

Eliminación de contaminantes emergentes mediante la combinación de sistemas de membranas (nanofiltración) y procesos avanzados de oxidación mediante radiación solar

Sara Miralles-Cuevas^{1,3}, Isabel Oller^{1,3}, José Antonio Sánchez^{2,3}, Sixto Malato^{1,3}

¹Plataforma Solar de Almería (PSA). Ctra de Senés km 4, 04200 Tabernas (Almería).

²Univ. de Almería. Ctra del Sacramento S/N, 4120 La Cañada de San Urbano (Almería)

³CIESOL, Centro mixto Univ. de Almería-CIEMAT, 04120, Almería.

sixto.malato@psa.es

Resumen

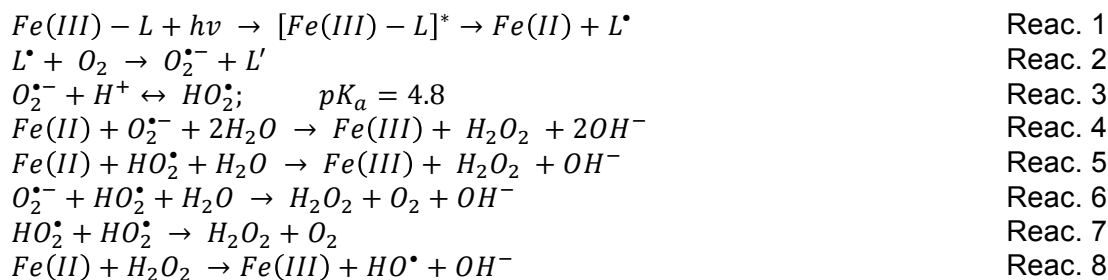
Utilizando la energía solar, optimizando el pH y las cantidades de oxidante/catalizador, procesos como el foto-Fenton podrían llegar a ser competitivos con el ozono como tratamiento en depuradoras municipales (EDAR) para la eliminación de microcontaminantes. En el tratamiento de micro-contaminantes (baja carga orgánica) se puede modificar el foto-Fenton convencional evitando el pH ácido y reduciendo sustancialmente la cantidad requerida de reactivos y catalizador. Además al combinarlo con membranas, permite tratar un volumen menor (concentrado). En este trabajo se presentan resultados obtenidos mediante nanofiltración aplicada a efluentes real de EDAR enriquecidos con contaminantes modelo. El concentrado del proceso de membrana se trató mediante diferentes procesos de oxidación: (i) foto-Fenton solar a pH 5, (ii) foto-Fenton solar con complejos de hierro (EDDS y Citrato) de hierro a pH7 y (iii) ozonización. Los resultados se han evaluado mediante HPLC/UV.

Abstract

Using solar irradiation, optimizing pH, catalysts and oxidants, processes such as photo-Fenton could be competitive with other commercial processes as ozone for tertiary treatment in municipal waste water treatment plants (MWTPs) for micro contaminants removal. For micro contaminants treatment (low organic load) photo-Fenton could be modified avoiding acidic pH and reducing substantially needed catalyst and chemicals. Besides, combining it with membrane technologies permits the treatment of lower flows (concentrates). This work present results obtained when applying nanofiltration to real effluents from MWTPs spiked with model contaminants. Membranes rejection was treated by different oxidation processes: (i) solar photo-Fenton at pH = 5, (ii) solar photo-Fenton at pH = 7 using Fe-complexes (EDDS and citrate) and (iii) ozonation. Results were evaluated by conventional HPLC/UV.

1. Introducción

Recientemente, se ha convertido en un problema el tratamiento de micro contaminantes (MCC) encontrados en aguas naturales, cuya principal fuente son las EDAR municipales que no son capaces de eliminarlos mediante biotratamiento (tratamiento secundario). Los tratamientos de oxidación avanzada (AOPs) podrían solucionar este problema, y entre ellos foto-Fenton es una buena opción (Rivera-Utrilla et al., 2013). Sin embargo, los costes de operación suelen ser altos y por tanto deben optimizarse. Uno de los principales costes son los reactivos, peróxido de hidrógeno y ajuste de pH (ajuste a pH 2.8 para el tratamiento, y neutralización posterior para vertido). Por tanto, hay un interés creciente en trabajar a pH neutro y con bajas dosis de hierro y peróxido de hidrógeno (Klamerth et al., 2013). La bajada de eficiencia de foto-Fenton a pH neutro se puede resolver complejando el hierro con policarboxilatos y aminocarboxilatos, que además tienen absortividades elevadas en UVA y visible (Pignatello et al., 2006). La presencia de estos complejos produce radicales hidroxilo mediante mecanismos diferentes al Fenton y foto-Fenton. Por ejemplo, se conoce que complejos con Fe(III) puede generar Fe(II) y ligandos libres (Reac. 1). El ligando libre puede reaccionar con oxígeno para formar radicales superóxido (Reac. 2) que a su vez provocan otras reacciones (Reac. 3-8).



Por otro lado, otras tecnologías se han demostrado como efectivas para eliminar MCC, como las tecnologías de membrana combinadas con AOPs (Pérez-Gonzalez et al., 2012). Las membranas (fundamentalmente nanofiltración, NF) son muy eficientes, pero los MCC del concentrado a menudo se descargan sin tratamiento o se recircula en la EDAR. Este concentrado debe tratarse para reducir el impacto ambiental de la reutilización de efluentes. El principal objetivo de este trabajo es comparar el tratamiento de efluente de EDAR mediante foto-Fenton solar, combinado o no con NF y comparado con ozonización, el tratamiento más habitual usado como terciario.

2. Materiales y Métodos

Se utilizaron cinco MCC para enriquecer los efluentes: carbamacepina, flumequina, ibuprofeno, ofloxacina, sulfametoxazol. Como complejantes de Fe, ácido cítrico y sal trisódica del ácido (S,S)-Etilendiamino-N,N'-disuccinico (EDDS). Agua natural de la PSA (pH 7.0-7.5, COD <2 mg L⁻¹, conductividad 1.9 mS cm⁻¹) y efluentes de la salida del secundario de la EDAR de El Ejido (Almería) filtrados (5 µm): pH 7.4-7.8, COD 10-30 mg/L, conductividad 2-2.5 mS cm⁻¹. Los MCC se siguieron mediante UPLC/UV y cuando fue necesario mediante previa extracción en fase sólida con cartuchos (Oasis HLB) de 6 cm³ usando protocolos ya descritos (Miralles-Cuevas et al., 2014) y con límites de cuantificación de 0.2–0.4 µg L⁻¹. El carbono orgánico disuelto e inorgánico (COD y TIC) se midió mediante un analizador Shimadzu TOC-VCSN.

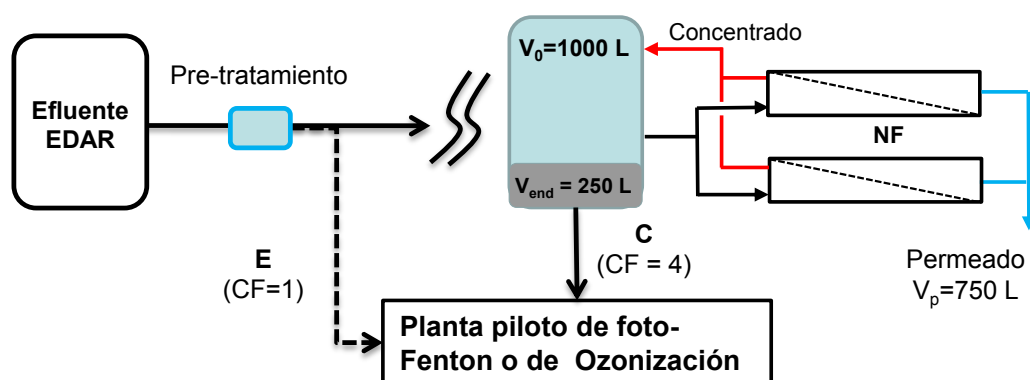


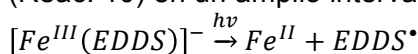
Figura 2. Combinación NF/foto-Fenton o NF/Ozonización.

La planta piloto de NF (2 membranas FILMTEC NF90-2540, 5.2 m²) se ha descrito con anterioridad (Miralles-Cuevas et al., 2014). Los experimentos de foto-Fenton se realizaron en una planta piloto basada en captadores parabólicos compuestos (CPCs) de 3 m² y 35 L. El ozonizador (Anseros PAP pilot plant) consiste en un tanque de reacción de 10 L y una producción máxima de 8.82 g O₃ h⁻¹. Tanto foto-Fenton como ozonización se aplicó al efluente conteniendo MCC (E en Figura 1), o al concentrado de NF (C, Figura 1). C₀ de cada MCC fue 15 µg L⁻¹ (ΣC₀=75 µg L⁻¹), resultando alrededor de 60 µg L⁻¹ de cada uno en C (CF = 4) siendo la retención en NF de 96-100%.

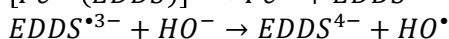
El volumen tratado fue de 1000 L (V_0), reducidos hasta 250 L (V_{end} , $CF=4$) y un permeado de 750 L (V_P). Para agua natural se alcanzó $CF=10$. H_2O_2 , $Fe:EDDS$, $Fe:citrato$ y ozono se dosificaron como se describe en (Miralles-Cuevas et al., 2013).

3. Resultados y Discusión

Las etapas de tratamiento de foto-Fenton se aprecian en Figura 2. A $t = -20$ min, se añadió H_2O_2 y Fenton transcurrió hasta $t = 0$ min. El descenso en la concentración de MCC fue acusado durante Fenton pero cuando todo el $Fe(II)$ se convierte en $Fe(III)$ la reacción se detiene hasta la iluminación ($t=0$) Esto muestra que al combinar NF/foto-Fenton se pueden degradar hasta 10 veces mayor concentración de MCC con la misma dosis de H_2O_2 y el mismo tiempo, siendo a $CF=10$ el volumen a tratar 10 veces inferior que a $CF=1$. Pero el tiempo de tratamiento a $pH=5-6$ es alto (unos 90 min) comparado con pH alrededor de 3 (Klamerth et al., 2013). Por tanto, el uso de complejos para estabilizar el Fe a diferentes pH s y mantenerlo fotoactivo merece ser estudiado y demostrándose que EDDS es un buen candidato para ello (Huang et al., 2013) porque su fotodegradación (Reac. 9) produce radicales hidroxilo adicionales (Reac. 10) en un amplio intervalo de pH .



Reac. 9



Reac. 10

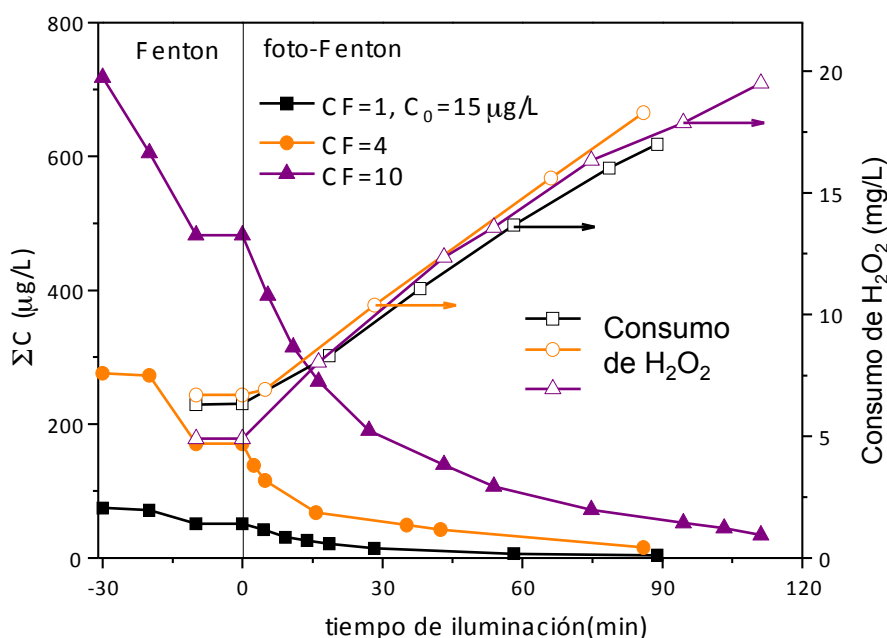


Figura 2. Tratamiento de foto-Fenton de los cinco compuestos ($15 \mu g L^{-1}$ de cada uno) en agua natural a $CF=1$ y NF/foto-Fenton a $CF=4$ y 10 . 0.1 mM Fe (II) , H_2O_2 25 mg L^{-1} y $pH=5-6$.

El ratio $Fe/EDDS$ fue 1:2 (Klamerth et al., 2013) con 0.1 mM Fe y $25 \text{ mg L}^{-1} H_2O_2$. 95% de degradación de los MCC en CF 1, 4 y 10 se alcanzó en 14.1, 9.6 y 18.7 minutos y con un consumo de H_2O_2 de 24.9, 25.0 y 24.9 mg L^{-1} , respectivamente. La ozonización se aplicó al mismo efluente (pH 8-8.5) y se alcanzó la eliminación superior a 95% en todos los casos. La Tabla 1 muestra la comparación de los tres tratamientos.

Tabla 1. Parámetros fundamentales de tratamiento de MCC ($15 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada uno) en agua natural para alcanzar 95% de degradación con diferentes procesos.

Tratamiento	Parámetros	CF=1	CF=4	CF=10
Foto-Fenton	H_2O_2 consumida (g m^{-3})	17.0	4.4	1.9
	t (min)	90	120	110
Foto-Fenton con EDDS	H_2O_2 consumida (g m^{-3})	24.9	6.2	2.5
	t (min)	14	10	19
Ozonización	O_3 consumido (g m^{-3})	4.7	1.9	1.5
	t (min)	14	16	25

Teniendo en cuenta estos resultados se decidió realizar experimentos similares pero comparando con otro complejo y con agua de EDAR enriquecida con los cinco MCC también a $15 \mu\text{g L}^{-1}$. El tratamiento con NF se restringió a CF=4 ya que CF=10 era excesivo tratando agua de efluente de secundario de EDAR al concentrarse en exceso el COD y el contenido inorgánico, dañando la membrana y a su vez ralentizando el proceso de foto-Fenton (datos no mostrados), de manera que la ventaja de trabajar a elevada concentración de MCC no compensaba estos efectos antagónicos. El permeado se evaluó y contenía menos del 1.5% de MCC, listo para reutilización. El tratamiento de efluente de EDAR (CF=1) se comparó con el concentrado de NF (CF=4). Los resultados (Tabla 2) muestran que los consumos de H_2O_2 fueron muy parecidos para ambos complejos y ambas concentraciones, pero el tiempo de tratamiento muy inferior para Fe:EDDS. Un parámetro importante son los aniones y cationes divalentes (Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} ...) que también se concentraron >80% mediante NF y que pueden competir con los complejantes de Fe(III). En el caso de CF=4 con Fe:EDDS la degradación de MCC fue suficientemente rápida (algunos minutos) para ser considerada como un proceso alternativo al foto-Fenton convencional a pH 3.

Tabla 2. Parámetros fundamentales de tratamiento de MCC ($15 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada uno) en efluente de EDAR para alcanzar 95% de degradación con diferentes procesos con 0.1 mM Fe.

Tratamiento	CF	DOC_0 (mg L^{-1})	H_2O_2 (mg L^{-1})	t (min)
Foto-Fenton citrato Fe:citrato = 1:4	1	67	68	50.3
	4	122	68	46.9
Foto-Fenton con EDDS Fe:EDDS = 1:2	1	64	72	4.9
	4	105	51	8.5
Foto-Fenton pH=5-6	1	19	23	17.8
	4	61	44	151

4. Conclusiones

Los AOPs aplicados a concentrado de NF se han demostrado como más eficientes que aplicados directamente a efluentes de EDAR ya que se reduce mucho el volumen a tratar y se aumenta la velocidad de tratamiento al aumentar C_0 , y además se utilizan los oxidantes (H_2O_2 o O_3) con más eficiencia. Se ha demostrado que la utilización de agentes complejantes adecuados para Fe(III) puede permitir aumentar la velocidad de reacción y poder trabajar a pH próximos a la neutralidad.

5. Bibliografía

- 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. *Env. Sci. Technol.* 47, 1952-1959.
- Klamerth, N., Malato, S., Agüera, A. & Fernández-Alba, A. (2013). Photo-Fenton and modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: A comparison. *Wat. Res.*, 47, 833-840.
- Miralles-Cuevas, S., Audino, F., Oller, I., Sánchez-Moreno, R., Sánchez Pérez, J.A., Malato, S. (2013). Pharmaceuticals removal from natural water by nanofiltration combined with advanced tertiary treatments (solar photo-Fenton, photo-Fenton-like Fe (III)-EDDS complex and ozonation). *Sep. Pur. Technol.* 122, 515-522.
- Miralles-Cuevas, S., Oller, I., Ruiz Aguirre, A., Sánchez Pérez, J.A. & Malato Rodríguez, S. Removal of pharmaceuticals at microg L⁻¹ by combined nanofiltration and mild solar photo-Fenton. *Chem. Eng. J.* 239, 68-74.
- Pérez-Gonzalez, A., Urtiaga, A.M., Ibáñez, R. & Ortiz, I. (2012). State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates. *Wat. Res.* 46, 267-283.
- Pignatello, J.J., Oliveros, E. & MacKay, A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 36, 1-84.
- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M. A., Prados-Joya, G. & Ocampo-Pérez R. (2013) Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere* 93 ,1268–1287.