

Fotocatálisis solar de efluentes de EDAR: desinfección y reutilización

Autores: M.I. Polo-López^{1(*)}, M. Jiménez-Totoniztle¹, M. Castro-Alfárez¹, I. Oller¹, M.I. Maldonado Rubio¹, S. Malato Rodríguez¹ y P. Fernández-Ibáñez¹

Grupo red META. Plataforma Solar de Almería (CIEMAT)

¹Plataforma Solar de Almería-CIEMAT Ctra. de Senés Km.4, 04200 Tabernas, Almería.

(*)- inmaculada.polo@psa.es

Resumen

La recuperación del agua de salida de EDAR para ser re-utilizada en determinadas actividades se plantea actualmente como una forma de reducción del estrés hídrico provocado por el aumento de la demanda, escasez y pérdida de recursos de agua dulce debido a la contaminación y/o salinización de los mismos, lo que permitirá una mejora en el medio ambiente, la salud y la calidad de vida. Entre los diferentes procesos que se pueden utilizar para tratar aguas residuales urbanas destacan los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO), que han demostrado tener una elevada capacidad de reducción de carga contaminante, tanto química como microbiológica. El objetivo de este trabajo es evaluar la eficiencia de diferentes PAO que se utilizan radiación solar natural como fuente de fotones para lograr la desinfección de efluentes reales de una EDAR. Los tratamientos presentados son fotocátalisis solar heterogénea con TiO₂, fotocátalisis solar homogénea con foto-Fenton y el uso de bajas concentraciones de H₂O₂ con radiación solar natural. Los resultados experimentales de inactivación de *Escherichia coli* y *Fusarium* spp muestran una significativa reducción hasta alcanzar los límites de contaminación establecidos por las normativas de reuso de agua residual. Otros patógenos presentes en efluentes de EDAR como las esporas de clostridios sulfito reductores (SRC) presentan una mayor resistencia a dichos tratamientos.

Abstract

The wastewater is currently a promising solution to reduce the hydric stress generated by the increased requirements, scarcity and salinization of the fresh water resources. The application of reuse will be enhanced the environmental, health and life quality. Among the processes used for water disinfection, the Advanced Oxidation Processes are a good option to treat wastewater effluents. The success of AOPs has been widely demonstrated to reduce high loads of pollutant, both chemical organic compounds and microorganisms. The main objective of this work is to investigate the efficiency of several AOPs driven by natural sunlight to remove pathogens from natural wastewater effluents. Heterogeneous photocatalysis with TiO₂, homogenous photo-Fenton and the use of low amounts of H₂O₂ for water disinfection are investigated. Inactivation results of *Escherichia coli* and *Fusarium* spp. by these solar processes showed a significant microorganisms reduction achieving levels below the permitted by regulations and guidelines of wastewater reuse. On the other hand, other pathogens naturally occurring in wastewater effluent like spores of sulphite-reducing clostridia (SRC) have shown a higher resistance to such solar treatments.

Palabras clave

Efluente de EDAR, fotocátalisis, lechuga, radiación solar, reuso de agua en agricultura.

1. Introducción.

La recuperación del agua de salida de EDAR promete ser una vía para aliviar ciertos problemas de escasez de agua a través del tratamiento, regeneración y reutilización. Los niveles de contaminación tanto química como microbiológica de un efluente de EDAR no son aptos para actividades específicas tales como el riego en agricultura, usos domésticos e industriales, por ello es imprescindible la incorporación de un tratamiento terciario que permita alcanzar dichos niveles. A nivel nacional la reutilización del agua residual tratada se regula a través del Real Decreto de Reutilización 1620/2007 (RD 1620/2007). Este RD tiene por objetivo establecer el régimen jurídico para la reutilización de aguas depuradas. Los límites establecidos para los diferentes parámetros microbiológicos descritos en el RD español son: nemátodos intestinales < 1 huevo/10 L, *E. coli* <10000-0 CFU/mL, siendo más

restrictivo en el caso de uso urbano y agrícola, *Legionella* spp <1000-100 CFU/mL, *T.saginata/T.solium* (huevos/L) para uso agrícola <1 huevos/L, Enterovirus, *Cryptosporidium* spp. y *Giardia* spp. (RD 1620/2007).

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) han demostrado una elevada capacidad de reducción de carga contaminante tanto química como microbiológica de diferentes fuentes de agua (Malato y cols., 2009). Estos procesos se caracterizan por generar especies altamente oxidantes, principalmente el radical hidroxilo (OH[•]) cuya baja especificidad y elevado potencial redox favorece que pueda reaccionar con casi cualquier compuesto orgánico, llegando incluso a la completa mineralización del mismo. Entre los PAO que emplean radiación solar natural como fuente de fotones destaca la fotocatalisis heterogénea con TiO₂ y fotocatalisis homogénea con foto-Fenton. Otros procesos solares que también son de alto interés en desinfección de agua por su elevada eficiencia demostrada y su relativo bajo coste se encuentra el tratamiento combinado de H₂O₂ y luz solar (Sichel y cols., 2009).

En esta contribución se presentan resultados experimentales de desinfección de agua residual de salida de EDAR con los tratamientos fotocatalíticos de TiO₂, foto-Fenton y H₂O₂ utilizando radiación solar natural como fuente de fotones. La eficiencia de inactivación de los tratamientos solares se ha investigado en diferentes tipos de microorganismos descritos en el RD 1620/2007 y otros alternativos que aparecen de forma natural en efluentes secundarios de EDAR. Todos los resultados experimentales se han realizado en planta piloto CPC en la Plataforma Solar de Almería (PSA).

2. Materiales y métodos.

El efluente de agua residual utilizado procede de la planta municipal de tratamiento de aguas residuales El Bobar, (Almería, España). Las principales características de este efluente son: pH 7, turbidez 10-20 NTU, conductividad 1600 µS/cm, Carbono Orgánico Disuelto (COD) 20-30 mg/L, concentración de *E. coli* ~ 10³ CFU/mL. *E. coli* se cuantificó mediante la técnica de recuento en placa utilizando agar Chromocult® (Merck KGaA, Darmstadt, Alemania), las colonias se incubaron 24 h a 44 °C. El límite de detección (LD) es 10 CFU/100mL. Las esporas de SRC se cuantifican mediante el cultivo de las muestras de agua en agar Sulphite Polymyxin Sulphadiazine (SPS, Cultimed, Panreac) a 44 °C en condiciones anaeróbicas durante 24 h. LD = 10 UFP/100 mL. Las esporas de *Fusarium* sp. se determinaron mediante técnica de recuento en placa con agar malta acidificado, las placas se incuban a 28 °C durante 48 h.

Los reactores CPC utilizados consisten en módulos de tubos CPC dispuestos sobre una plataforma de aluminio inclinada 37° sobre la horizontal. Se utilizaron o trataron distintos volúmenes de agua en cada reactor: 10 (Agulló-Barceló, 2012) y 60 L (Polo-López, 2010).

El semiconductor TiO₂ (Aeroxide P25, Evonik Corporation, Germany) se utilizó en suspensión tal y como se recibe del proveedor a una concentración de 100 mg/L (Polo-López, 2010). La concentración de H₂O₂ (30% W/v) (Riedel-de Haën, Germany) utilizada se encuentra en el rango de 5-50 mg/L. La concentración en las muestras de agua se determinó mediante colorimetría basada en la utilización de titanio(IV) oxisulfato (Riedel-de Haën, Alemania) (Agulló-Barceló, 2013). Las concentraciones de hierro utilizadas en el tratamiento foto-Fenton se encuentran en el rango de 5-10 mg/L. Como fuente de Fe²⁺ se utilizó sulfato de hierro heptahidrato (FeSO₄•7H₂O, PANREAC, Spain). Las medidas de concentración de hierro total se realizaron de acuerdo a la norma ISO 6332.

La radiación UVA solar se mide con un piranómetro de UVA global (300–400 nm, Modelo CUV4, Kipp & Zonen, Netherlands) inclinado 37°. El piranómetro registra los datos de radiación UVA incidente en W/m², que indica la cantidad de energía UVA solar incidente por unidad de superficie. Los resultados de inactivación se muestran en función de la energía acumulada por unidad de volumen recibida en el

reactor (Q_{UV} , kJ/L). Este parámetro se utiliza comúnmente para comparar resultados realizados bajo diferentes condiciones de radiación solar y distintos reactores solares (Polo-López, 2010).

3. Resultados y discusión.

La figura 1 representa la inactivación de *E. coli* (1a) y SRC (1b) con el tratamiento H_2O_2 /Solar (20 y 50 mg/L), TiO_2 (100 mg/L), Foto-Fenton (10 mg/L- Fe^{+2} : 20 mg/L- H_2O_2) a pH 3 y pH 8 y desinfección solar. Estos experimentos se realizaron en reactor CPC de 10 L. La figura 1c muestra la inactivación de esporas de *Fusarium sp* mediante los mismos tratamientos solares. Si se compara de manera global todos los procesos por microorganismo se observa que SRC fue el indicador con las tasas de inactivación más bajas en todos los tratamientos. Por el contrario, *E. coli* es el indicador que se inactiva más rápidamente. Con respecto a la eliminación de *E. coli*, el orden de eficiencia de inactivación en función de los tratamientos solares sería: foto-Fenton pH 3 > H_2O_2 (20 mg/L)/solar > TiO_2 /solar > desinfección solar. Por otro lado, para SRC este orden sería: foto-Fenton pH 3 > H_2O_2 (20 mg/L)/solar > TiO_2 /solar > desinfección solar. Y en el caso de esporas de *F. solani*, no se observan diferencias significativas en cuanto a la eficiencia de inactivación de los tres tratamientos evaluados, puesto que la velocidad de inactivación es similar (pendiente) y la energía (Q_{UV}) necesaria para alcanzar el límite de detección es muy similar en los tres casos estudiados.

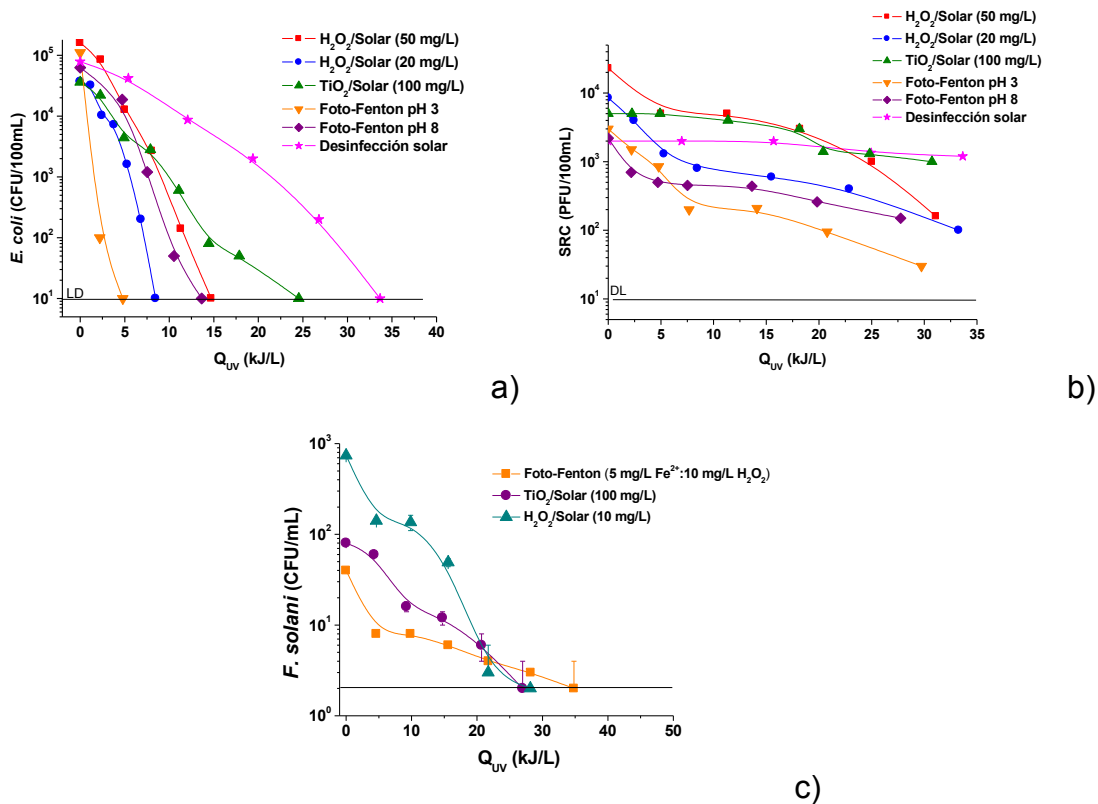


Figura 1. Eficiencia de los tratamientos H_2O_2 /Solar, TiO_2 , foto-Fenton y desinfección solar en reactor CPC de 10L para la inactivación de a) *E. coli* y b) SRC (Adaptado de Agulló-Barceló, 2013) en reactor CPC de 10 L y c) *Fusarium solani* en un reactor CPC de 60 L.

Un aspecto importante cuando se trabaja con agua residual urbana es la presencia de compuestos químicos orgánicos e inorgánicos que afectan a la eficiencia de los tratamientos. Aniones como sulfatos, nitratos y cloruros presentes en el agua pueden reaccionar con el hierro y el H_2O_2 así como otras especies reactivas del oxígeno formadas, reduciendo la capacidad del tratamiento para formar OH^\bullet . Además, los carbonatos/bicarbonatos presentes en el agua son un factor limitante del proceso fotocatalítico ya que pueden reaccionar con los OH^\bullet generados, lo que reduce la disponibilidad de radicales OH^\bullet (Fernández, 2009).

La materia orgánica disuelta tiene un efecto negativo sobre la eficiencia de la desinfección al competir con los microorganismos por los radicales OH[·] formados, ya que también son susceptibles de sufrir ataques oxidativos y degradación. En todos los experimentos realizados se determinó el COD. En el tratamiento H₂O₂/Solar el COD no se ve afectado en ningún momento. Es por ello que, aunque bajo determinadas condiciones es muy efectivo para la eliminación de patógenos en agua, el tratamiento foto-Fenton produce además una reducción del COD lo que finalmente supondría una ventaja a la hora de mejorar la calidad final del agua tratada.

4. Conclusiones.

De todos los tratamientos evaluados, el tratamiento solar de foto-Fenton (a bajas concentraciones de reactivos) puede ser considerado como una tecnología de tratamiento de aguas residuales alternativa para la eliminación tanto de materia orgánica (COD) como de patógenos.

Los resultados experimentales demuestran que *E. coli* es el microorganismo más susceptible a los tratamientos foto-oxidativos evaluados. Las esporas de clostridios sulfito reductores (SRC) han mostrado una elevada resistencia al ataque oxidativo generado en los tratamientos a las condiciones de reactivos utilizadas. Por tanto, sería necesaria más experimentación para obtener valores de inactivación más satisfactorios de estos tratamientos.

5. Agradecimientos.

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación por la financiación de este trabajo en el proyecto AQUASUN (CTM2011-29143-C03-03).

6. Bibliografía.

Agulló-Barceló, M., Polo-López, M.I., Lucena, F., Jofre, J. & Fernández-Ibáñez, P. (2013). Solar Advanced Oxidation Processes as disinfection tertiary treatments for real wastewater: Implications for water reclamation. *App. Cat. B: Environ.* 136–137, 341-350.

Fernández-Ibáñez, P., Sichel, C., Polo-López, M.I., de Cara-García, M. & Tello, J.C. (2009) Photocatalytic disinfection of natural well water contaminated by *Fusarium solani* using TiO₂ slurry in solar CPC photo-reactors. *Cat. Today.* 144, 62-68.

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. *Cat. Today.* 147, 1-59.

Polo-López, M.I., Fernández-Ibáñez, P., García-Fernández, I., Oller, I., Salgado-Tránsito, I. & Sichel, C. (2010). Resistance of *Fusarium* sp spores to solar TiO₂ photocatalysis: influence of spore type and water (scaling-up results). *J. Chem. Tech. & Biotech.* 85, 1038-1048.

Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas, BOE n° 294, 2007, <http://www.boe.es/boe/dias/2003/02/21/pdfs/A07228-07245.pdf> (13.11.12).

Sichel, C., Fernández-Ibáñez, P., de Cara M. & Tello, J. (2009). Lethal synergy of solar UV-radiation and H₂O₂ on wild *Fusarium solani* spores in distilled and natural well water. *Wat. Res.* 43, 1841-1850.