradable. Estas aguas son también portadoras de productos farmacéuticos y sustancias hormonalmente activas que resultan difíciles de eliminar en las plantas depuradoras actuales (Sui et al., 2011). Estos contaminantes, denominados emergentes, han despertado recientemente una gran preocupación por su bioacumulación e impacto en los ecosistemas acuáticos (Fent et al., 2006). El objetivo de este trabajo ha sido la evaluación de diferentes tecnologías de separación oxidación y avanzada para el

tratamiento de un agua residual procedente de una planta farmacéutica de la provincia de Toledo. Como procesos de tratamiento relacionados con la separación se han estudiado diferentes tipos de adsorbentes y membranas usadas regeneradas. Respecto a los procesos químicos de oxidación avanzada se han evaluado procesos electroquímicos y Fenton, ambos caracterizados por su baja selectividad y elevada eficacia en la eliminación de contaminantes orgánicos recalcitrantes (Klavarioti et al., 2009).

2. Materiales y métodos

Caracterización del agua residual farmacéutica. Es un agua residual industrial procedente de una planta farmacéutica dedicada a la síntesis de fármacos o principios activos. Este agua se caracteriza (Tabla 1) por tener una elevada carga orgánica (~5 g/L) y una baja biodegradabilidad (relación DBO₅/DQO de 0,17).

Tabla 1. Caracterización del agua residual farmacéutica

COT (mg/L)	4700 ± 100	Conductividad (mS/cm)	9,97 ± 0,1
DQO (mg/L)	15720 ± 500	Turbidez (NTU)	164 ± 1
DBO ₅ (mg/L)	2650 ± 10	pH	6,6 ± 0,1

Ensayos de adsorción. Consiste en una instalación de 6 tanques agitados de 250 mL, que operan en discontinuo a una temperatura constante de 30°C. Los materiales adsorbentes se introducen en una malla metálica. La agitación se fijó en 300 rpm. Los recipientes se cubrieron con papel de aluminio para evitar procesos de descomposición. La Tabla 2 se muestra los tipos y caracterización de los adsorbentes empleados.

Tabla 2. Materiales empleados en los ensayos de adsorción

Material /Tipo	Tamaño partícula (mm)	Área BET (m ² /g)	Área externa (m ² /g) ^a	Vol. Microp. (cm ³ /g) ^a
Carbón activado F-400	0,5-0,589	997	384	0,36
Arcilla Sepiolita	0,417-0,589	221	308,7	0,23
Carbón activado Desotec (10)	0,84-1,19	860	113,9	0,04
Carbón activado Tela (Zorflex)	-	1136	374,2	0,31

^a Estimado a partir del método 't-plot'

Ensayos de membranas de ósmosis inversa usadas y regeneradas. Se ha utilizado un sistema de filtración por membranas planas de flujo tangencial con recirculación obligada construido en Aisi316 y un caudal máximo de circulación de 500 L/h. La superficie de membrana activa es 84 cm². Las membranas ensayadas fueron de la marca Toray (modelo TM 720 400), tras su utilización en un módulo comercial de una planta de desalinización de aguas subterráneas durante más de 3 años, y posterior regeneración con hipoclorito de sodio mediante inmersión pasiva.

Ensayos de oxidación Fenton con virutas de hierro metálico. Las virutas de hierro son materiales residuales del mecanizado de piezas metálicas. Los ensayos catalíticos Fenton se realizaron a temperatura ambiente y presión atmosférica. El agua residual se acidificó hasta pH de 3 con H₂SO₄ 1M. Los ensayos se llevaron a cabo con cantidades de peróxido de hidrogeno del 50, 100 y 200% de la cantidad estequiométrica según la reacción $C + 2 H_2O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$. Todos los ensayos se realizaron con agitación magnética y burbujeo de aire con un caudal de 5 L/min.

Ensayos electroquímicos con cátodos y ánodos de boro dopado con diamante (BDD). Los electrodos consisten en una capa de 2-3 micras de diamante policristalino sintetizado sobre silicio de alta pureza mediante CVD y dopados con una concentración entre 500 y 1000 ppm de boro. La resistividad de la capa fue igual o inferior $0,1 \Omega \text{ cm}$ y tenían una configuración monopolar. La superficie de trabajo de cada electrodo fue de 50 cm^2 ($5 \times 10 \text{ cm}$) y presentaban una separación de 1 cm. El sistema fue alimentado por una fuente de corriente continua trabajando en condiciones galvanoestáticas con una diferencia de potencial de 4 V. La diferencia de potencial aplicada está localizada en la región de descarga del agua.

3. Resultados y discusión

Ensayos de adsorción. En la Figura 1 se observa como varía el porcentaje de eliminación de COT frente a la masa de adsorbente empleado. La sepiolita muestra una reducción de COT de apenas un 17% cuando se usó hasta 15 de gramos de arcilla. En cuanto a los tres tipos de carbones activados, todos ellos muestran mejores resultados con reducciones de COT por encima del 50% con tan solo 4,5 g de sólido. Entre éstos, la tela de carbón activo Zorflex mostró la mayor de reducción de COT. Los análisis de contenido en aromáticos también evidenciaron una mayor efectividad de la tela de carbón, con valores de hasta un 95%, respecto al de los otros dos carbones.

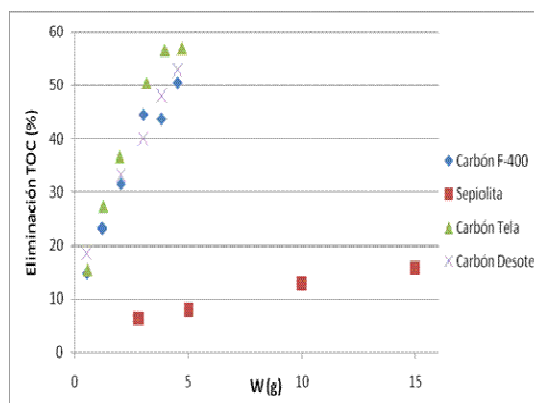


Figura 1. Eliminación de COT frente a la cantidad de adsorbente.

Ensayos de membranas. Al tratar el agua residual industrial con la membrana de osmosis inversa nueva, usada o regenerada se observó una reducción notable de la carga contaminante en la corriente de permeado. Así, en relación al COT se alcanzan valores de rechazo superiores al 96% en el caso de la membrana nueva y usada, y mayores del 81% en el caso de la membrana regenerada. Respecto al rechazo de compuestos inorgánicos cabe destacar que tanto la membrana nueva como usada rechazan más del 90% de los iones presentes. La membrana usada regenerada con hipoclorito de sodio permite alcanzar las características típicas de las membranas de nanofiltración.

Ensayos de oxidación Fenton con virutas de hierro metálico. Los resultados obtenidos con las virutas frente al hierro metálico comercial en polvo (Figura 2a), muestran el potencial aprovechamiento de un residuo industrial como las virutas metálicas en procesos Fenton. Su menor actividad en términos de reducción de COT se debe al mayor tamaño de partícula. También se observa una correlación directa entre la conversión de H_2O_2 y la reducción de COT. La acidificación del agua como medida para aumentar la eficacia del proceso Fenton condujo también a una reducción parcial del 50% de la carga de COT hasta llegar a una concentración de COT de aprox. 2,5 g/L, debido a fenómenos de coagulación de la materia orgánica. La separación de dicho precipitado no solo supuso dicha reducción parcial de COT, sino también una mayor eficacia del proceso Fenton posterior con otra reducción de COT del 60% que se traduce en un 80% global considerando la eliminación de COT de ambas etapas, acidificación y Fenton (Figura 2b).

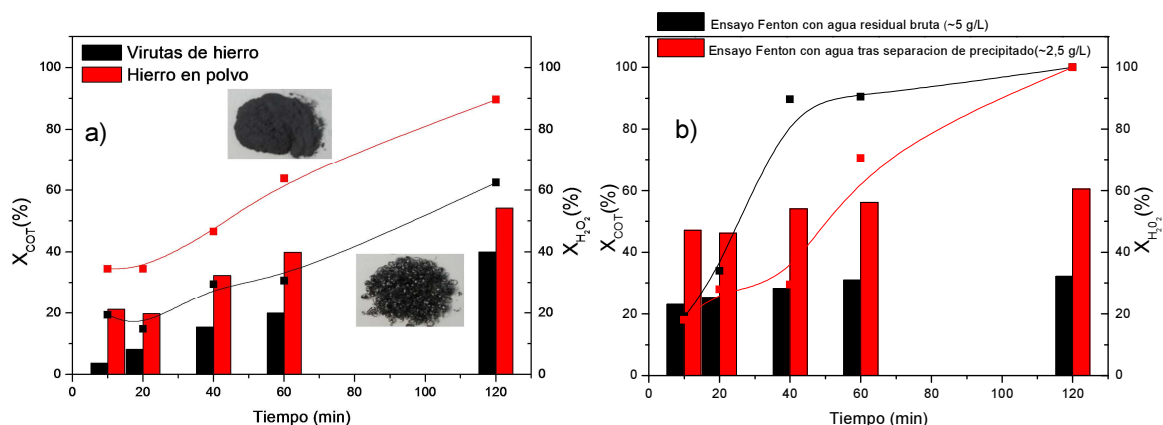


Figura 2. Evolución de la conversión de COT (columnas) y de H₂O₂ (líneas) frente al tiempo. [H₂O₂]₀=100% estequiométrica; Relación en peso de virutas metálicas de Fe:COT=24

Ensayos electroquímicos. Como en los ensayos Fenton, los ensayos electroquímicos se realizaron a un pH ácido de 3 produciéndose un precipitado que se separó antes de los ensayos. Posteriormente, tras 16 h de electrooxidación se alcanzó una concentración de COT de 14 mg/L, lo que suponía una reducción de COT de alrededor del 99 %. Dada la elevada concentración de cloruros detectada (4,1 g/L), la oxidación indirecta mediante la descarga de cloruros a cloro y posterior formación de hipoclorito no se puede descartar. Además, el pH de operación favorece la formación de ácido hipocloroso, la forma de cloro en agua con mayor poder oxidante. La intensidad media del proceso fue de 0,15 A, lo que implica un consumo eléctrico de 24kW·h/m³ (11 kW·h/kgCOT).

4. Conclusiones

El carbón Zorflex en tela resultó el adsorbente más efectivo con reducciones de COT y aromáticos del 57% y 95%, respectivamente. Respecto al uso de membranas de osmosis inversa usadas y regeneradas con hipoclorito de sodio se observó una disminución de eficacia en comparación a membranas nuevas, pero con reducciones de COT y conductividad del 80% y 43%, respectivamente. Con los ensayos de oxidación Fenton usando virutas de hierro metálico se alcanzaron reducciones de hasta un 80% de COT en 2 h. con moderadas concentraciones de H₂O₂ y condiciones de presión y temperatura ambientales. Los ensayos electroquímicos con cátodos y ánodos de boro dopado con diamante (BDD) permitieron una reducción de COT de hasta el 99% tras 16 h., aunque en este proceso no se puede descartar la acción oxidante de los hipocloritos formados en la superficie del ánodo por la presencia de cloruros en el agua.

5. Bibliografía

- [1] Sui, Q., Huang J., Deng, S., Chen, W. & Yu, G. (2011). Seasonal variation in the occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products in different biological wastewater treatment processes. *Environ. Sci. Technol.* 45, 3341-3348.
- [2] Fent, K., Weston, A.A. & Caminada, D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquat. Toxicol.* 76, 122-159.
- [3] Klavarioti, M., Mantzavinos, D. & Kassinos, D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ. Int.* 35, 402-417.