

Nuevo tratamiento más eficaz y económico para la depuración de aguas residuales del sector farmacéutico

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

Departamento de Tecnología Química y Energética, Tecnología Química y Ambiental, Tecnología Mecánica y Química Analítica (ESCET), Universidad Rey Juan Carlos. Tulipán s/n, 28933 Móstoles, Madrid (ESPAÑA)

Resumen

Un equipo de investigadores del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos ha realizado un estudio técnico y económico del tratamiento de un agua residual farmacéutica mediante un proceso combinado de oxidación avanzada tipo Fenton y tratamiento biológico. Actualmente, la planta farmacéutica emplea la tecnología de oxidación Fenton como tratamiento único. Dicho tratamiento resulta muy efectivo, pero conlleva un elevado consumo del oxidante empleado (peróxido de hidrógeno) y, además, opera a 120 °C. En el proceso combinado se ha estudiado la oxidación Fenton como pretratamiento a un tratamiento biológico, disminuyendo el aporte de oxidante (un 65% menos) y reduciendo la temperatura a 70 °C. En estas condiciones se consigue aumentar la biodegradabilidad del agua residual, y alcanzar una elevada reducción de la DQO tras el tratamiento biológico posterior, con valores incluso superiores a los obtenidos por el proceso Fenton como tratamiento único. Asimismo, el empleo del proceso combinado Fenton/biológico permite reducir el coste por metro cubico de agua tratada un 36% respecto al proceso Fenton único actualmente usado en la planta farmacéutica.

Abstract

Researchers from the Chemical and Environmental Engineering Group at the Rey Juan Carlos University, has carried out a techno-economical study of a wastewater from a pharmaceutical plant by coupling of Fenton oxidation and biological processes. Currently, the pharmaceutical plant uses an intensive Fenton oxidation process for the treatment of the wastewater. This treatment is very effective but requires a high consumption of hydrogen peroxide and an operation temperature of 120 °C. In the coupling process, the oxidation treatment has been proposed as pre-treatment using lower amount of oxidant (66% less) and operation temperature (70 °C). Under these conditions, the biodegradability of the wastewater was enhanced and the following biological treatment allows achieving an overall COD reduction even higher than that obtained by the intensive Fenton process as unique treatment. Likewise, the coupling process would be able to reduce the treatment cost per cubic meter of water up to 36% with respect to the intensive Fenton process, currently used in the pharmaceutical plant.

Introducción

Los procesos biológicos son el tipo tratamiento más económico para la depuración de aguas residuales. Sin embargo, ciertas aguas residuales, especialmente las generadas por diferentes sectores industriales, contienen sustancias tóxicas, no biodegradables o simplemente inhibitorias para la acción de los microorganismos.

En el caso particular de las aguas procedentes de sector farmacéutico de plantas de síntesis química, nos encontramos con efluentes de un elevado contenido en disolventes, que normalmente son recuperados previo al tratamiento, y una baja biodegradabilidad debido a los distintos compuestos orgánicos empleados en la formulación de los productos (Gadipelly y col., 2014).

Los procesos de oxidación avanzada tipo Fenton son un tratamiento muy efectivo para la oxidación de una gran variedad de contaminantes orgánicos no susceptibles al tratamiento biológico, pudiendo alcanzar su oxidación total hasta dióxido de carbono y agua dependiendo de las condiciones de operación (Tekin y col., 2006; Su y col., 2016; Pérez y col., 2017). Sin embargo, el incremento de su eficacia va asociado a un mayor consumo de oxidante (peróxido de hidrógeno) y a una temperatura de operación más elevada, la cual es en ocasiones no auto-sostenible por la exotermicidad del proceso de oxidación.

Ambos factores son críticos en la economía del tratamiento (Wang y col., 2016). Sin embargo, los procesos de oxidación Fenton pueden utilizarse también como pretratamiento para producir una oxidación parcial a compuestos más biodegradables que puedan ser degradados en un tratamiento biológico final de afino mucho más económico (Trapido y col., 2017).

Con esta idea, investigadores de la Red Madrileña de tratamiento de aguas residuales (REMTAVARES) han realizado un estudio de viabilidad técnica y económica de un proceso combinado de oxidación Fenton y tratamiento biológico para el tratamiento de un efluente residual de una planta farmacéutica de síntesis química, la cual tiene actualmente implantado para su tratamiento el proceso Fenton como único tratamiento (Martínez y col., 2017).

Resultados y Discusión

La caracterización del agua residual farmacéutica recibida tras una etapa previa de recuperación de disolventes se muestra en la Tabla 1. La carga del agua residual en términos de DQO y COT es moderada, con valores de 7010 mg O₂/L y 1440 mg/L, respectivamente. La concentración de DQO es superior al límite máximo de vertido de 1750 mg O₂/L.

Por otra parte, la concentración de nitrógeno total (NT) es de 206 mg/L, ligeramente superior al límite de vertido (125 mg/L). El contenido de nitrógeno se debe principalmente a compuestos nitrogenados orgánicos, ya que las concentraciones de nitratos (1,1 mg/L) y de nitritos y nitrógeno amoniacal (niveles inferiores a 0,01 mg/L en ambos casos) son bajas. Los ensayos respirométricos realizados al agua residual muestran una baja biodegradabilidad (17%) y valores de toxicidad e inhibición relevantes del 11% y 30%, respectivamente.

Tabla 1. Caracterización inicial del agua residual farmacéutica.

Parámetros	Valor límite ^(a)	Inicial	Proceso Fenton	Proceso Combinado Fenton	Proceso Combinado Biológico
pH	6,0 - 10,0	5,52 ± 0,05	8±1	6,50 ± 0,30	8,00 ± 0,10
Demanda química de oxígeno (DQO), mg/L	1750	7010 ± 127	1050 ± 100	3550 ± 98	223 ± 52
Nitrógeno total (NT), mg N/L	125	207 ± 13		202 ± 15	140 ± 15
Fe, mg/L	10	< 0,1	3 ± 0,5	2,5 ± 0,2	< 10
Cu, mg/L	3	< 0,1	1 ± 0,5	0,5 ± 0,1	< 3
RESULTADOS DE TEST RESPIROMÉTRICOS					
Biodegradabilidad (%)		17 ± 4		97 ± 3	
Toxicidad (%)		11 ± 2		2 ± 1	
Inhibición (%)		30 ± 5		NS	

(a) Límites legales Decreto 57/2005 (Comunidad de Madrid); NS: No significativo; valores medios y desviación estándar resultantes de 3 medidas.

La Figura 1 muestra una representación esquemática del proceso implementado actualmente en la industria farmacéutica (Fenton) y el proceso combinado de oxidación Fenton y tratamiento biológico.

El proceso Fenton instalado en la planta farmacéutica consiste en una etapa inicial de acidificación, el reactor de oxidación y dos etapas finales de neutralización y decantación para la precipitación y separación de las sales metálicas de hierro y cobre empleadas como catalizador.

El reactor opera presurizado a 1,5 atm, 120°C, pH 3 y un tiempo de residencia de 60 minutos. Como resultado de la decantación se genera un fango metálico que es espesado, secado y retirado por un gestor autorizado.

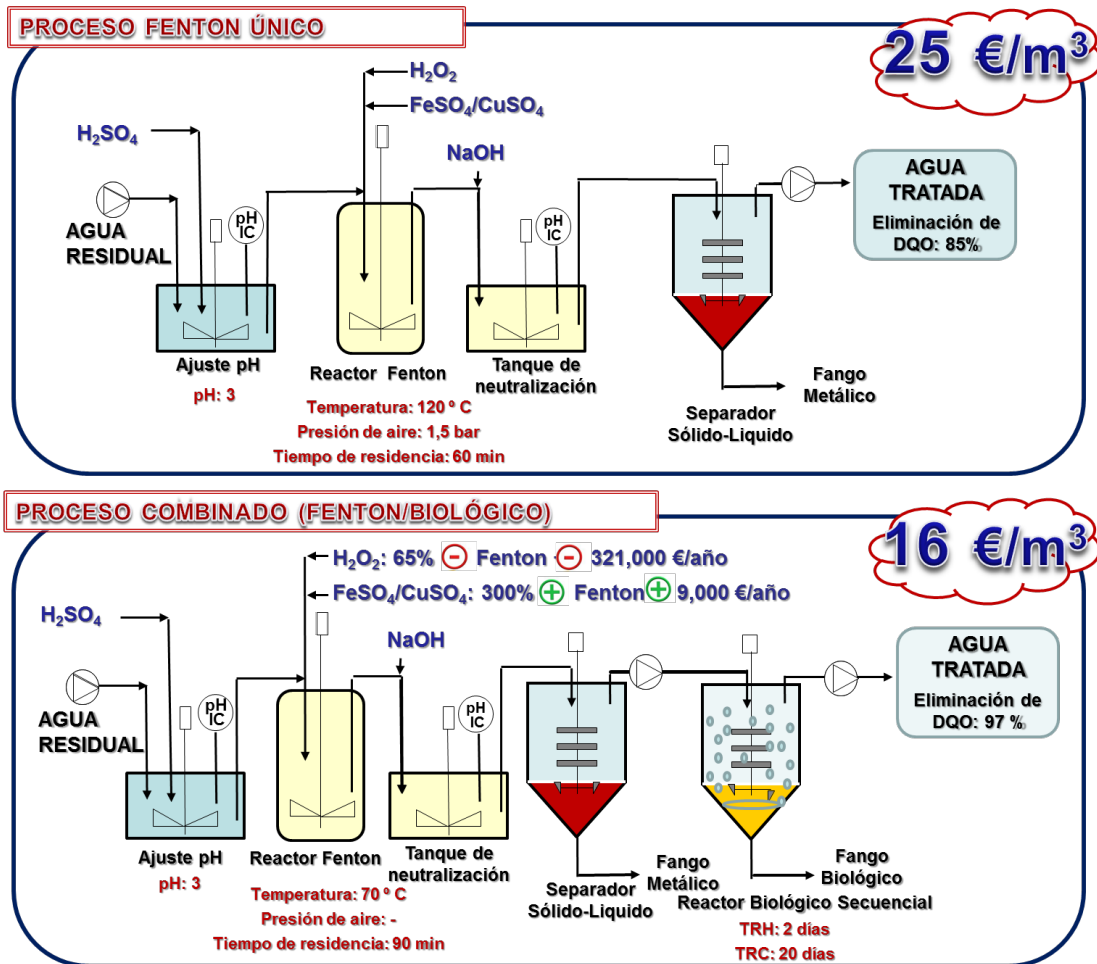


Figura 1. Representación esquemática del proceso llevado a cabo en la planta (Fenton) y el proceso combinado propuesto (Fenton/biológico).

En el proceso combinado se incluye además de las etapas del tratamiento Fenton mencionadas, un biorreactor de funcionamiento secuencial tipo SBR que permite el tratamiento y separación del fango mediante ciclos de llenado, reacción, decantación, vaciado y re-suspensión del fango.

El reactor de oxidación Fenton en el proceso combinado opera a una temperatura de 70°C. El aporte de oxidante (peróxido de hidrógeno) se reduce un 65% y el de catalizador (sulfatos de hierro y cobre) se incrementa un 300%. El tiempo de residencia del reactor Fenton se alarga a 90 minutos.

Tras las etapas de neutralización y decantación, el efluente resultante se lleva al reactor biológico secuencial (SBR) que opera con un tiempo de residencia hidráulico (TRH) de 2 días y un tiempo de residencia celular (TRC) de 20 días. El tratamiento Fenton del proceso único en las condiciones de operación de la planta alcanza una reducción de DQO de aproximadamente un 85%.

En el proceso combinado, el tratamiento Fenton logra una menor reducción de DQO (49%) pero sí un incremento significativo de la biodegradabilidad del efluente (97%), que posibilita el tratamiento biológico posterior.

Tras el tratamiento biológico se alcanza una reducción final de DQO del 97% con niveles de concentración de DQO de vertido inferiores a los legislados. El NT experimentó una reducción del 32% en el proceso combinado, fruto de la eliminación producida en el tratamiento biológico alcanzando una concentración en el efluente de 140 ± 15 mg/L, ligeramente superior al valor legislado (125 mg/L), pero con margen de mejora en el tratamiento biológico para incrementar su capacidad de desnitrificación.

La concentración de hierro y cobre, metales empleados como catalizador en el proceso Fenton, fueron inferiores a los valores legislados de vertido tras las correspondientes etapas de neutralización y decantación. Los dos procesos mencionados fueron simulados mediante el programa SuperPro Designer v9.5 de Intelligent Technologies.

Asimismo, se realizó el análisis económico de ambos procesos, estimándose los costes de inversión de capital y los costes anuales de operación (Tabla 2). El análisis se realizó considerando una capacidad de tratamiento de $312 \text{ m}^3/\text{día}$ durante 322 días/año. Los costes directos de inversión del proceso combinado (1.156.000 €) son más del doble que los del proceso Fenton (457.000 €), como consecuencia de la incorporación del biorreactor y de un tanque pulmón de regulación de caudal previo a dicho biorreactor (ambos representan un 46% de los costes directos totales del proceso combinado).

Sin embargo, los costes anuales de operación del proceso combinado disminuyen muy considerablemente respecto a los del proceso Fenton (269.000 €/año vs. 542.000 €/año). Esto se debe principalmente al menor consumo de peróxido de hidrógeno y a la disminución de la temperatura de operación del proceso Fenton en el proceso combinado.

La mayor producción de fangos (metálico y biológico) del proceso combinado, y en consecuencia de los costes de gestión asociados, no suponen una contribución importante a los costes de operación (aprox. un 10 %), y los costes de operación del tratamiento biológico apenas alcanzan un 11% de dichos costes. Por tanto, la reducción de un 65% del consumo de peróxido de hidrógeno en el tratamiento Fenton del proceso combinado respecto al proceso Fenton como tratamiento único de la planta farmacéutica, resulta crítico en la economía del proceso.

El ahorro en el consumo de peróxido permite compensar el aumento de los costes de gestión de los fangos y de los costes de operación del tratamiento biológico. De este modo, considerando también los costes de amortización del capital invertido, el coste de tratamiento del agua residual farmacéutica puede reducirse de los 25 €/m³ para el proceso Fenton como tratamiento único, a los 16 €/m³ en el proceso combinado.

Tabla 2. Costes de inversión y operación del proceso Fenton y el proceso combinado Fenton + biológico

Costes	Proceso Fenton	Proceso combinado		
		Fenton	Biológico	Global
Costes de inversión de capital, €	457.000	629.000	527.000	1.156.000
Costes de amortización de capital ^(a) , €/año	42.000	59.000	50.000	109.000
Costes de operación anuales, €/año	542.000	239.000	30.000	269.000
Coste por metro cúbico de agua, €/m	25	16		

^(a) Considera un plazo de amortización de 20 años y un interés fijo anual del 7%.

Conclusiones

Actualmente, el empleo de un proceso de oxidación Fenton resulta muy efectivo para el tratamiento de un agua residual de una planta farmacéutica de síntesis química, operando a una ligera sobrepresión, 120°C y elevadas concentraciones de peróxido de hidrógeno como oxidante.

La aplicación del proceso de oxidación Fenton como pretratamiento, empleando una temperatura menor de 70°C y un 65% menos de peróxido de hidrógeno, permite obtener un efluente biodegradable susceptible de un tratamiento biológico posterior.

El proceso combinado Fenton/biológico alcanza reducciones de DQO de un 97%. Asimismo, el proceso combinado conduce a costes menores de operación debido al menor consumo de peróxido de hidrógeno, el cual resulta crítico en la economía del proceso y permite reducir el coste de tratamiento del agua residual farmacéutica en un 36% respecto al coste actual del proceso Fenton como tratamiento único de la planta farmacéutica.

Referencias

- C. Gadipelly, A. Pérez-González, G.D. Yadav, I. Ortiz, R. Ibáñez, V.K. Rathod, K.V. Marathe, Pharmaceutical industry wastewater: Review of the technologies for water treatment and reuse. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 11571-11592.
- F. Martínez, R. Molina, I. Rodríguez, M.I. Pariente, Y. Segura, J.A. Melero, Techno-economical assessment of coupling Fenton/biological processes for the treatment of a pharmaceutical wastewater. *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 485-494.
- J.F. Pérez, J. Llanos, C. Sáez, C. López, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, Treatment of real effluents from the pharmaceutical industry: A comparison between Fenton oxidation and conductive-diamond electro-oxidation, *J. Environ. Manage.* 195 (2017) 216-223.
- M.S. Peters, K.D. Timmerhaus, R.E. West, *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. Fifth edition (2003) McGraw-Hill. NY.
- H. Tekin, O. Bilkay, S.S. Ataberk, T.H. Balta, I.H. Ceribasi, F.D. Sanin, F.B. Dilek, U. Yetis, Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater, *J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 258–265.
- M. Trapido, T. Tenno, A. Goi, N. Dulova, E. Kattel, D. Klauson, K. Klein, T. Tenno, M. Viisimaa, Bio-recalcitrant pollutants removal from wastewater with combination of the Fenton treatment and biological oxidation, *J. Wat. Process Eng.* 16 (2017) 277–282.
- N. Wang, T. Zheng, G. Zhang, P. Wang, A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 762–787.
- X. Xu, Y. Cheng, T. Zhang, F. Ji, X. Xu, Treatment of pharmaceutical wastewater using interior microelectrolysis/Fenton oxidation-coagulation and biological degradation, *Chemosphere* 152 (2016) 23-30.