

■ Sixto Malato, Isabel Oller, Pilar Fernández, Manuel I. Maldonado. Plataforma Solar de Almería-CIEMAT. Carretera Senés km 4, 04200 Tabernas (Almería). sixto.malato@psa.es

En este trabajo se presenta una tecnología que permite el tratamiento de diferentes aguas residuales industriales con técnicas no convencionales, como son los **Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs)**.

Descontaminación de aguas residuales industriales mediante fotocátalisis solar

El agua constituye un factor clave para el desarrollo de España, su principal importancia radica en el suministro de agua potable y agua para uso doméstico, industrial y para los cultivos agrícolas. Sin embargo, el creciente desarrollo económico no sólo ha provocado un aumento en la dependencia de los recursos hídricos, sino que también, en muchas zonas se ha puesto en peligro la calidad del agua. Una de las principales amenazas para la calidad del agua es la contaminación procedente de sustancias químicas tales como compuestos farmacéuticos, disolventes, colorantes, plaguicidas, etc. Las sustancias químicas alcanzan el medio acuático de diversas formas, pueden ser directamente vertidas como efluentes de una industria o procedentes de estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) que no cumplen adecuadamente con su cometido.

La política del agua comunitaria está basada en los objetivos de una serie de Directivas principales contenidas en el Marco de las Directivas del Agua, entre las que se encuentran las que normalizan el tratamiento de aguas residuales urbanas e industriales: la Directiva de Tratamiento de Aguas Residuales Urbanas 91/271/EEC controlando la contaminación, en particular eutrofización de aguas superficiales con nutrientes (particularmente nitrógeno y fósforo), procedente de aguas residuales urbanas; la Directiva de Control y Prevención Integrada de la Contaminación 96/61/EEC (IPPC, siglas en inglés), controlando la contaminación con sustancias peligrosas procedentes de

industrias y obligando a la reutilización de esas aguas mediante el desarrollo de tecnologías y prácticas de gestión para sectores industriales específicos. Y recientemente la Directiva Marco del Agua (WFD) 2000/60/EC que pone de acuerdo a todos los países miembros en una solución a medio plazo para todos los problemas relacionados con la contaminación de aguas.

A pesar del demostrado éxito logrado en la reducción de la contaminación procedente de la industria y del tratamiento de aguas residuales municipales, se han producido un número significativo de problemas de ejecución de las mencionadas Directivas. Varios informes de la comisión [<http://Europa.eu.int>] que evalúan las experiencias de los Estados Miembros de la UE, mencionan los obstáculos encontrados en la implementación de esta legislación. A partir de estos informes se puede concluir que la contaminación química de las aguas superficiales es todavía un problema, cada vez más complejo y más diverso.

En este mismo contexto, la UE moderniza la legislación europea en materia de sustancias químicas y crea el sistema REACH (acrónimo en inglés de Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical Substances), un sistema integrado único de registro, evaluación y autorización de sustancias químicas [http://ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/reach_intro.htm]. Pretende mejorar la protección de la salud humana y del medio ambiente manteniendo al mismo tiempo la competitividad y reforzando el espíritu de innovación de la industria química europea.

También se crea, mediante el Reglamento (CE) n° 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo del 18 de diciembre de 2006, la Agencia Europea de Sustancias y Preparados Químicos, con la misión de gestionar diariamente las exigencias relativas a REACH... REACH obliga a las empresas que fabrican e importan sustancias y preparados químicos a evaluar los riesgos derivados de su utilización y a adoptar las medidas necesarias para gestionar cualquier riesgo identificado. El Reglamento pretende garantizar un nivel elevado de protección de la salud humana y el medio ambiente, así como fomentar la competitividad y la innovación en el sector de las sustancias y preparados químicos. El ámbito de aplicación de este Reglamento abarca todas las sustancias fabricadas, importadas, comercializadas o utilizadas, como tales o en forma de preparados.

Las principales rutas de destrucción de los compuestos tóxicos en aguas naturales son la biodegradación y la fotodegradación. En general los compuestos orgánicos se oxidan en aguas naturales con alto contenido en oxígeno, o se reducen en aguas con bajo contenido en oxígeno. La degradación biológica de un producto químico se refiere a la eliminación del contaminante debido a la actividad metabólica de organismos vivos, normalmente microorganismos y en particular bacterias y hongos que viven en las aguas naturales o en suelos. La fotodegradación puede tener lugar a través de fotólisis directa o indirecta. En esta última, un fotosensibilizador absorbe la luz y transfiere la energía a aquellos con-

taminantes que de otro modo no podrían reaccionar fotoquímicamente puesto que no absorben luz en el intervalo de longitudes de onda de los fotones emitidos por el Sol y que alcanzan la superficie terrestre. El fotosensibilizador más importante en aguas naturales es una clase de compuestos conocidos de manera genérica como ácidos húmicos.

En cuanto a las aguas residuales industriales, éstas presentan características muy diferentes, dependiendo no sólo de las diversas clases de industrias que las generan, sino que varían incluso dentro de la misma industria. También son muy diversas las características de estas aguas residuales comparadas con las de las aguas residuales domésticas, las cuales suelen ser semejantes en su composición, tanto cualitativa como cuantitativamente. Existe, por tanto, el peligro de que se tienda a simplificar el problema, y se aplique al tratamiento de las aguas residuales industriales las técnicas convencionales ampliamente conocidas para las aguas residuales domésticas.

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) PAOs pueden definirse de manera general como procesos de oxidación en fase acuosa basados en la acción de especies altamente reactivas (radicales hidroxilo, $\bullet\text{OH}$) que conducen a la destrucción de las moléculas contaminantes y/o organismos patógenos. De entre todos los PAOs, aquellos que son capaces de aprovechar la radiación solar son de especial interés. Estos procesos son la fotocatalísis heterogénea con TiO_2 y la fotocatalísis homogénea me-

diente foto-Fenton.

El término fotocatalísis define un proceso basado en la absorción de radiación por parte de una especie fotosensible, que, en el caso de la fotocatalísis, es el catalizador. El concepto de fotocatalísis heterogénea se basa en el uso de un sólido semiconductor (TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, ZnS , etc.) en agua y bajo irradiación. Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores y, particularmente, el TiO_2 , que presenta una elevada estabilidad química y es apto para trabajar en un amplio rango de pH. El proceso de fotocatalísis mediante TiO_2 se muestra en la figura 1. La luz de longitud de onda cuya energía sea superior al ancho de banda del catalizador semiconductor TiO_2 ($\lambda < 387 \text{ nm}$; $E > 3.2 \text{ eV}$), provoca el paso de un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción para generar, en presencia de agua, radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$).

En los últimos años los procesos de degradación fotocatalítica o fotoquímica han ganado importancia en el área del tratamiento de las aguas residuales, puesto que permiten la mineralización completa de las mismas bajo unas condiciones de operación suaves con respecto a la temperatura y la presión. Existen muchos trabajos que han demostrado la ventaja que supone la aplicación de procesos de oxidación fotocatalítica que permiten el uso efectivo de la luz solar para la irradiación, lo cual debe dar lugar a un ahorro considerable desde el punto de vista económico especialmente para aquellas operaciones que se realizan a gran escala⁽¹⁾.

La fotocatalísis homogénea mediante foto-Fenton está basada en el proceso Fenton y data de 1894 cuando Henry J. Fenton demostró que el peróxido de hidrógeno podía ser activado (generando también $\bullet\text{OH}$) por las sales de Fe^{2+} para oxidar ácido tartárico⁽²⁾. La aplicación de la reacción

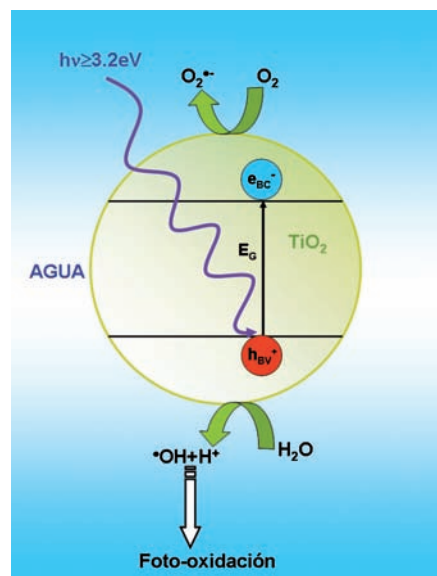


Figura 1. Representación del proceso fotocatalítico heterogéneo en una partícula de catalizador de TiO_2 suspendida en agua.



Vista general de las plantas de fotocatalísis instaladas en DERETIL S.A. (arriba) y ALBAIDA S.A. (abajo).

TRATAMIENTO DE AGUAS

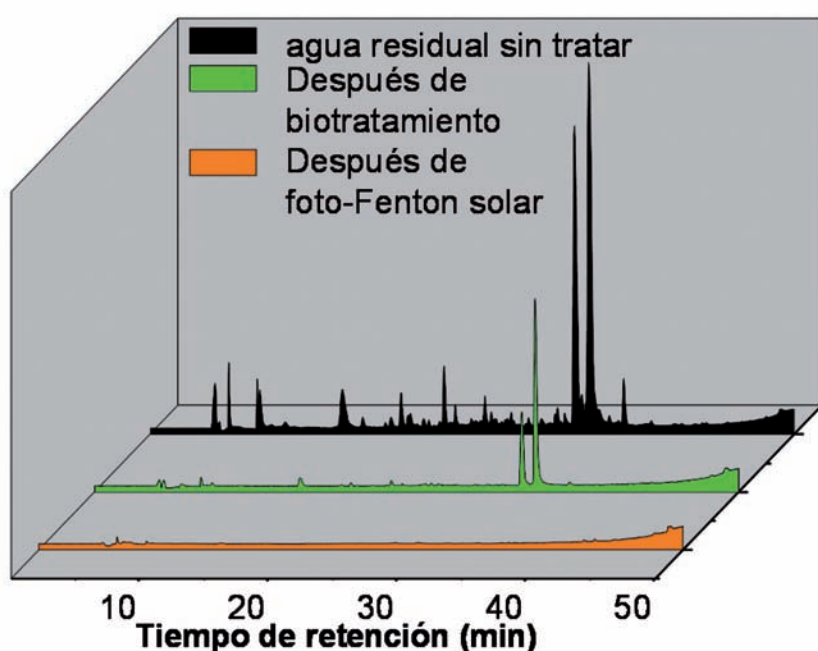
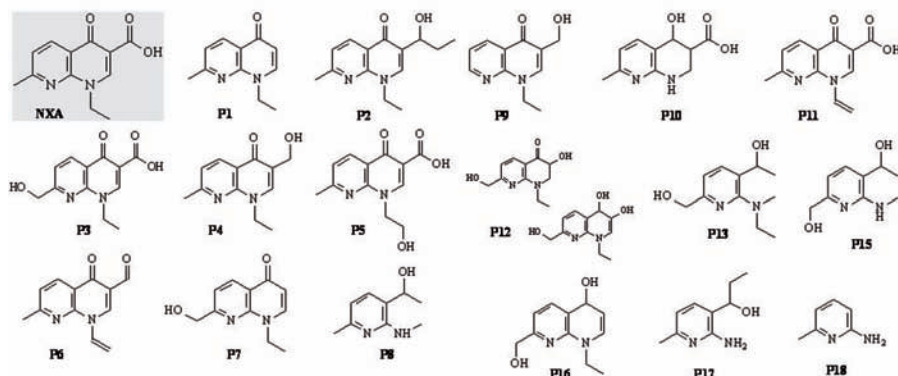
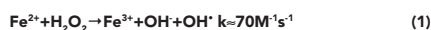


Figura 3. Composición cualitativa de agua residual de la industria farmacéutica (arriba) y resultados analíticos (HPLC-TOF-MS) después del tratamiento (abajo).

de Fenton como proceso oxidante para la destrucción de sustancias orgánicas tóxicas comenzó a desarrollarse a mediados de los años 60⁽³⁾. La reacción fundamental del proceso es la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} (ec. 1). La velocidad de degradación de los contaminantes orgánicos mediante el proceso de Fenton, es fuertemente acelerada gracias a la irradiación con rayos UV o UV/ luz visible (ec. 2). Este proceso se conoce como foto-Fenton⁽⁴⁾, y en él los complejos de Fe^{3+} sufren una transferencia de carga ligando-metal, dando lugar a su disociación en Fe^{2+} y el ligando oxidado, Lox. El hierro reducido puede entonces reaccionar de nuevo con el peróxido de hidrógeno.



El creciente interés que despiertan los PAOs en el ámbito académico e industrial se refleja en el gran número de artículos

publicados en revistas con índice de impacto, patentes y conferencias internacionales dedicados a las aplicaciones de los PAOs. Por ejemplo, entre 2006 y 2008, se han publicado más de 4500 artículos en revistas del Science Citation Index sobre este tema. Generalmente, la instalación de los PAOs supone un coste relativamente bajo, pero la operación es costosa, debido al uso de agentes químicos caros como peróxido de hidrógeno o al consumo energético. Una mejora sustancial en este aspecto es el uso de energías renovables, como es el caso de la fotocatalisis solar.

Las primeras aplicaciones industriales para tratamiento de aguas contaminadas con energía solar en España han comenzado a desarrollarse recientemente. Se ha instalado en Almería una planta gestionada por la empresa ALBAIDA que opera de manera rutinaria descontaminando aguas conteniendo plaguicidas procedentes del

lavado de envases usados utilizados en la agricultura almeriense. En este caso, el proceso se basa en un pretratamiento mediante foto-Fenton solar acoplado a un reactor biológico con biomasa inmovilizada. La combinación de fotocatalisis solar con un tratamiento biológico aerobio también se ha empleado para la descontaminación de un agua residual industrial salina conteniendo residuos de la industria farmacéutica (DERETIL S.A.). La figura 2 muestra una fotografía de cada una de estas plantas.

Una demostración de la viabilidad técnica para eliminación de contaminantes procedentes de la industria farmacéutica mediante fotocatalisis solar puede apreciarse en la figura 3, donde se muestran análisis de agua residual conteniendo ácido nalidixico (NXA) antes y después del tratamiento⁽⁵⁾. La mayor parte del contenido orgánico podía eliminarse mediante un pretratamiento biológico, pero solo después del tratamiento mediante foto-Fenton solar se consiguen eliminar por completo los contaminantes. El análisis se ha realizado mediante un equipo de HPLC-TOF-MS.

En estos momentos, se vienen desarrollando diferentes proyectos de la UE que están permitiendo avanzar rápidamente en estas tecnologías como "Innovative and integrated technologies for the treatment of industrial wastewater" (INNOWATECH, www.innowatech.org). Además, el Gobierno de España también apoyó (y continua apoyando) el desarrollo de la fotocatalisis solar con proyectos financiados por el MCIIN de España como "Desarrollo de sistemas acoplados de oxidación (fotocatalisis solar y oxidación biológica) para la depuración de efluentes acuosos contaminados con plaguicidas no biodegradables" (FO-TOBIOX, www.psa.es/webesp/projects/fo-tobiox/index.html).

Referencias

1. S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today* 147, 1-59, 2009.
2. Fenton H.J.H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of Chemical Society*, 65, 899-910, 1894.
3. Brown R.F., Jamison S.E., Pandit U.K., Pinkus J., White G.R., Braendlin H.P. The reaction of Fenton's reagent with phenoxyacetic acid and some halogen-substituted phenoxyacetic acids. *Journal of Organic Chemistry*, 29 (1), 146-153, 1964.
4. Pignatello J.J., Oliveros E., MacKay A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36, 1-84, 2006.
5. C. Sirtori, A. Zapata, I. Oller, W. Gernjak, A. Agüera, S. Malato. Solar photo-Fenton as finishing step for biological treatment of a real pharmaceutical wastewater. *Env. Sci. Technol.*, 43, 1185-1191, 2009.