

ISBN: 978-84-938046-4-0

ELIMINACIÓN DE MICROCONTAMINANTES ORGÁNICOS MEDIANTE TRATAMIENTOS AVANZADOS PARA UN USO POTABLE INDIRECTO DE AGUAS REGENERADAS

Cristina FERNÁNDEZ RODRÍGUEZ¹, Cristina AFONSO OLIVARES², María Ariadna MARTÍN GONZÁLEZ^{1,3}, René Joel OJEDA GONZÁLEZ¹, Omayra DOMÍNGUEZ SANTANA¹, José Juan SANTANA RODRÍGUEZ², Pedro SUSIAL³, José Miguel DOÑA RODRÍGUEZ¹

¹ Grupo FEAM (Fotocatálisis y Espectroscopia Aplicada al Medioambiente). Departamento de Química, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 35017 Las Palmas de Gran Canaria, España, cfernandez@proyinves.ulpgc.es; ariadna.martin@ulpgc.es; odominguezsantana@gmail.com;

rene.ojeda101@alu.ulpgc.es; jdona@ulpgc.es

² Grupo de Análisis Químico Medioambiental Departamento de Química, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 35017 Las Palmas de Gran Canaria, España, cristina.afonso@ulpgc.es;

josejuan.santana@ulpgc.es

³ Grupo IQT (Ingeniería Química y Tecnología). Departamento de Ingeniería de Procesos, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 35017 Las Palmas de Gran Canaria, España, pedro.susial@ulpgc.es

RESUMEN

En este trabajo se ha evaluado la utilización de procesos avanzados en la obtención de agua regenerada para un uso potable indirecto. Se ha investigado la eficacia de procesos de oxidación avanzada (UV/H₂O₂) y (UV/TiO₂), así como de adsorción sobre carbón activado, en la eliminación de 23 fármacos presentes habitualmente en aguas tratadas por tratamientos convencionales en EDAR urbanas, en concentraciones del orden de ng/L. El tratamiento con UVC y H₂O₂ resultó ser más eficiente que la fotocatalisis con TiO₂, ya que elimina el 100% de los fármacos estudiados. La presencia de materia orgánica y bicarbonato en agua microfiltrada procedente de un tratamiento de lodos activados, limitan la aplicación de la fotocatalisis heterogénea debido al envenenamiento de la superficie del catalizador así como a una competencia de los componentes del agua y los contaminantes en las reacciones con las especies oxidantes generadas. La utilización de carbón activado también resultó un tratamiento eficaz en la eliminación de los fármacos estudiados. Los resultados muestran que el carbón comercial Darko KB-G presenta una capacidad de adsorción promedio del 71% de los fármacos, mientras que la del carbón sintetizado en el laboratorio a partir de hojas de palmera Phoenix Canariensis fue del 56%. **Palabras clave:** *Microcontaminantes, EDAR, UV/H₂O₂, UV/TiO₂, carbón activado.*

Palabras clave: *Microcontaminantes, EDAR, UV/H₂O₂, UV/TiO₂, carbón activado.*

ABSTRACT

In this work, the use of advanced processes to obtain water for indirect potable

reuse, have been evaluated. The effectiveness of two advanced oxidation techniques, UV/H₂O₂ and UV/TiO₂, as well as adsorption process on activated carbon to eliminate twenty three pharmaceuticals, normally presents at concentration in the order of ng/L after secondary treatment of urban wastewaters, has been investigated. The combination of UVC and H₂O₂ was found more efficient than TiO₂ photocatalysis, since it degraded all the studied compounds. On the contrary, the presence of dissolved organic material and bicarbonates in water obtained after microfiltration of water from activated sludge treatment limit the application of TiO₂ supported photocatalysis due to the poisoning of the TiO₂ surface as well as the scavenging of hydroxyl radicals photogenerated by others organic or inorganic compounds. This technology might be only applied after reverse osmosis of the effluent. The use of activated carbon was proved to be effective to adsorb most of pharmaceuticals studied. Commercial Darko KB-G and lab-made activated carbon obtained from *Phoenix Canariensis* palm frond mulch were compared and the results showed that commercial material present higher adsorption capacity than the lab-made material for the most of studied pharmaceuticals.

Key words: *Pharmaceuticals, SWTP, UV/H₂O₂, UV/TiO₂, activated carbon.*

INTRODUCCIÓN

La utilización de las aguas regeneradas para la recarga artificial de acuíferos es una realidad en países como Estados Unidos y Australia (Gerrity et al., 2013). Sin embargo, para evitar la presencia de microcontaminantes orgánicos presentes en aguas tratadas por procesos convencionales de depuración es necesario la aplicación de tecnologías avanzadas eficientes en la eliminación de estos contaminantes. Como microcontaminantes se entiende aquellos que se detectan en el medio ambiente en concentraciones de entre µg/L a ng/L o incluso menores. En base a su papel o uso industrial los microcontaminantes han sido agrupados como compuestos farmacéuticos y productos para el cuidado e higiene personal (PPCPs), compuestos disruptores hormonales (EDCs), surfactantes, pesticidas, fragancias sintéticas, retardantes de llama, aditivos industriales, y sus productos de transformación. La mayor parte de las plantas de tratamiento existentes para la obtención de aguas regeneradas cuya finalidad es un reuso potable indirecto utilizan como tratamientos terciarios, microfiltración o ultrafiltración seguida de ósmosis inversa. Finalmente utilizan UVC y H₂O₂ como tratamiento de oxidación ya que degrada los contaminantes que no pueden ser eliminados completamente mediante ósmosis inversa. Sin embargo, una de las principales desventajas de la ósmosis inversa es que genera aguas de rechazo que contienen una elevada concentración de microcontaminantes, de material orgánica y de otros constituyentes inorgánicos y que resulta poco eficiente en la eliminación de compuestos de bajo peso molecular. En este trabajo se ha evaluado la utilización de procesos avanzados de oxidación o de adsorción sobre carbón activado en la eliminación de compuestos farmacéuticos presentes en aguas residuales tratadas mediante tratamientos secundarios con el objeto de no generar aguas de rechazo de ósmosis inverso con altas concentraciones de contaminantes. Como procesos de oxidación avanzada se han utilizado la fotocatalisis con TiO₂ soportado sobre espumas cerámicas y la combinación de UVC y H₂O₂. La mayoría de los trabajos publicados en aguas reales contaminadas con microcontaminantes utilizan el TiO₂ en forma de polvo suspendido en agua. Sin embargo, la separación posterior del nanomaterial del agua tratada y el reciclado del catalizador resulta muy complicado e inviable desde el punto de vista económico (Miranda-García et al. 2010). Por lo que la utilización de un soporte inerte es necesario para la utilización de esta tecnología en tratamientos de elevados caudales de agua a tratar. En este trabajo se ha evaluado la utilización de espumas

cerámicas como soporte de TiO_2 .

La utilización de carbón activado como tratamiento del agua previo a su posterior reutilización para un uso potable indirecto también se utiliza a escala piloto en plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas. En este trabajo también se ha comprobado la eficacia del carbón activado en la eliminación de estos 23 fármacos del agua microfiltrada de una EDAR urbana de la isla de Gran Canaria. Se ha comparado el carbón comercial Darko KB-G con otro carbón obtenido a partir de hojas de Palmera *Phoenix Canariensis* obtenido en el laboratorio.

MATERIAL Y METODOS

Preparación de TiO_2 /espuma cerámica

Se sintetizó en el laboratorio un TiO_2 altamente fotoactivo en la eliminación de contaminantes en agua y se depositó sobre las espumas cerámicas Vukopor®, cuya composición es $\text{Al}_2\text{O}_3 = 85 \%$, $\text{SiO}_2 = 14.5 \%$, $\text{MgO} = 0.8 \%$ y área superficial específica $0.202 \text{ m}^2/\text{g}$, mediante un proceso de dip-coating. Posteriormente se calcinó la espuma con el material depositado a 700°C . En la Figura 1 se observa una imagen del proceso de dip-coating utilizado para depositar el TiO_2 , así como una imagen SEM de la superficie de la espuma antes y después de la deposición.

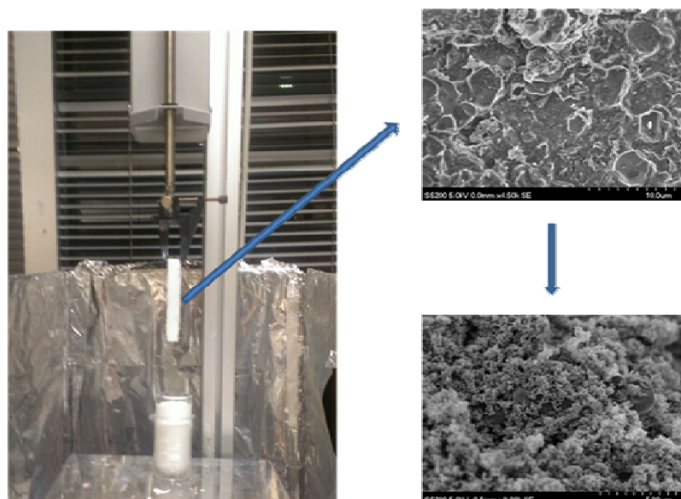


Figura 1. Imagen del proceso de dip-coating utilizado para la preparación de TiO_2 sobre espumas cerámicas.

Preparación de carbón activado

El carbón activado obtenido a partir de picado de hoja de palmera, *Phoenix Canariensis*, se ha preparado mediante activación química con ácido fosfórico y tratamiento térmico a 550°C (Martín-González et al., 2014).

Reactores experimentales

La optimización de la dosis de H_2O_2 y los estudios de TiO_2 soportado se llevaron a cabo en un reactor de 1,5 L. Para los estudios de fotocatalisis se utilizó una lámpara de 15 W que emite radiación de entre 300-400 nm. Se utilizaron 12 espumas cerámicas Vukopor® de 5x5 cm con el fotocatalizador depositados que se dispusieron

en 3 bloques alrededor de la lámpara. Para los estudios de UVC se utilizó una lámpara de 14W que emite a 254 nm. Para los estudios de adsorción con los CA se utilizaron reactores de 300 mL para cada uno de los tiempos estudiados. Posteriormente se utilizó un reactor de acero inoxidable en continuo de 25 L de capacidad con 4 lámparas de 14W (potencia irradiada 15 W/m²) para los estudios cinéticos de H₂O₂/UV. Se ha añadido adicionalmente 1 µg/L de cada uno de los fármacos al agua a tratar para la realización de un mejor seguimiento analítico de los procesos.

Determinación analítica

El contenido de fármacos presentes en el agua se siguió por LC-MS-MS utilizando SPE como método de extracción y purificación de las muestras de agua. Las concentraciones encontradas en el agua microfiltrada se detallan en la Tabla 1. Así mismo se analizaron los parámetros físico-químicos (Tabla 2) del agua utilizada en este estudio.

Tabla 1. Concentración de los fármacos detectada en el agua microfiltrada procedente de un tratamiento secundario en EDAR urbana.

Compuesto	Concentración (µg/L)	Compuesto	Concentración (µg/L)
Atenolol	0,33	Metamizol	<LDD
Bezafibrato	0,11	Metronidazol	0,63
Cafeína	0,41	Naproxeno	0,66
Carbamazepina	0,17	Nicotina	0,12
Ciprofloxacino	<LDD	Ofloxacino	0,14
Ácido Clofíbrico	0,02	Omeprazol	0,01
Diclofenaco	0,69	Paraxantina	0,68
Eritromicina	0,3	Propanolol	<LDD
Fluoxetina	0,11	Ranitidina	<LDD
Gemfibrocilo	0,57	Sulfametoxazol	0,13
Ibuprofeno	0,19	Trimetoprim	0,1
Ketoprofeno	0,54		

*LDD= Límite de detección

Tabla 2. Parámetros físico-químicos del agua utilizada.

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
pH	7,97	SO ₄ ²⁻ mg/L	66,2
Conductividad (µS/cm)	1369	NO ₃ ⁻ mg/L	22,26
DOC mg/L	14,8	PO ₄ ³⁻ mg/L	97,50
UV ₂₅₄	0,263	Na ⁺ mg/L	234,22
Turbidez (NTU)	1,08	K ⁺ mg/L	35,30
HCO ₃ ⁻ mg/L	174,1	Mg ²⁺ mg/L	14,71
Cl ⁻ mg/L	344	Ca ²⁺ mg/L	40,58
NO ₂ ⁻ mg/L	8,91		

RESULTADOS

Los resultados de eliminación fotocatalítica de microcontaminantes con TiO_2 soportado sobre espumas cerámicas muestran que la degradación en el agua utilizada está fuertemente inhibida tal y como se muestra en la Figura 1. En la gráfica también se representan los resultados del porcentaje eliminado de cada uno de los fármacos tras añadir también $1 \mu\text{g/L}$ de cada uno de los fármacos al agua ultrapura y al efluente de ósmosis inversa obtenido en la misma planta de tratamiento. Se observa que en el caso del efluente de ósmosis inversa que degradación de los fármacos se sitúa entre un 40 y un 90% tras 45 minutos de tratamiento fotocatalítico. La presencia de materia orgánica y bicarbonatos en el agua microfiltrada limita la aplicación de esta tecnología a aguas con bajo contenido en materia orgánica y bicarbonatos debido al consumo de radicales de compuestos presentes a mayor concentración tal y como había sido publicado en un trabajo previo utilizando TiO_2 suspendido en aguas (Choi et al., 2014).

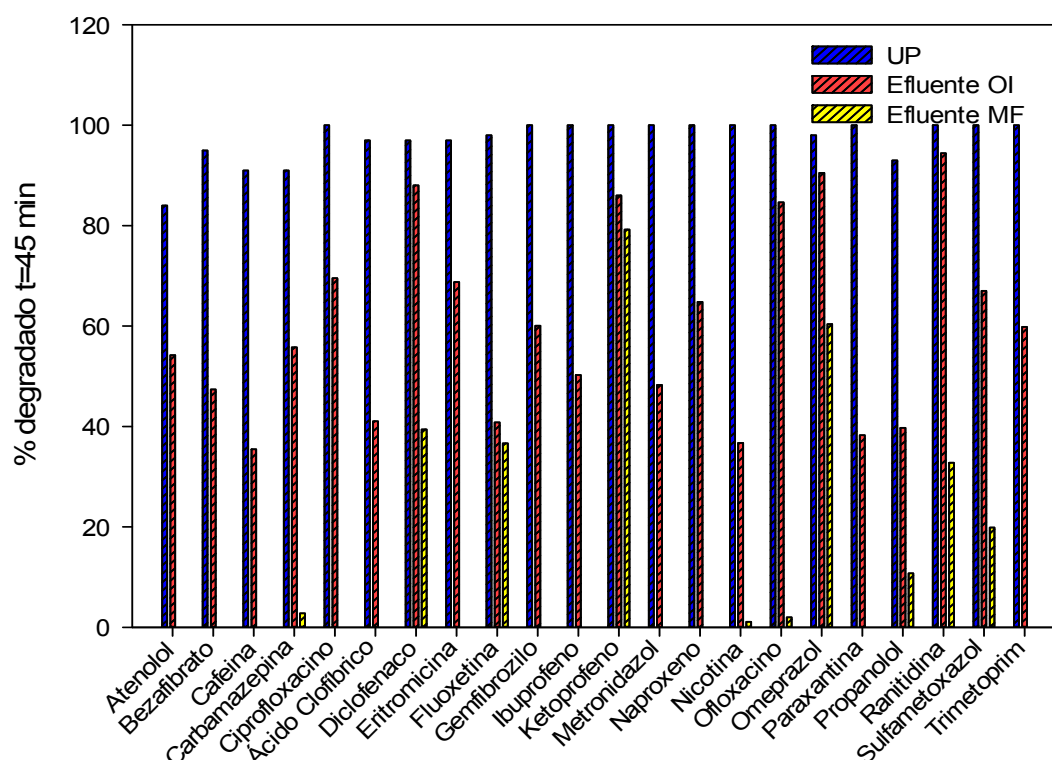


Figura 2. Porcentaje de cada uno de los fármacos degradados en agua ultrapura (UP), efluente de ósmosis inversa (OI) y efluente de microfiltración (MF), utilizando TiO_2/UV soportado sobre espumas cerámicas.

La tabla 3 presenta los resultados obtenidos tras la aplicación de $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ al agua microfiltrada. Se ha optimizado la dosis de H_2O_2 necesaria para la eliminación de más del 90% de los fármacos. Como los resultados de eliminación promedio de fármacos utilizando entre 15 y 25 mg/L de H_2O_2 fue muy similar se utilizó el criterio de eliminación de Metronidazol, ya que se observaron diferencias significativas en la degradación de este compuesto a diferentes concentraciones de H_2O_2 . La concentración óptima resultó ser de 20 mg/L de H_2O_2 ya que se eliminó este compuesto en más de un 90%.

Tabla 3. Promedio de fármacos eliminados y porcentaje de Metronidazol degradado, tras 45 minutos de reacción a distintas concentraciones de H₂O₂.

H ₂ O ₂ (mg/L)	Promedio de fármacos eliminados (%)	% Metronidazol eliminado
5	70,28	57
15	94	79
20	93	92
25	97	100

A continuación se ha calculado la dosis de UV necesaria para la eliminación del 90% de los fármacos estudiados utilizando 20 mg/L de H₂O₂. Los resultados se muestran en la Figura 3.

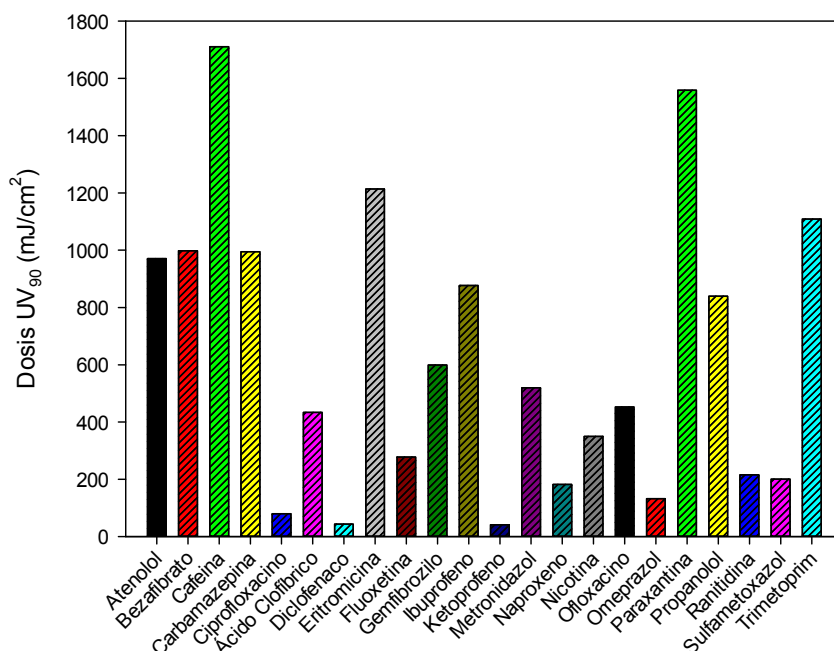


Figura 3. Dosis de UVC necesaria para eliminar el 90% de los fármacos estudiados.

Todos los fármacos cuya dosis de UV₉₀ está por debajo de 200 mJ/cm² presentan una fotólisis elevada, siendo el diclofenaco y el ketoprofeno los fármacos que más se fotolizan. Por el contrario, la cafeína y su derivado paraxantina son los fármacos más resistentes a la degradación por UV/H₂O₂.

Finalmente se ha comparado la eliminación de los 23 fármacos del agua microfiltrada mediante la adsorción sobre dos tipos de carbón activado. El promedio de eliminación fue de un 71,26% utilizando el comercial Darko KB-G, el cual presenta un área superficial de 1469 m²/g, un volumen de microporos y mesoporos de 0,58 y 0,67, respectivamente, siendo el pH de punto carga cero de 2,2. Sin embargo, el carbón activado sintetizado a partir de picado de hojas de la palmera, *Phoenix Canariensis*, cuyas características son un área superficial de 1345 m²/g, un volumen de microporos y mesoporos de 0,49 y 0,34, respectivamente, y un pH de punto de carga cero de 3,1 presentó un porcentaje promedio de eliminación de un 52%. En la Figura 4 se detalla

el porcentaje de cada uno de los fármacos adsorbido por cada uno de los carbones.

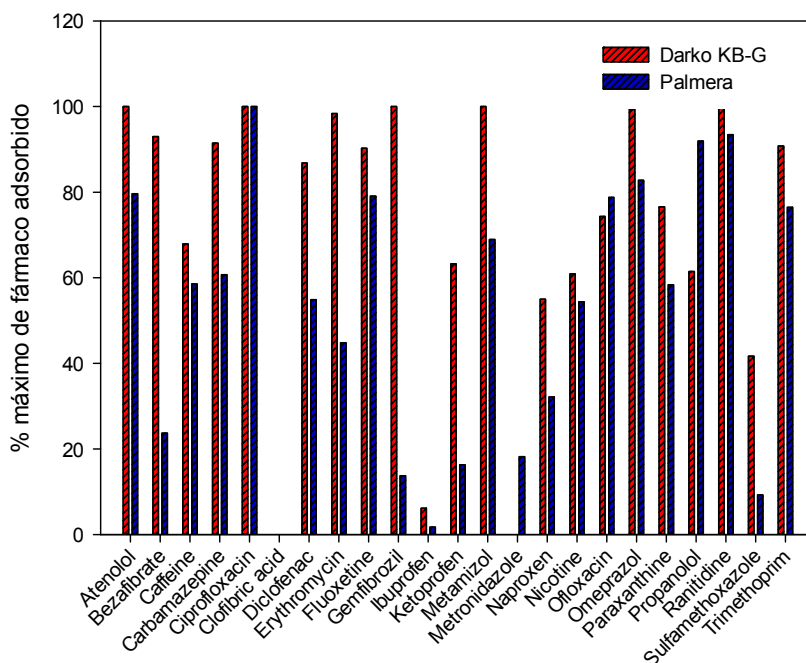


Figura 4. Porcentaje máximo de fármaco adsorbido utilizando carbón comercial Darko KB-G y uno sintetizado en el laboratorio a partir de Palmera, *Phoenix Canariensis*.

El carbón preparado en el laboratorio presentó un peor comportamiento en la adsorción de compuestos que presentan un pKa inferior a 6, como son los antiinflamatorios, el bezafibrato, el gemfibrozilo y el sulfametoxazol. En el caso de ibuprofeno el porcentaje de eliminación por *adsorción* de los carbones activados estudiados es muy bajo.

CONCLUSIONES

Tres procesos avanzados, como son la fotocatalisis con TiO_2 , la combinación de UV y H_2O_2 así como la adsorción sobre carbón activado han sido evaluados como tratamientos para la eliminación de microcontaminantes en agua procedente de un tratamiento secundario en una estación depuradora de aguas residuales urbanas. El agua a tratar ha sido recogida tras someter el efluente a un proceso de microfiltración. 19 de los 23 fármacos estudiados han sido detectados, en concentraciones de entre 10 y 690 ng/L. La fotocatalisis heterogénea ha sido aplicada soportando el fotocatalizador sobre espumas cerámicas. La presencia de materia orgánica disuelta y bicarbonatos en el efluente del secundario limita la aplicación de esta tecnología. Sin embargo la combinación UV/ H_2O_2 elimina totalmente los 23 fármacos evaluados. La concentración de H_2O_2 ha sido optimizada a un valor de 20 mg/L. La dosis de UV necesaria para la eliminación del 90% de cada uno de los fármacos estudiados ha sido establecida. Mientras que para la degradación de compuestos con una elevada fotólisis como son el diclofenaco o el ketoprofeno es necesaria una dosis de 43 y 41 mJ/cm^2 de luz UV, para la eliminación de compuestos más estables a la oxidación como son la Cafeína y su derivado Paraxantina es necesaria una dosis de 1710 y de 1558 mJ/cm^2 .

La adsorción sobre carbón activado también resulta eficiente para la eliminación de la mayoría de fármacos estudiados. Los resultados muestran que el carbón comercial Darko KB-G presentó un promedio de adsorción del 71% frente a un 56% presentado por el sintetizado en el laboratorio a partir de hojas de palmera *Phoenix Canariensis*. El Ibuprofeno, Ácido Clofibrico y Metronidazol presentaron un porcentaje de adsorción sobre los carbones estudiados inferior al 10%.

De entre los métodos avanzados estudiados la degradación con UV/H₂O₂ resultó ser el método más eficiente en la eliminación de los 23 compuestos farmacéuticos estudiados. Sin embargo, la adsorción sobre carbón activado presenta como principal ventaja sobre la oxidación con UV/H₂O₂ que no produce intermedios de degradación.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al ministerio de economía y competitividad por financiar este trabajo a través del proyecto NANOBACK (IPT-2011-1113-310000). Así mismo, agradecen al Consejo Insular de Aguas la autorización para la recogida de agua de la EDAR. María Ariadna Martín González y Cristina Afonso Olivares agradecen las becas de investigación del programa ACIISI al Gobierno de Canarias y al programa de becas predoctorales de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, respectivamente.

REFERENCIAS

- Choi, J.; Lee, H.; Choi, Y.; Kim, S.; Lee, S.; Lee, S.; Choi, W.; Lee, J (2014). *Heterogeneous photocatalytic treatment of pharmaceutical micropollutants: Effects of wastewater effluent matrix and catalyst modifications*. Applied Catalysis B: Environmental 147; 8-16.
- Gerrity, D.; Pecson, B.; Shane Trussell, R.; Rhodes Trussell, R. (2013). *Potable reuse treatment trains throughout the world*. Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA 62, 6: 321-338.
- Martín-González, M.A.; González-Díaz, O.; Susial, P.; Araña, J.; Herrera-Melián, J.A.; Doña-Rodríguez, J.M.; Pérez-Peña, J. (2014). *Reuse of Phoenix canariensis palm frond mulch as biosorbent and as precursor of activated carbons for the adsorption of Imazalil in aqueous phase of groundwater with special reference to saline/freshwater conditions*. Chemical Engineering Journal 245: 348-358.
- Miranda-García J.N.; M.I. Maldonado M.I.; Coronado J.M.; Malato S. (2010). *Degradation study of 15 emerging contaminants at low concentration by immobilized TiO₂ in a pilot plant* Catalysis Today 151; 107-113.