

APPLICATION OF ADVANCED INTEGRATED TECHNOLOGIES (MEMBRANE AND PHOTO-OXIDATION PROCESSES) FOR THE REMOVAL OF CECS CONTAINED IN URBAN WASTEWATER

Dennis Deemter M. Sc.

RESUMEN TESIS

En las últimas décadas, el agua, y específicamente el agua dulce y potable, se ha convertido en uno de los recursos más escasos de la Tierra, e incrementándose esta escasez. Esta carestía es inducida por diferentes razones, como el cambio climático, la salinización del suelo, su uso creciente y la contaminación de las fuentes de agua disponibles, debido al aumento de la población humana y sus necesidades de consumo.

Por lo tanto, es necesario desarrollar nuevas tecnologías para frenar esta tendencia. Esto puede paliarse con un tratamiento adecuado de las aguas residuales urbanas (ARU; inglés UWW) para su reutilización como agua de riego, e incluso para la producción de agua potable.

Actualmente, múltiples tecnologías para el tratamiento de las ARUs han demostrado ser efectivas. Sin embargo, la mayoría de las veces, muchas de estas tecnologías avanzadas de eficiencia probada no se aplican en vida real ni se integran en los métodos de tratamiento convencionales de las ARUs. Como resultado, se están perdiendo sus ventajas, así como los posibles efectos sinérgicos cuando se combinan con las existentes.

Es por estas razones que la investigación sobre la combinación e integración de estas nuevas tecnologías es de máxima importancia. Cuando se aplican de este modo, también se conocen como Tecnologías Integradas Avanzadas (TIA; inglés AIT).

En esta tesis doctoral, se realizó un trabajo de investigación sobre el funcionamiento la nanofiltración (NF) a escala planta piloto, basado en los efectos de la salinidad en la retención de diferentes iones y contaminantes por una membrana de NF de poliamida comercial enrollada en espiral. Este método de tratamiento de membrana para las ARUs, que se basa principalmente en la exclusión por tamaño (físico), se combinó con otros métodos de tratamiento (químicos) en las corrientes de concentrado y permeado producidas.

La degradación de microcontaminantes (MC) en las ARUs, o en las corrientes de concentrado y permeado producidas después de la NF, se puede conseguir mediante la aplicación de procesos de oxidación avanzada (inglés AOP), como el proceso (solar) foto-Fenton. Este proceso utiliza el hierro de forma catalítica (ciclo entre Fe^{2+} y Fe^{3+}), la luz UV-vis, junto con un agente de oxidación, como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) o el persulfato. Se producen radicales sulfato (SO_4^\bullet), relativamente lentos y selectivos, con el segundo agente de oxidación, y radicales hidroxilo ($^\bullet\text{OH}$), altamente reactivos y no selectivos, con el primer agente de oxidación.

Una de las desventajas del proceso clásico (solar) foto-Fenton es que debe aplicarse a un pH cercano a pH 3, para evitar la precipitación del hierro. Hay una variedad de formas de prevenir esto y poder trabajar a pH circunneutro, entre ellas la aplicación de agentes quelantes como el ácido etilendiamino tetraacético (EDTA) y ácido etilendiamino-N, N'-disuccínico (EDDS), siendo el EDDS biodegradable y no tóxico.

Se seleccionó una variedad de MCs objetivo, en función de su presencia general en las ARUs y su falta de degradación en las estaciones de depuración de aguas residuales (EDAR; inglés UWWTP). Los MCs seleccionados en este trabajo de investigación han sido la cafeína, que es

un fármaco psicoactivo de amplio uso; el imidacloprid y el tiacloprid, dos pesticidas neonicotinoides de uso común en la agricultura; la carbamazepina, un medicamento anticonvulsivo generalmente utilizado en la epilepsia y el dolor neuropático; y el diclofenaco, un agente antiinflamatorio.

Ni el aumento de la salinidad en las matrices de aguas naturales con NaCl añadido, ni la presión del sistema, mostraron efectos significantes sobre el orden de permeación de los iones presentes en el agua natural, ni la selectividad de la membrana de NF de poliamida. Se ha tenido en cuenta que la preconcentración del efluente es un paso imprescindible antes de aplicar los AOPs como tratamiento terciario de EDAR, ya que reduce significativamente el volumen a tratar, y por tanto los costes económicos.

El tratamiento de la corriente de concentrado de NF, mediante el proceso solar foto-Fenton, demostró ser efectivo para la eliminación de los MCs mencionados anteriormente cuando se utilizó H₂O₂ como agente de oxidación. Por el contrario, la aplicación de persulfato mostró una menor degradación de los MCs seleccionados.

La degradación de los MCs a bajas concentraciones en matrices salinas, como en las corrientes de permeado, también se demostró posible.

Se probaron diferentes concentraciones y proporciones de hierro y EDDS, y de los agentes de oxidación para encontrar los parámetros técnicos y económicos óptimos. Estos parámetros se establecieron en 0,10 mM de Fe:EDDS, en una proporción de [1:2] y una concentración de 1,50 mM de H₂O₂. Así se alcanzaron las mayores tasas de degradación de los MCs, con las menores cantidades residuales de hierro y H₂O₂ al final del tratamiento, tanto a pH 3 como a pH circunneutro.

También se estudió la valorización de efluentes de EDAR mediante la recuperación de amonio, con la eliminación combinada de MCs por NF y diferentes AOPs avanzados, con el objetivo de producir corrientes de permeado para la fertilización e irrigación directa de cultivos, también llamado 'fertirrigación'. Estos procesos AOP incluyen el anteriormente mencionado solar foto-Fenton, pero esta vez combinado con procesos como electro oxidación (EO), oxidación anódica (OA), oxidación anódica asistida por energía solar (OAAS), electro-Fenton (EF) y solar-foto electro-Fenton.

El solar foto-Fenton fue más efectivo cuando se trataron corrientes de concentrado de NF a pH circunneutro, con una concentración de MCs inferior a 1 mg/L. Las corrientes de concentrado de NF altamente salino son ideales para ser tratadas mediante procesos de EO, ya que poseen una alta conductividad y requieren tiempos de tratamiento menos prolongados. Se obtuvo un consumo eléctrico significativamente menor cuando los procesos EO se combinaron con sol, mientras que EF asistido por energía solar demostró ser ineficaz para el tratamiento de las ARUs, con un mayor uso de reactivos, en comparación con la OA.

También se evaluó la eficiencia de retención de los MCs por NF y la toxicidad después de los tratamientos con AOP mediante la determinación de la fitotoxicidad (con *Sinapis alba*, *Sorghum saccharatum* and *Lepidium sativum*) de las diferentes corrientes de permeado.

Se realizaron pruebas de fitotoxicidad a dos diferentes relaciones de concentración de permeado (CF), CF = 2 y 4, para evaluar sus efectos sobre la germinación de semillas y el crecimiento de raíces y brotes. Los permeados redujeron ligeramente la germinación de *S. saccharatum* y *S. alba*. En *S. saccharatum* y *S. alba* el permeado CF=2 promovió el desarrollo de

raíces, pero *Lepidium sativum* fue severamente afectado. La longitud de los brotes de *S. saccharatum* se redujo solo con $CF=4$. El crecimiento de brotes de *S. alba* y *Lepidium sativum* se redujo claramente con $CF = 4$. Por lo tanto, la aplicación directa de permeado de $CF = 2$ es adecuada para el riego de cultivos.

Se llevó a cabo también una evaluación de la toxicidad de las corrientes de permeado producidas por la planta piloto de NF mediante la toxicidad aguda y crónica usando *Daphnia magna*. Estos estudios demostraron que los permeados provenientes de las corrientes de permeado deben diluirse primero al menos un 50%, para que sean adecuados para la irrigación en la agricultura.

Otros trabajos de investigación realizados e incluidos en esta tesis doctoral implicaron la evaluación de una membrana de ultrafiltración (UF) basada en una cerámica foto catalítica de TiO_2-ZrO_2 desarrollada previamente. El objetivo de este trabajo fue desarrollar una membrana de UF que posea propiedades foto catalíticas de autolimpieza, cuando es irradiada por la luz solar, con el fin de extender su tiempo de operación, previniendo e incluso revirtiendo su ensuciamiento.

Cuando se utilizó esta nueva membrana con efluentes de EDAR en la oscuridad, se observó una disminución en el flujo de permeado con el tiempo. Esto se puede atribuir al ensuciamiento de la superficie de la membrana y de los poros por sustancias y microorganismos presentes en el efluente de EDAR, como bacterias, protozoos y virus. La presencia de otras sustancias como materia orgánica natural, y diferentes sólidos en suspensión y coloides son también responsables del ensuciamiento.

Se demostró que esta disminución del flujo se puede revertir cuando la membrana se irradió con luz en un simulador solar. Esto prueba que la membrana de UF cerámica es auto limpiante y foto catalíticamente activa. Sin embargo, se encontró que la recuperación del flujo de la membrana no solo fue inducida por la actividad foto catalítica, sino también por otro fenómeno llamado 'super-hidrofilia foto-inducida'.

Después de añadir los MCs previamente seleccionados, la cafeína, el imidacloprid, el tiacloprid, la carbamazepina y el diclofenaco, a una concentración inicial de $100 \mu g/L$ cada uno al efluente de EDAR, éste se trató mediante filtración por membrana de UF. Los rechazos resultantes y las corrientes de permeado se trataron mediante el proceso solar foto-Fenton. El estudio mostró que una reducción de la turbidez del permeado por parte de la membrana de UF foto catalítica, mejoró significativamente la eficiencia del proceso solar foto-Fenton, disminuyendo el consumo de $\bullet OH$.

Finalmente, se determinó la retención microbiológica de la membrana de UF mediante una cepa bacteriana Gram negativa, *Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa*). Con el estudio no solo se demostró que la membrana de UF es auto limpiante cuando es irradiada por la luz solar, sino que también es capaz de retener *P. Aeruginosa* de manera constante hasta un orden de magnitud de $1 \times 10^3 - 1 \times 10^4$ CFU/mL.