

# ***DESCONTAMINACIÓN DE AGUAS MEDIANTE OXIDACIÓN AVANZADA CON RADIACIÓN SOLAR: UN PROCESO DOBLEMENTE SOSTENIBLE***

***Dr. Sixto Malato***

***PLATAFORMA SOLAR DE ALMERÍA-CIEMAT***

***04200 Tabernas, Almería***

# INTRODUCCIÓN

## La problemática del agua:

- Creciente demanda de agua
- Escasez de recursos hídricos
- Contaminación de aguas superficiales y subterráneas

RESIDUOS URBANOS



ACTIVIDAD AGRÍCOLA



ACUICULTURA



RESIDUOS INDUSTRIALES

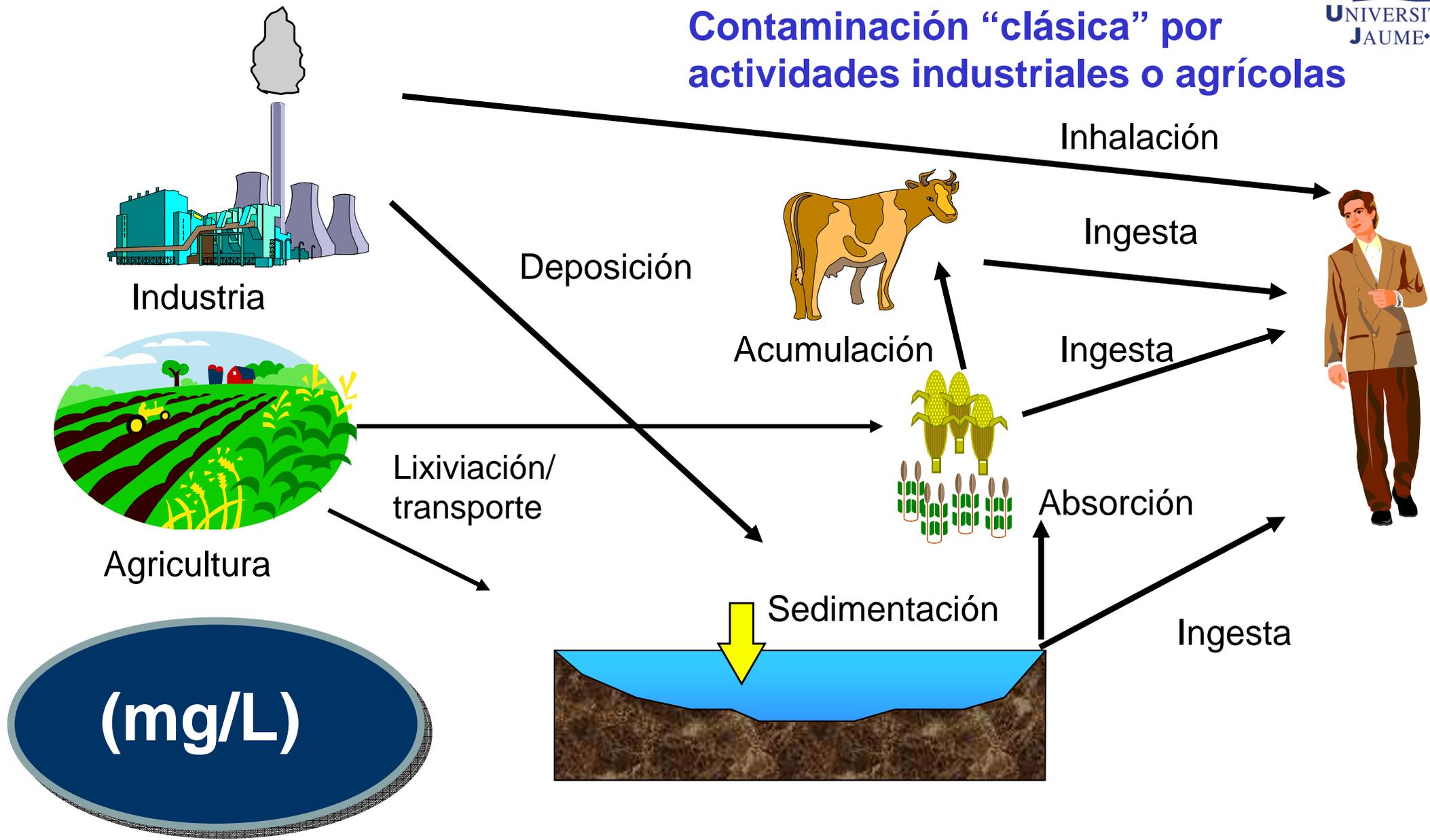


ACTIVIDAD GANADERA



# INTRODUCCIÓN

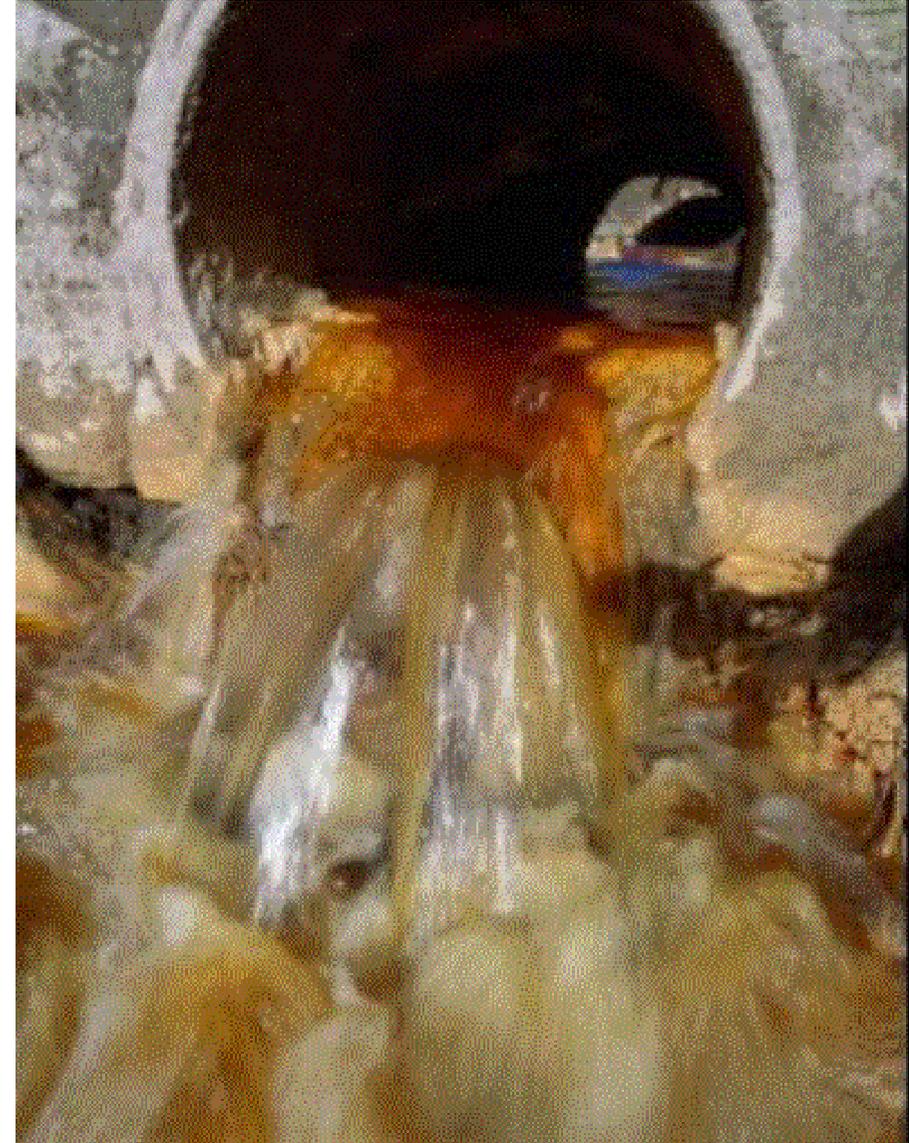
## Contaminación “clásica” por actividades industriales o agrícolas



# INTRODUCCIÓN

## Contaminantes “clásicos”

(mg/L)



- Nitro y halofenoles.
- Metales pesados.
- Residuos de la industria farmacéutica.
- Lixiviado de vertederos.
- Disolventes (clorados, VOCs, etc).
- Colorantes.
- Residuos industria papelera.
- Alpechín.
- Plaguicidas.

## Contaminantes Emergentes

- **Contaminantes considerados hasta ahora desconocidos o sin caracterizar en los análisis ambientales (Contaminantes Medioambientales Ignorados)**
- **Los Contaminantes Emergentes no están generalmente incluidos en la legislación (Contaminantes No Prioritarios)**
- **Contaminantes Emergentes = Riesgos Emergentes**
  - Gran volumen de producción / Grandes fluctuaciones en el Medio Ambiente.
  - No necesitan ser persistentes en el Medio Ambiente debido a su continua introducción.
  - Nuevos aspectos en cuanto a toxicidad.

(ng-µg/L)

# INTRODUCCIÓN

## Contaminantes Emergentes

(ng-µg/L)



Productos de uso personal



Antisépticos



Detergentes



Retardadores de llama



Aditivos industriales



Aditivos de gasolina

Subproductos de desinfectantes



Antibióticos y otros fármacos



Fragancias

# ÍNDICE

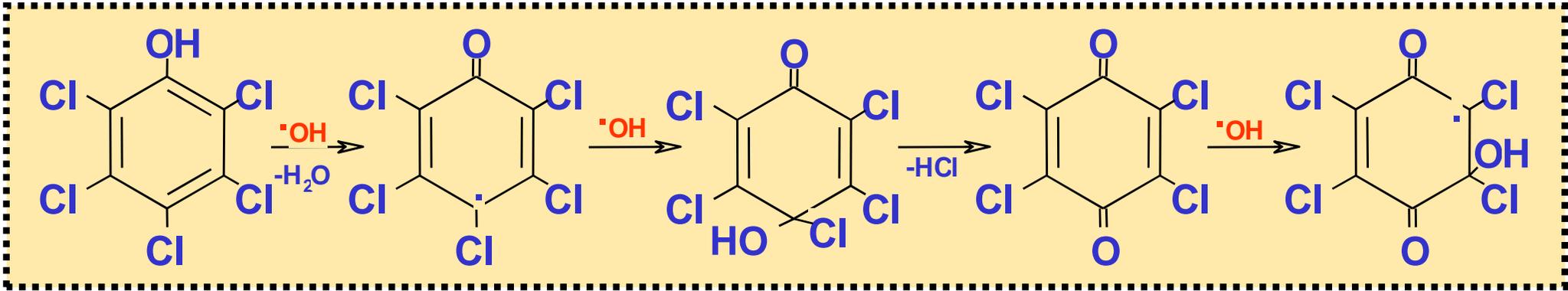
- 
- **Conceptos generales de fotocatálisis solar.**
  - **Captadores solares e instalaciones industriales.**
  - **Contaminantes industriales.**
  - **Contaminantes emergentes.**

## Procesos de oxidación avanzada

Especie	Potencial de Oxidación
Flúor	2.23
<b>Radical hidroxilo</b>	<b>2.06</b>
Oxígeno atómico	1.78
Peróxido de Hidrógeno	1.31
Radical peróxido	1.25
Permanganato	1.24
Ácido hipobromoso	1.17
Cloro dióxido	1.15
Ácido hipocloroso	1.10
Cloro	1.00
Bromo	0.80
Iodo	0.54

**“Procesos de tratamiento de aguas a temperatura ambiente y presión atmosférica que suponen la generación de radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) en suficiente cantidad para purificar el agua”**

## Procesos de oxidación avanzada



$\cdot\text{OH}$

$\text{CO}_2$   
Acidos inorgánicos  
Agua

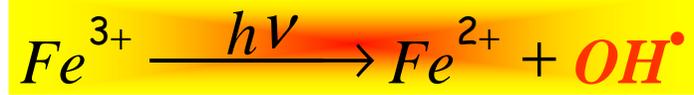
# FOTOCATÁLISIS SOLAR

## Procesos de oxidación avanzada

• H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> (Fenton):



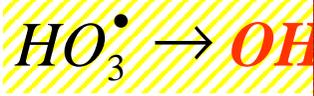
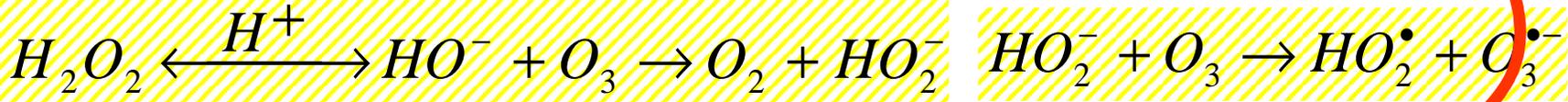
• H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> (Fe<sup>3+</sup>)/UV (Foto-Fenton):



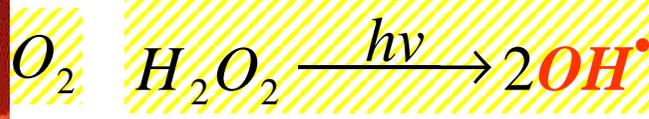
• TiO<sub>2</sub>/hν/O<sub>2</sub> (Fotocatálisis):



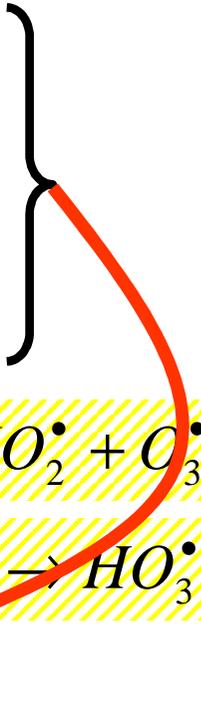
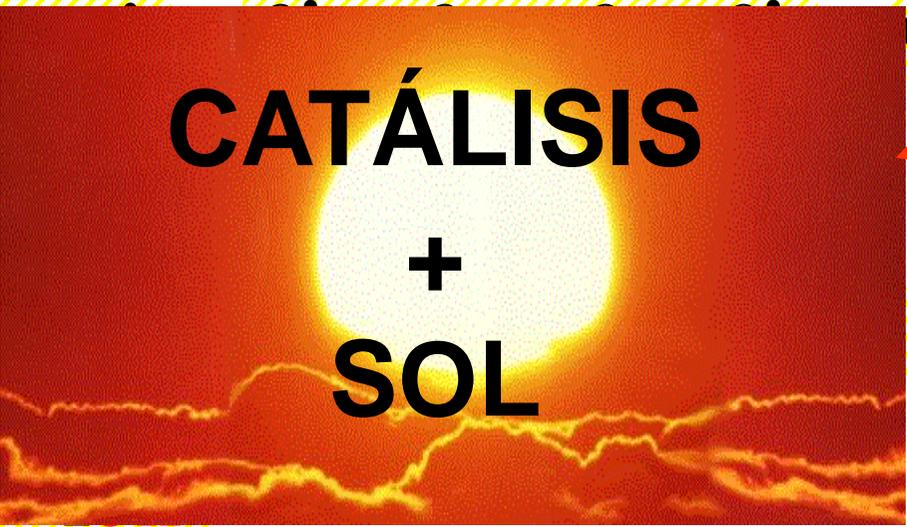
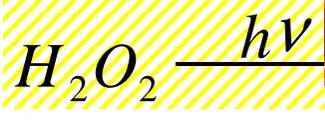
• O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:



• O<sub>3</sub>/UV:



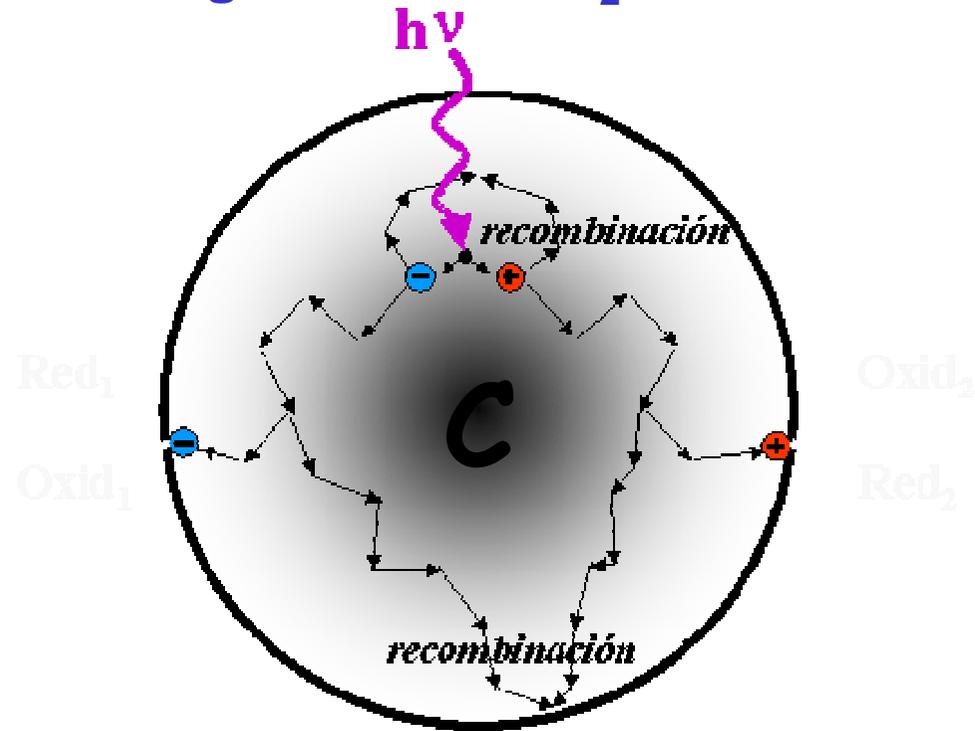
• H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV:



# FOTOCATÁLISIS SOLAR

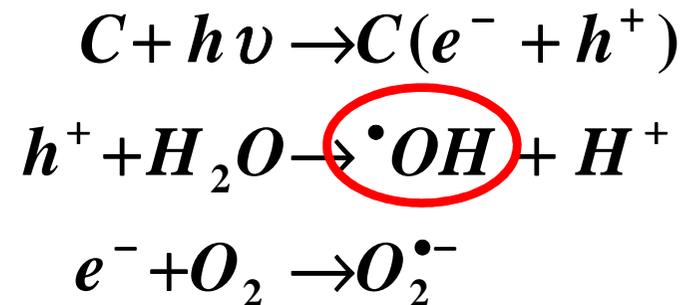
## Fotocatálisis heterogénea con TiO<sub>2</sub>

- ✓ Energía de “band gap” ( $E_G$ ) es la separación energética entre la banda de valencia y de conducción en un semiconductor.
- ✓ Puede ser aportada por un fotón de energía suficiente ( $U$ ).
- ✓ Cualquier fotón de  $\lambda < \lambda_G$  será válido.



$$\lambda_G = \frac{hc}{E_G}$$

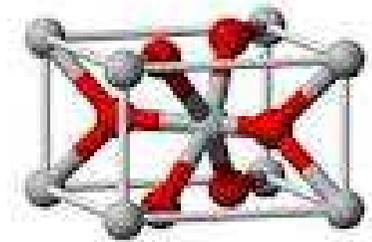
$$U = \frac{hc}{\lambda}$$



## Fotocatálisis heterogénea con $\text{TiO}_2$

$\text{TiO}_2$  se ha mostrado siempre entre los más activos:

- Ⓜ Estable a la corrosión
- Ⓜ Inocuo
- Ⓜ Fácil manejo
- Ⓜ Elevada producción
- Ⓜ Bajo coste
- Ⓜ Reciclable

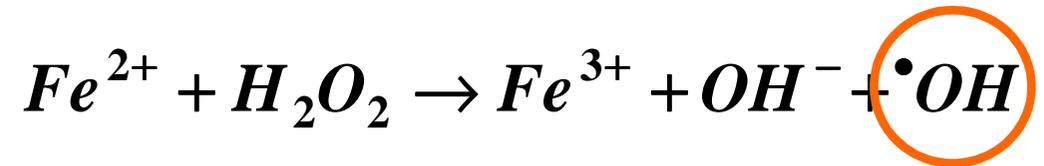


- ✓ En 1976, Carey realiza la primera publicación.
- ✓ A mediados de los años 80 (debido a la creciente preocupación por el medioambiente en todo el mundo), se consideró su aplicación al tratamiento de contaminantes.
- ✓ Desde entonces el interés por el proceso ha sido cada vez mayor

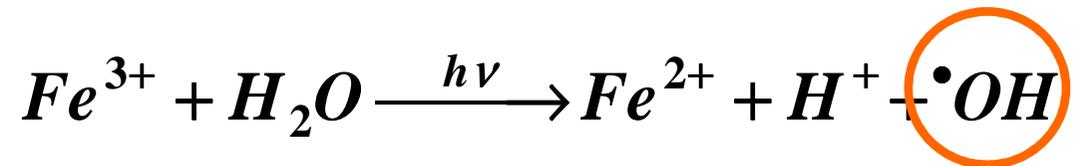
# FOTOCATÁLISIS SOLAR

## Foto-Fenton

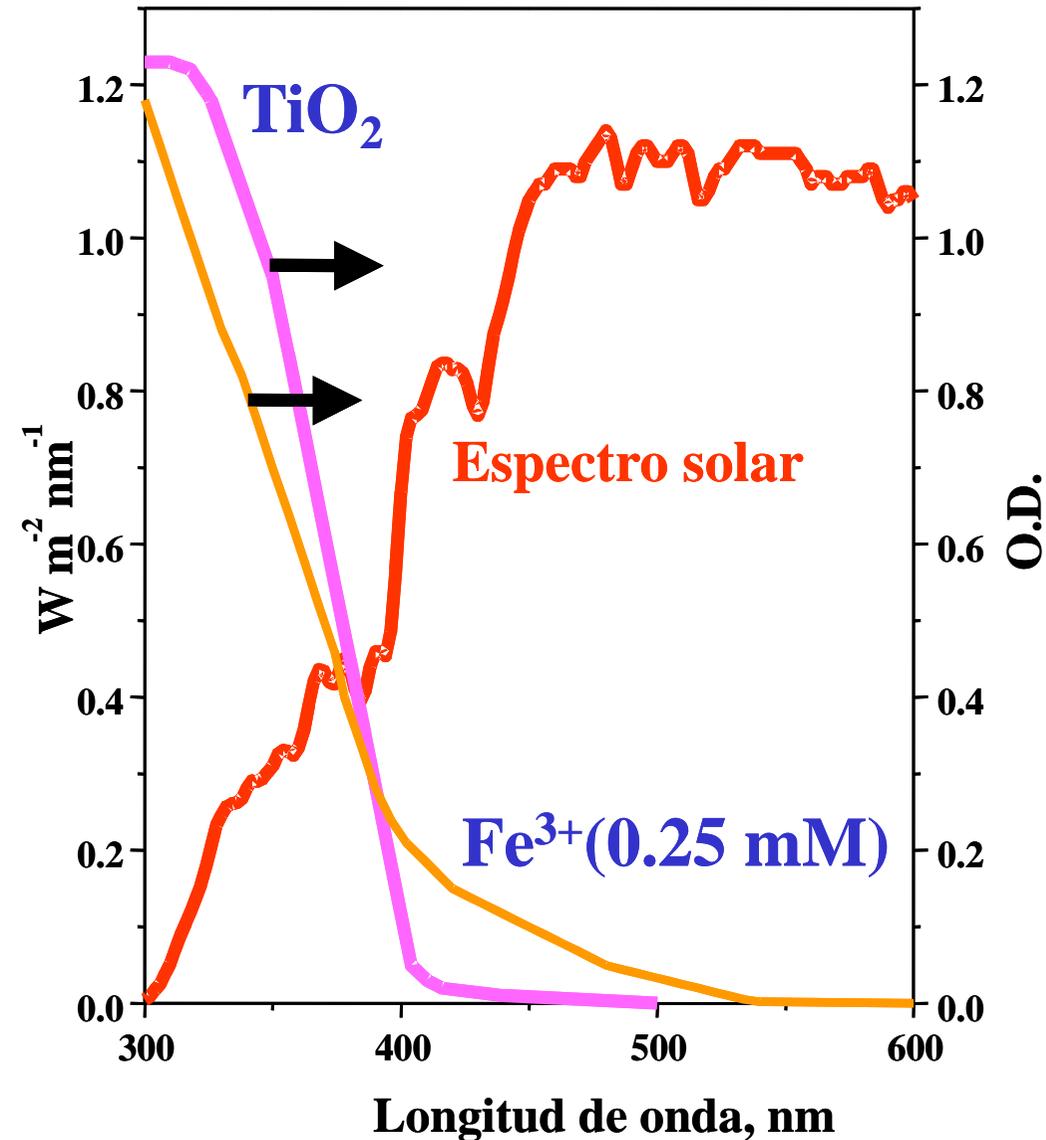
Descrito por H. J. H. Fenton  
(J. Chem. Soc., 1894)



Fenton fotoasistido (foto-Fenton),  
varios autores a principios de 90s.

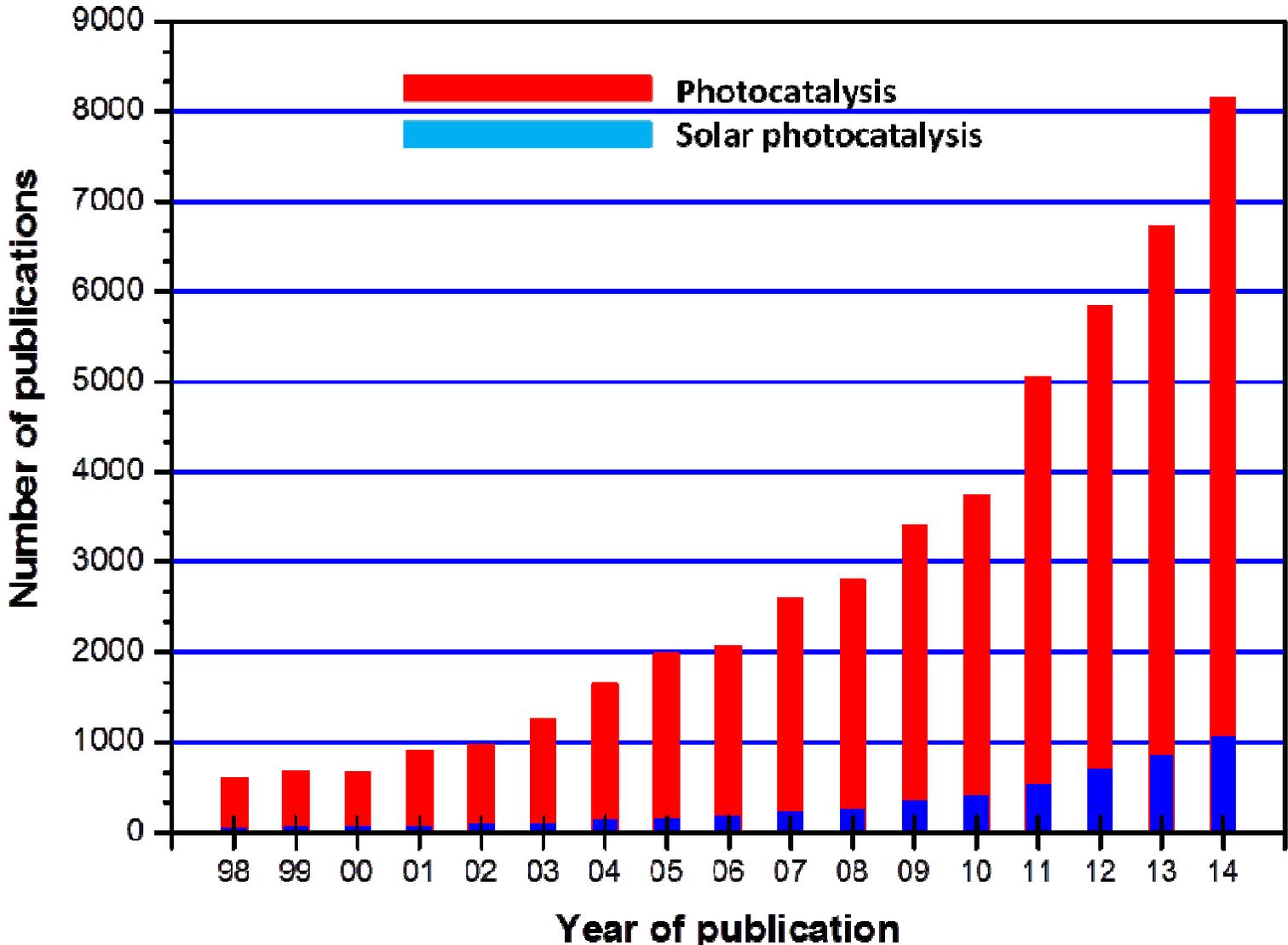


pH 2.7-2.8  
(Catalítico)



# FOTOCATÁLISIS SOLAR

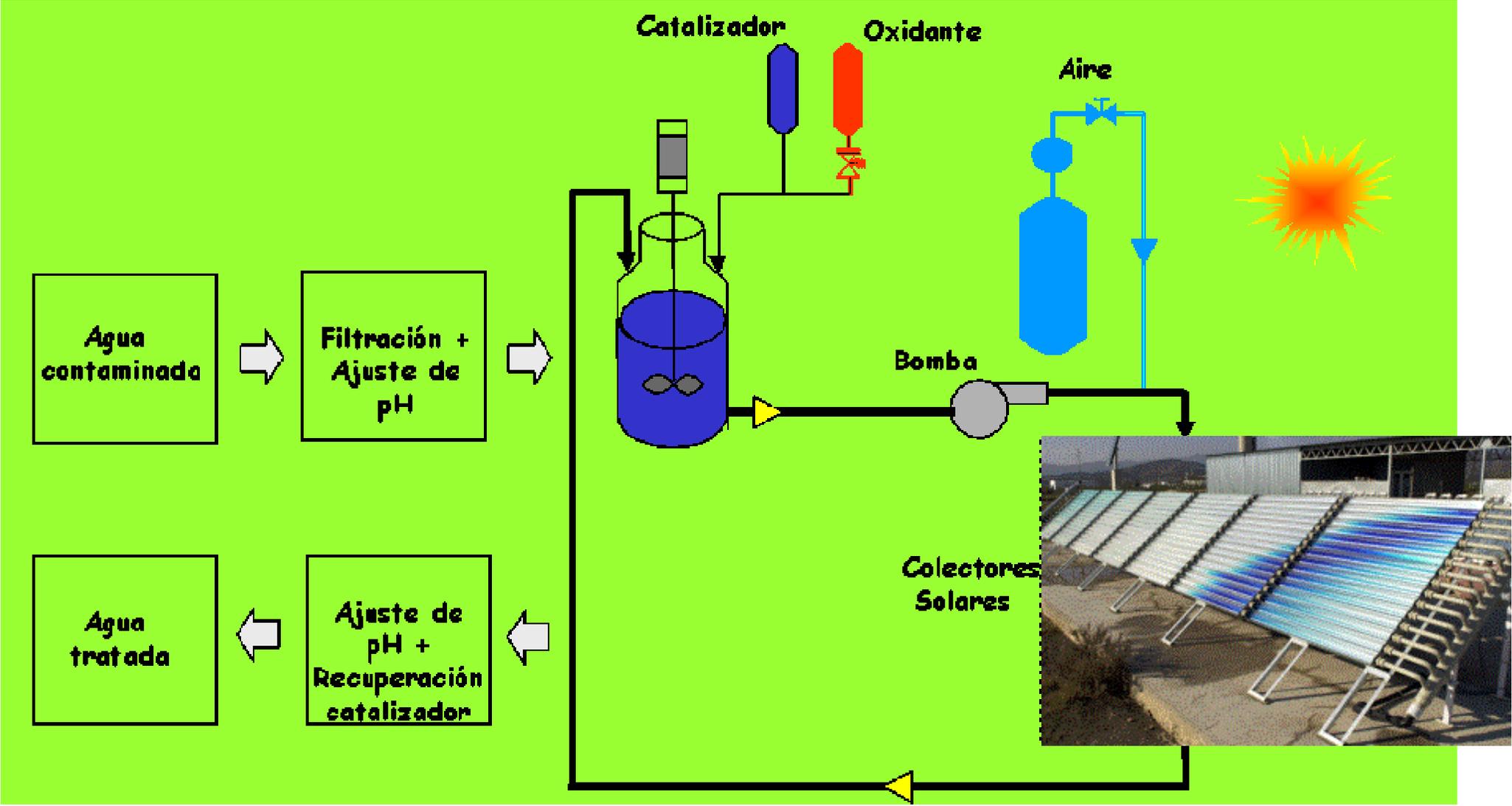
[www.scopus.com](http://www.scopus.com) 2015



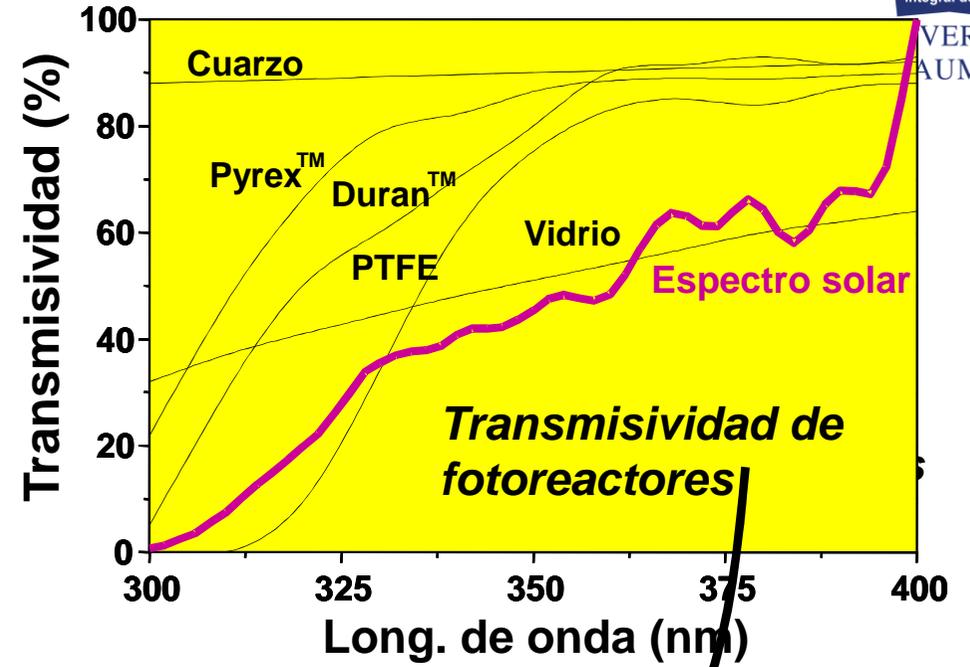
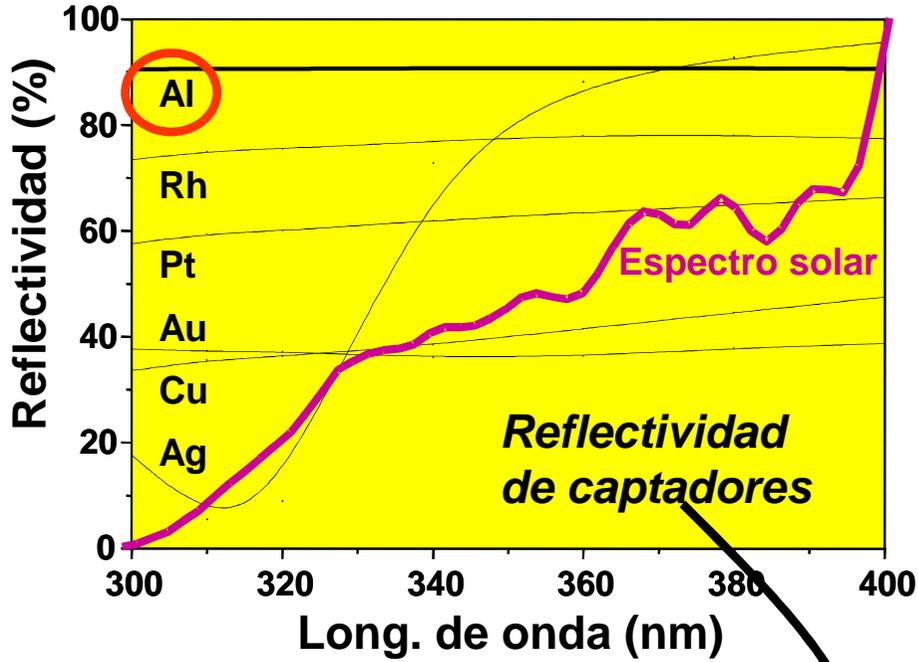
# ÍNDICE

- **Conceptos generales de fotocatálisis solar.**
- ▪ **Captadores solares e instalaciones industriales.**
- **Contaminantes industriales.**
- **Contaminantes emergentes.**

# CAPTADORES e INSTALACIONES



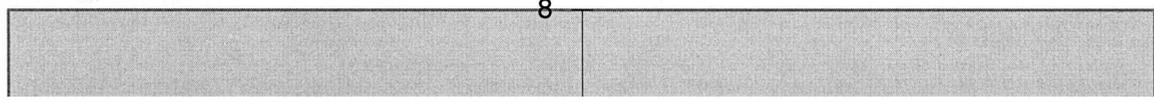
# CAPTADORES e INSTALACIONES



# CAPTADORES e INSTALACIONES

Nuestra elección:

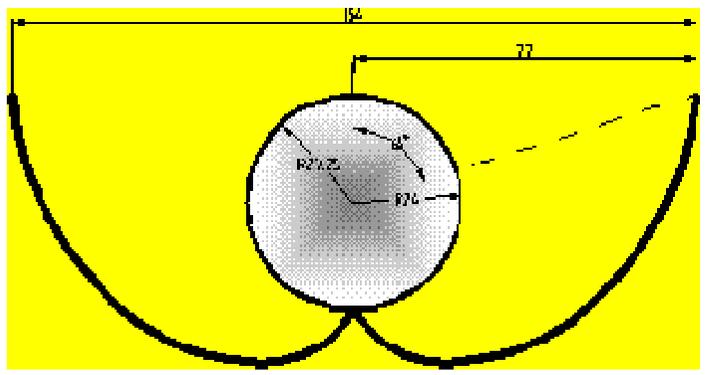
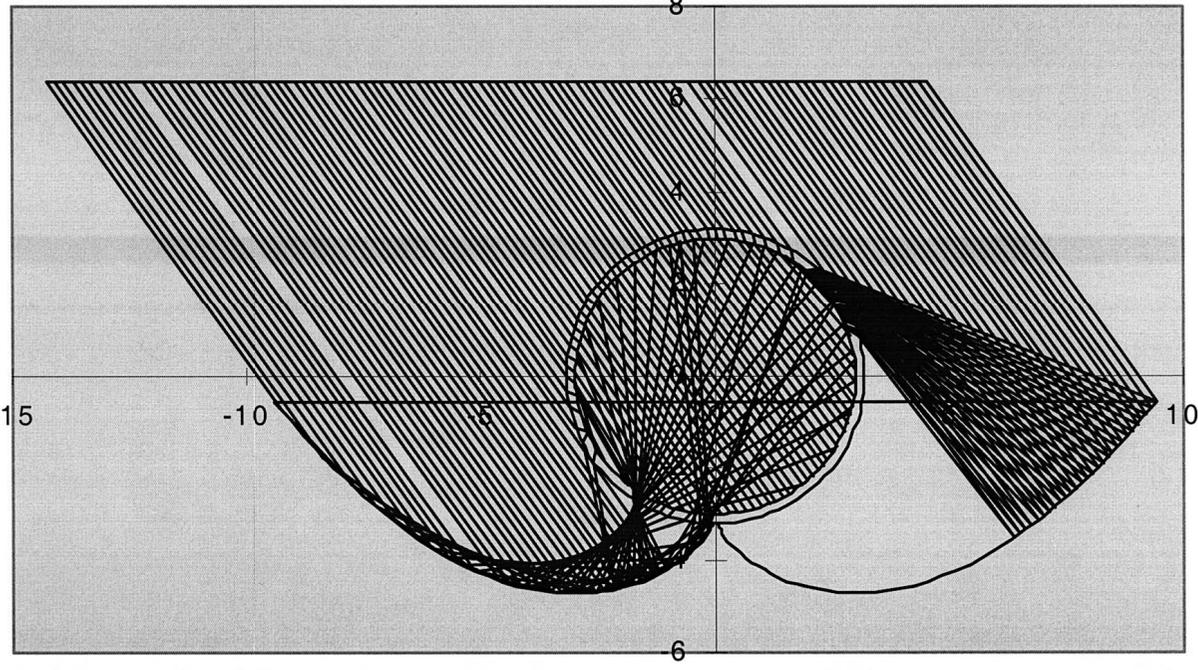
CPC (C=1) for Detox



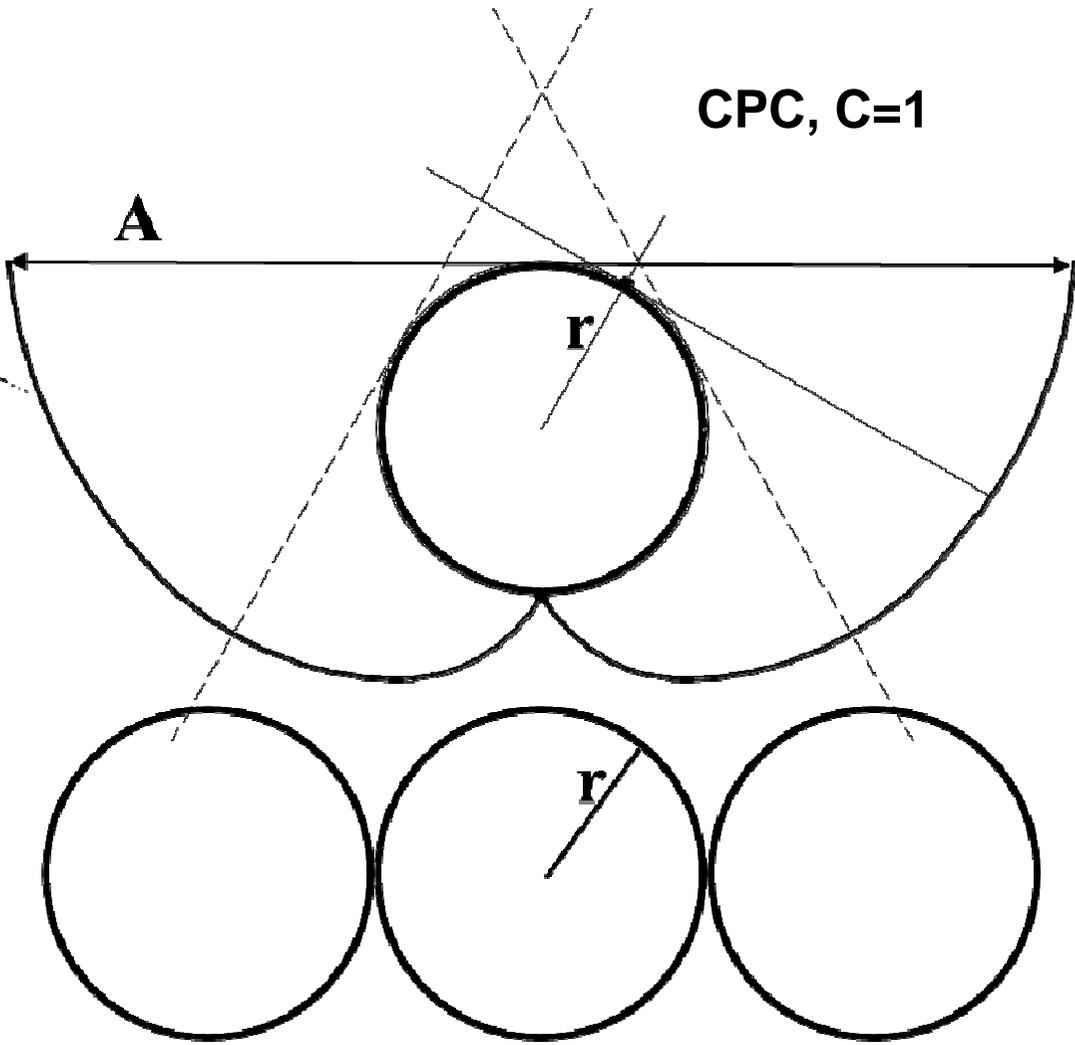
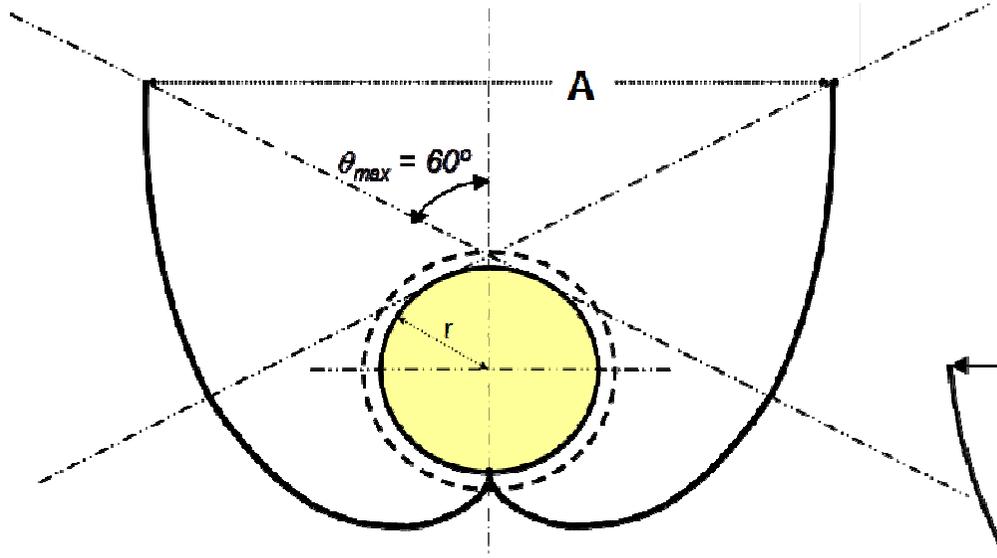
CPC (C=1) for Detox



CPC (C=1) for Detox

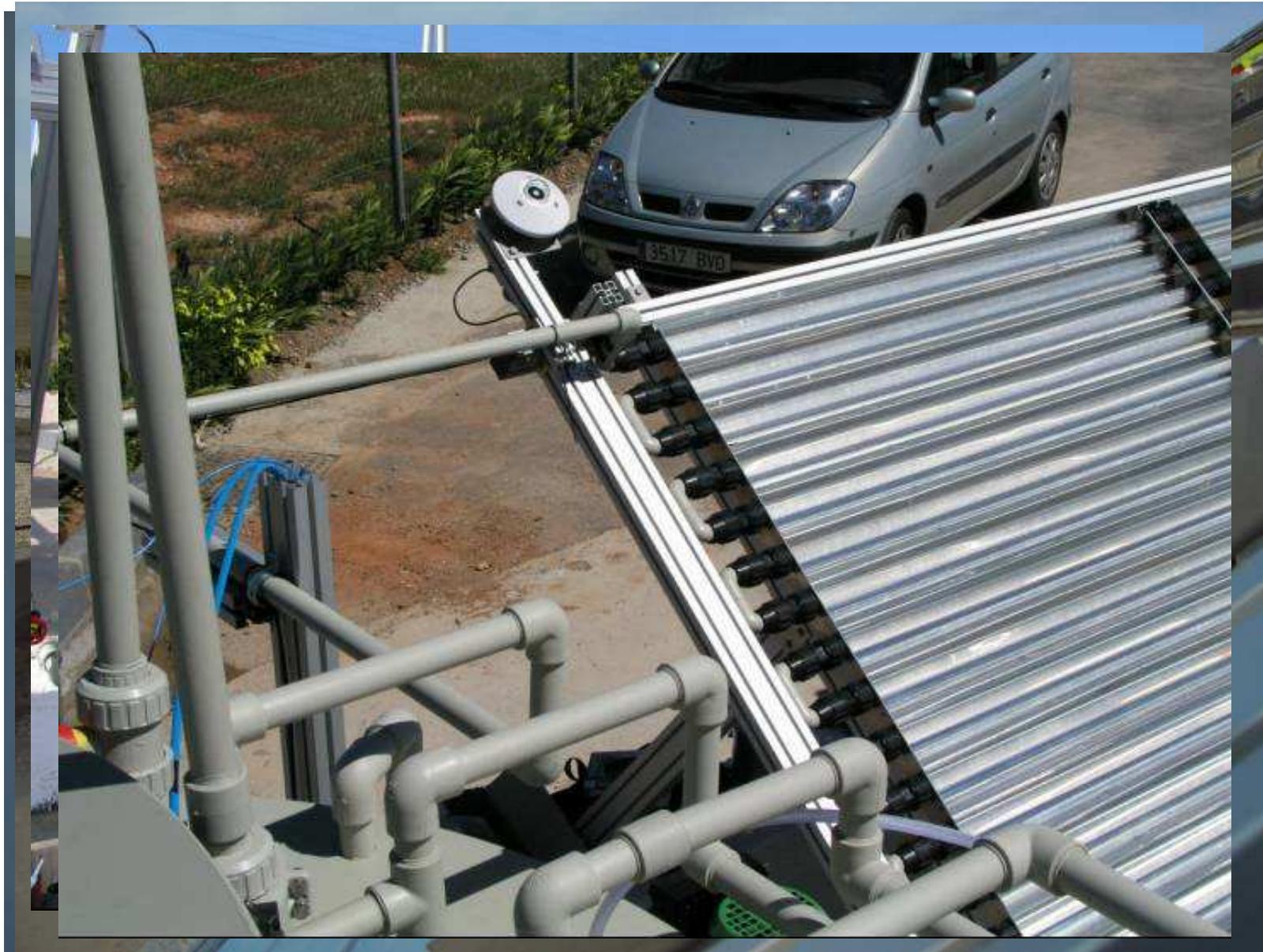


## CPC diseño

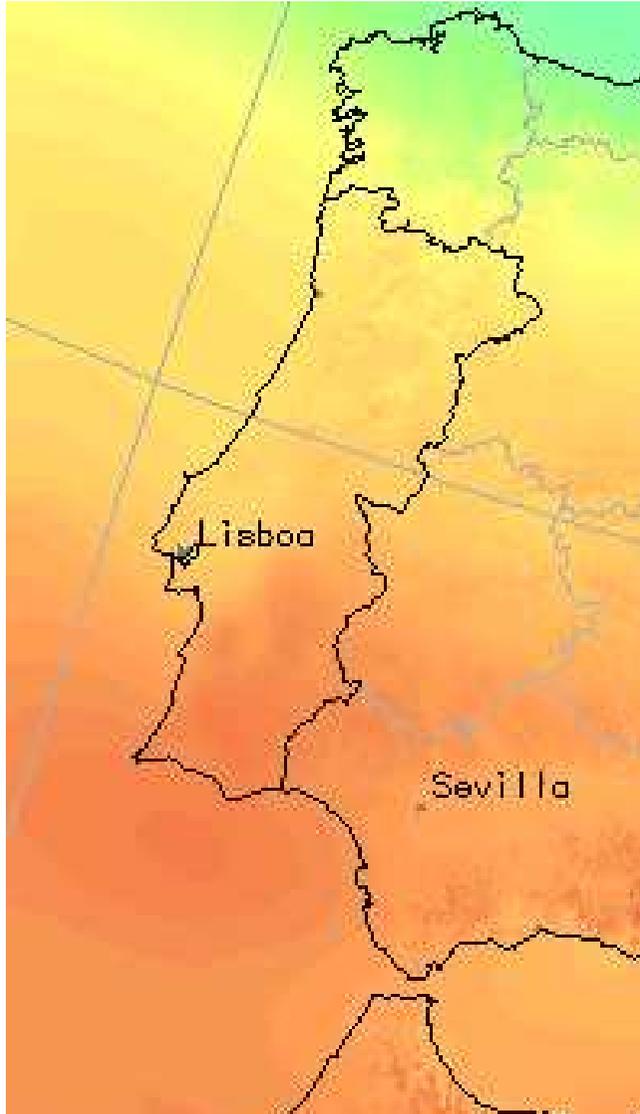




# CAPTADORES e INSTALACIONES



# CAPTADORES e INSTALACIONES



**Instalada en DSM-DERETIL  
Villaricos (ALMERIA)**

# ÍNDICE

- **Conceptos generales de fotocatalisis solar.**
- **Captadores solares e instalaciones industriales.**
- ➔ **Contaminantes industriales.**
- **Contaminantes emergentes.**

# CONTAMINANTES INDUSTRIALES

## Sustancias biodegradables:

- Biofiltros/ fangos activados

## Las sustancias NO biodegradables pueden ser

- No-tóxicas / inertes al tratamiento
- Tóxicas de manera instantánea (aguda)

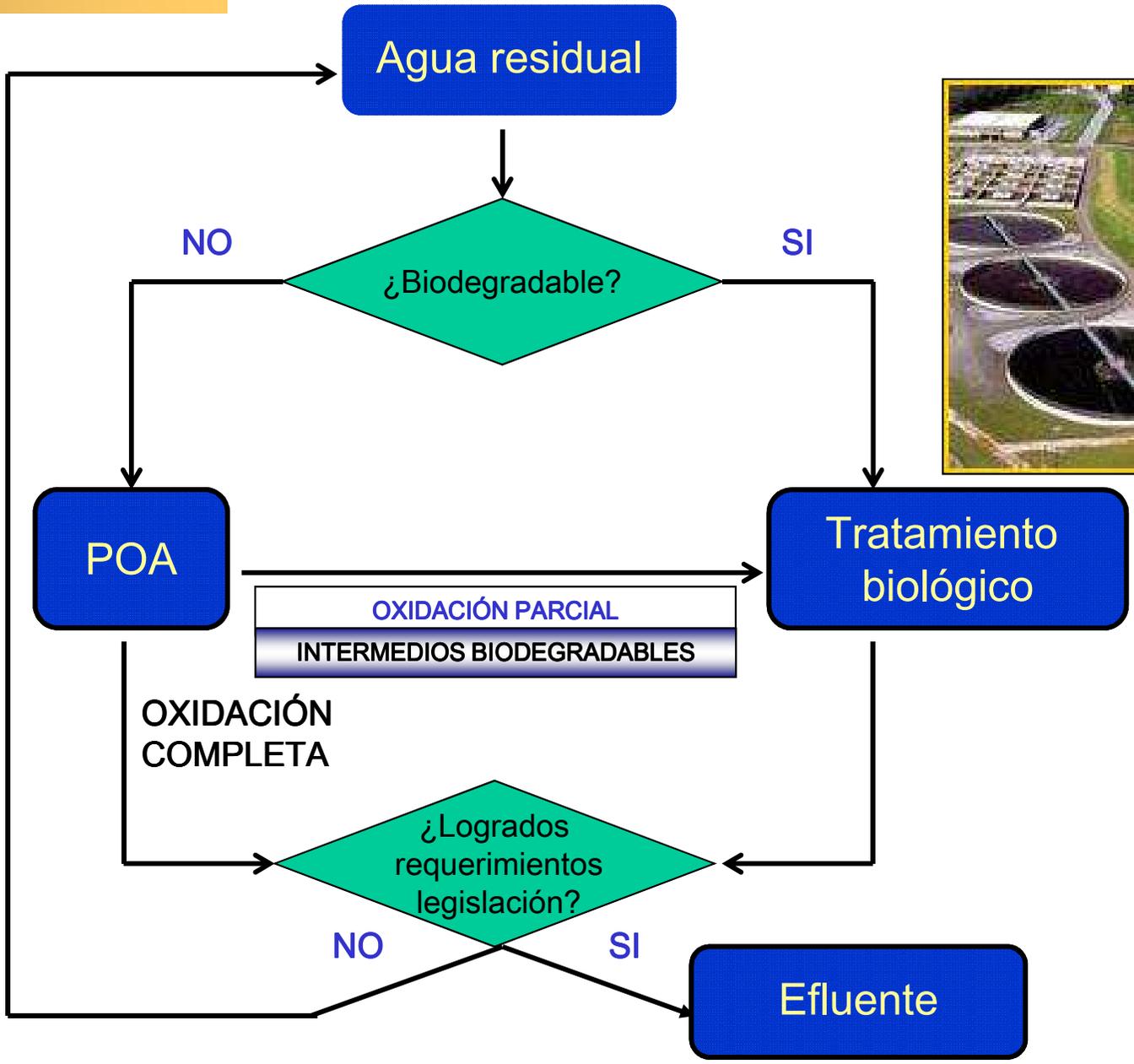
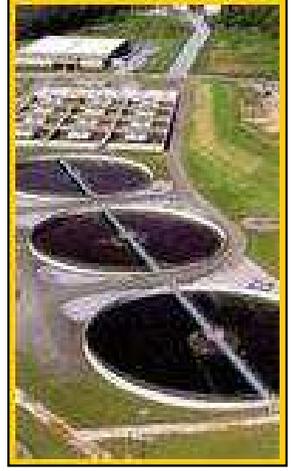


o (crónicas)

nientos  
ativos

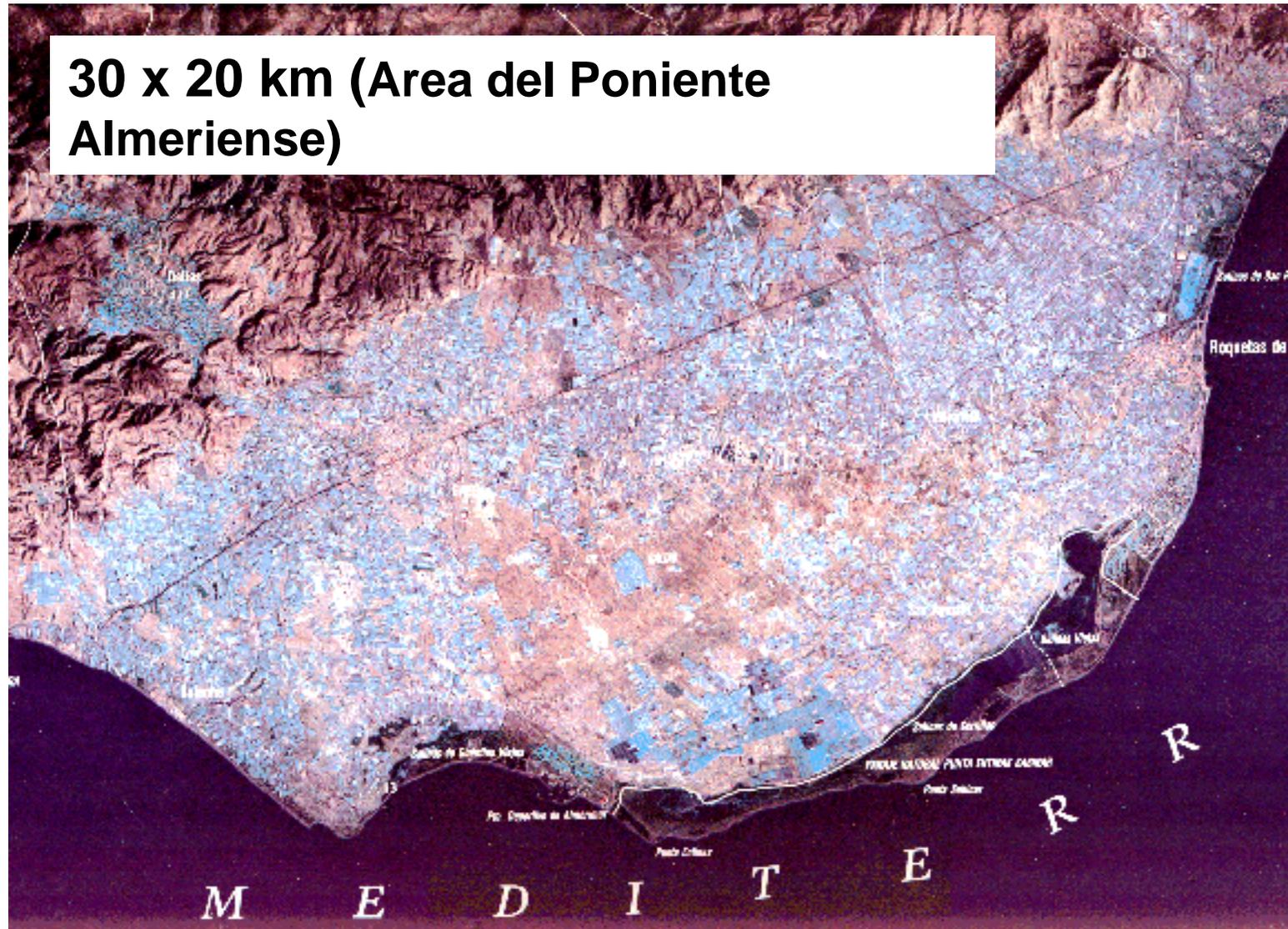


# CONTAMINANTES INDUSTRIALES



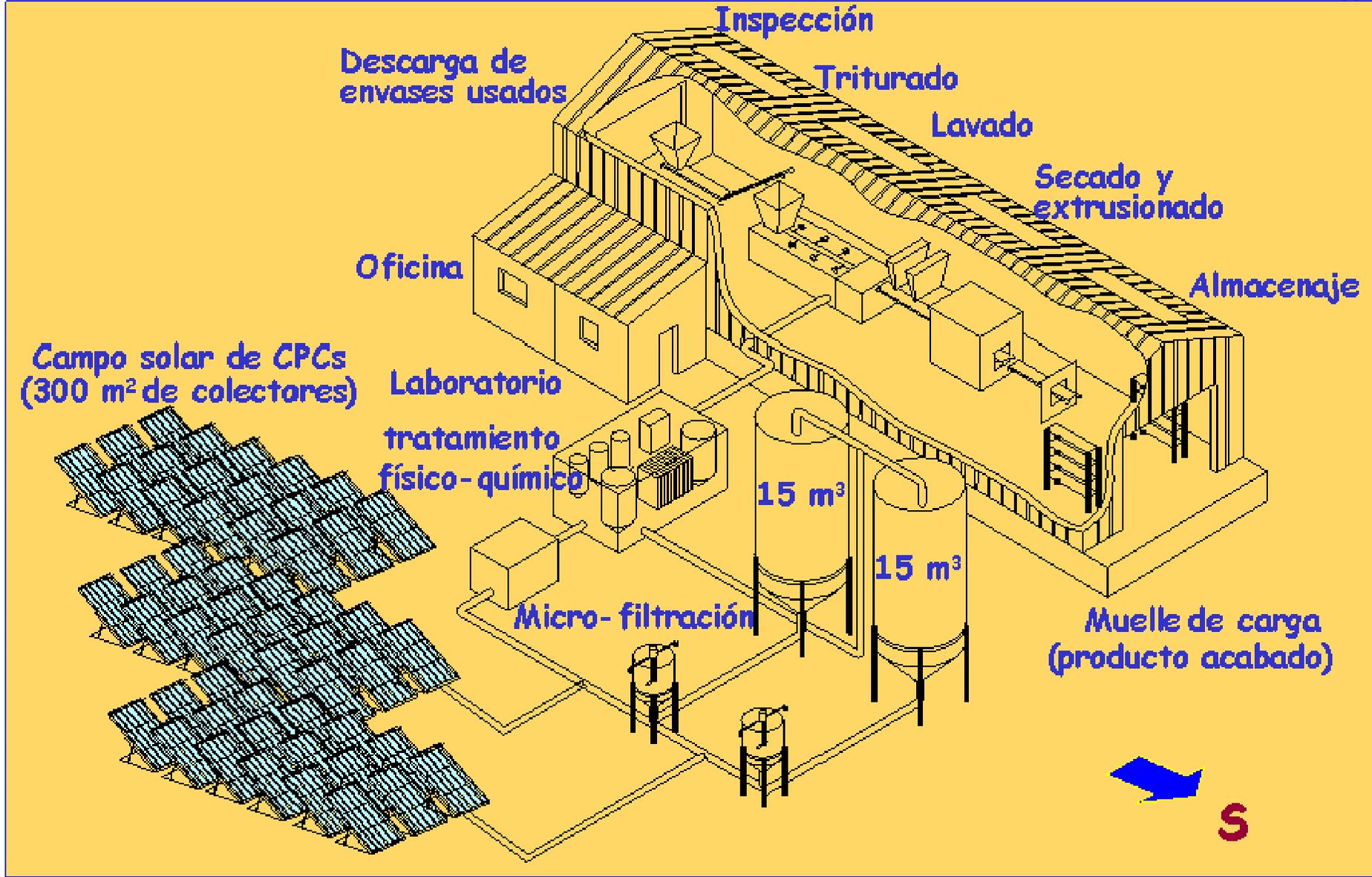
# CONTAMINANTES INDUSTRIALES

30 x 20 km (Area del Poniente Almeriense)



La agricultura intensiva en Almería (2000 MEuro).  
 5,200 Tm fitosanitarios = 2 millones de envases (plástico) importantes para la recogida selectiva de invernaderos. Los problemas ambientales asociados a el son diversos. Uno de estos problemas es el transporte a la planta de reciclado de plástico contaminada con cientos de mg/L de plaguicidas.

# CONTAMINANTES INDUSTRIALES



# CONTAMINANTES INDUSTRIALES

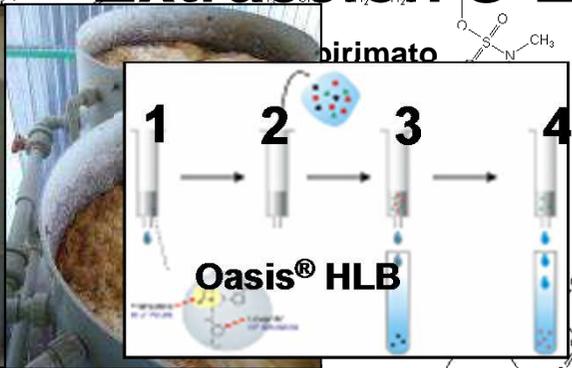


# CONTAMINANTES INDUSTRIALES



# CONTAMINANTES INDUSTRIALES

## Plaguicidas en agua (LC-MS)



AGUA LAVADO ENVASES



TOC<sub>0</sub>: 500 mg/L

Contaminante	Concentración (mg/L)	Eliminación (%)
Tebufozida	11.4	>99
Espinosin a	62.9	>99
Bupirimato	71.1	>99
Fenamifos	30 - 40 %	>99
Azoxistrobina	73.3	>99
Malation	83.3	>99
Tebufozida	63.5	>99

## LC-TOF-MS (ESI+)



# ÍNDICE

- **Conceptos generales de fotocátalisis solar.**
- **Captadores solares e instalaciones industriales.**
- **Contaminantes industriales.**
- **Contaminantes emergentes.**

# CONTAMINANTES EMERGENTES

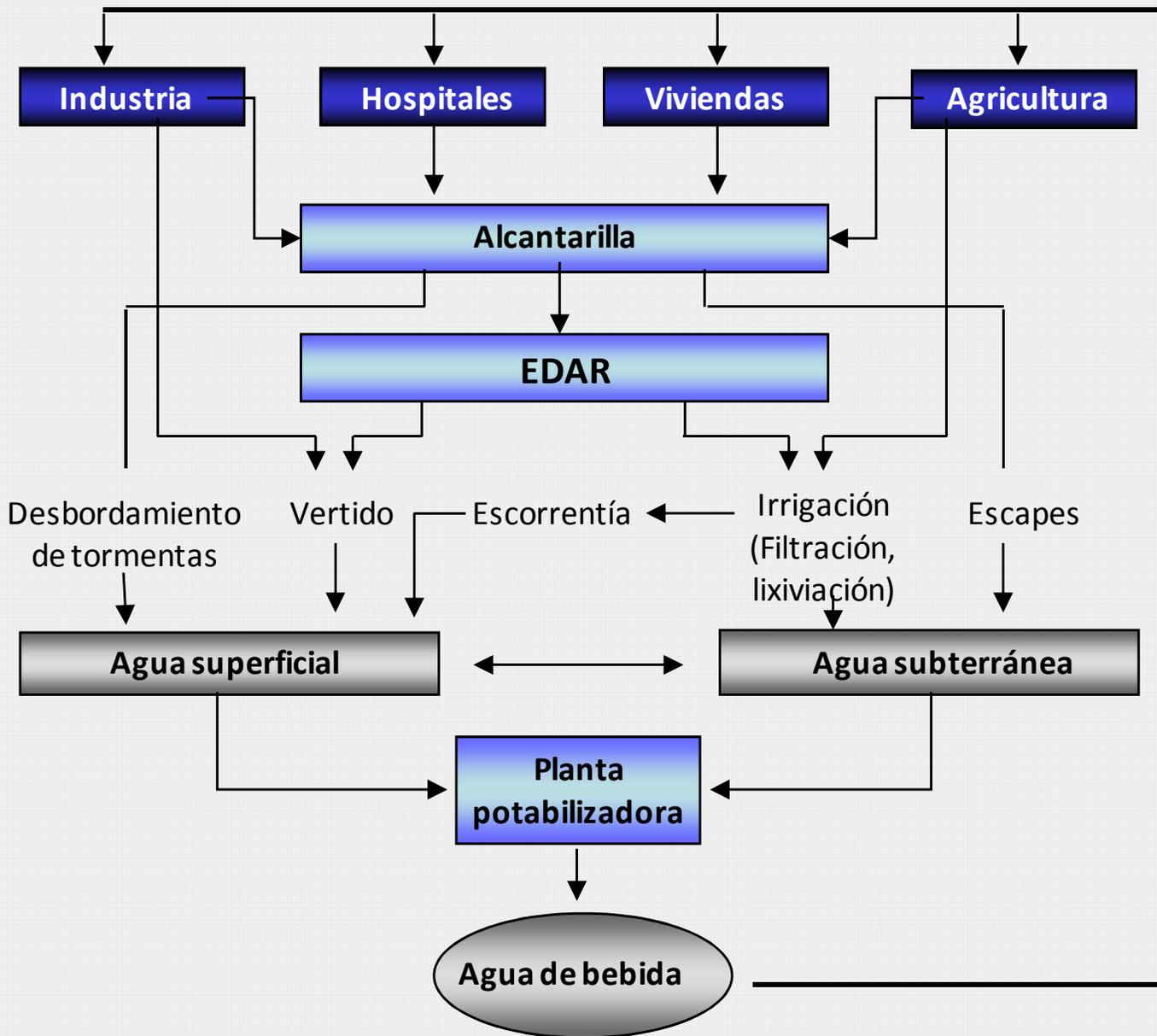
## Tratamiento de Aguas Residuales

Directiva 91/271/EEC ( 98/15/EEC )

- Establece el compromiso entre los estados miembros de recoger y tratar las aguas residuales de aglomeraciones urbanas.
- Hasta el año 2000, construcción de plantas depuradoras para todas las poblaciones hasta de 15.000 habitantes, y a para el 2005 hasta 2.000 habitantes.
- En España la entrada en vigor de esta directiva ha supuesto un gran impulso en materia de saneamiento y depuración de las aguas.



# CONTAMINANTES EMERGENTES



## Contaminantes emergentes (CEs):

previamente no recogidos en la normativa y sin embargo implican un riesgo por su potencial

carácter tóxico, persistente y bioacumulable.

Las EDARs no tienen la capacidad de degradar muchos de los CEs y otros contaminantes y por eso, **los efluentes tienen concentraciones notables.**

# CONTAMINANTES EMERGENTES

## Antibiotics

1. Metronidazole
2. Sulfamethoxazole
3. Trimethoprim
4. Ciprofloxacin
5. Cefotaxime
6. Ofloxacin
7. Erythromycin
8. Tetracycline
9. Norfloxacin
10. Clarithromycin
11. Lincomycin
12. Sulfamethazine
13. Sulfapyridine
14. Sulfadiazine
15. Sulfathiazole
16. Azithromycin
17. Simvastatin

## Analgesic/ Anti-Inflammatory

18. Acetaminophen
19. Indomethacin
20. Fenoprofen
21. Codeine
22. Mefenamic Ac.
23. Ibuprofen
24. Ketorolac
25. Naproxen
26. Diclofenac
27. Ketoprofen
28. Propyphenazone
29. Urbason

## Contrast media

30. Iopromide
31. Iopamidol

## Beta Blockers

32. Atenolol
33. Propranolol
34. Sotalol
35. Metoprolol
36. Nadolol

## Antihistamines

37. Famotidine,
38. Lansoprazole
39. Ranitidine
40. Omeprazole
41. Loratadine

## Diuretics

42. Furosemide
43. Hydrochlorothiazide

## Antidepressants

44. Fluoxetine
45. Paroxetine
46. Venlafaxine
47. Citalopram
48. Amitriptyline
49. Clomipramine

## Lipid regulators

50. Fenofibrate
51. Bezafibrate
52. Gemfibrozil
53. Pravastatin
54. Mevastatin
55. Simvastatin

## Sympathomimetics

56. Salbutamol
57. Terbutaline

## Antiepileptic Psychiatric drug

58. Carbamazepine
59. Diazepam
60. Primidone

## Antineoplastics

61. Ifosfamide
62. Cyclophosphamide
63. Tamoxifen

## Anesthetics

64. Mepivacaine

## Coricosteroides

65. Methylprednisolone

## Anti-Infective

66. Clotrimazole

## Filtros UV

67. Benzophenone-3
68. Camphor
69. Cinnamate
70. Octocrylene

## Retardantes de llama

71. TCPP oekanal

## Metabolites

72. 4-Acetoaminoantipyrine
73. 4-Formylaminoantipyrin
74. 4-Methylaminoantipyrine
75. 4-Dimethylaminoantipyrine
76. 4-Aminoantipyrine
77. Paraxanthine
78. Carbamaz.10,11-epoxide
79. Antipyrine
80. Fenofibric Acid
81. Clofibrac acid
82. Cotinine
83. Salicylic acid

## Pesticides

84. Atrazine
85. Clorpyrifos
86. Clorfenvinphos
87. Diuron
88. Isoproturon
89. Simazine
90. Permetrina
91. Endosulfan

## Plastic additives

92. Bisfenol-A

## Disinfectants

93. Biphenylol
94. Chlorophene
95. Triclosan

## Others

96. Nicotine
97. Caffeine

## Fragancias

98. Celestolide
99. Phantolide
100. Traseolide
101. Galaxolide
102. Ketone
103. Tonalide
104. Musk xilene
105. Musk ketone

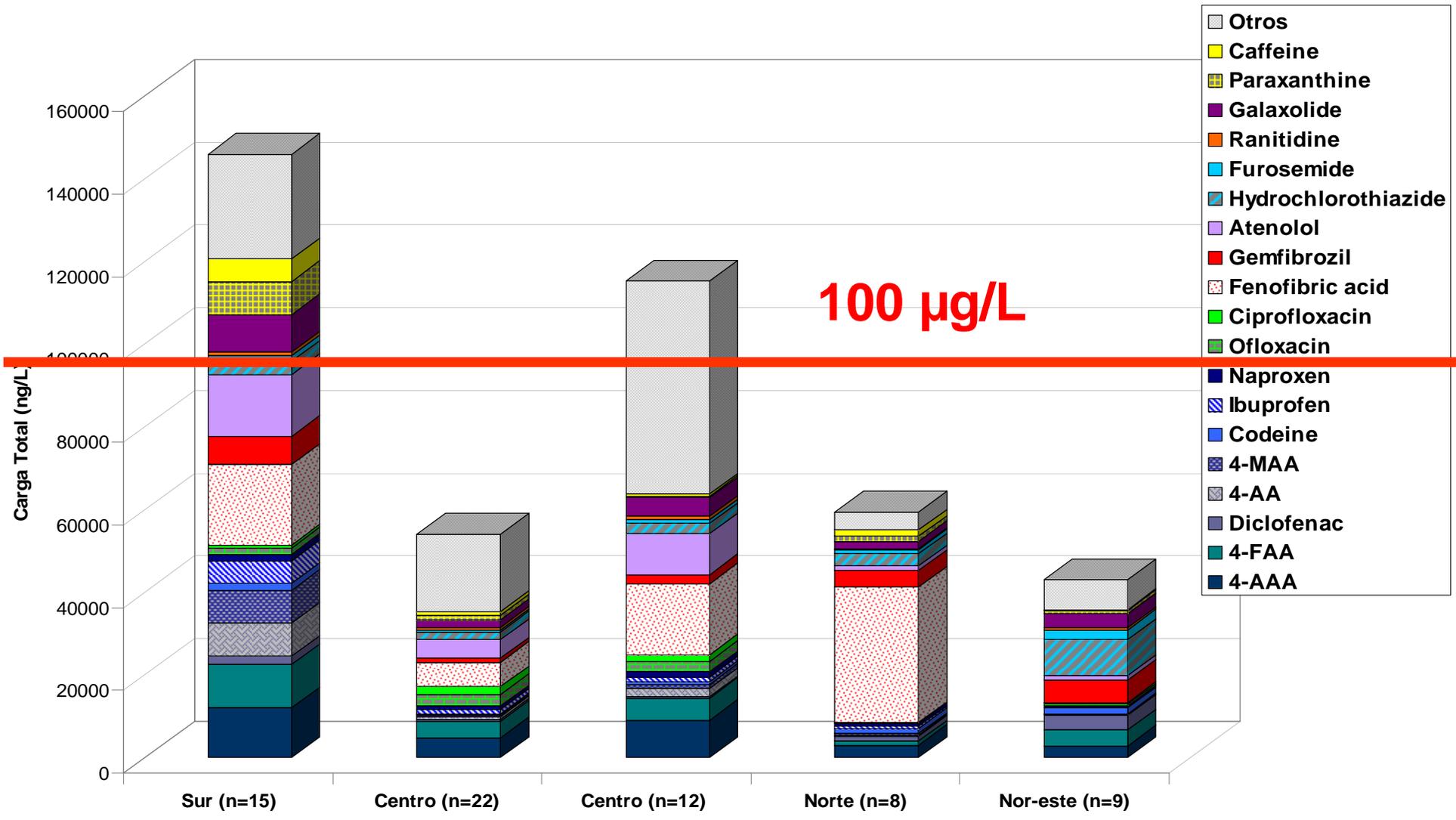
## Antioxidantes

106. BHT

## PAHs

107. Acenaphthene
108. Acenaphthylene
109. Anthracene
110. Benzo[a]anthracene
111. Benzo[a]fluoranthene
112. Benzo[a]pyrene
113. Benzo[k]fluoranthene
114. Crysenes
115. Fluoranthene
116. Fluorene
117. Naphtalene
118. Phenantrene
119. Pyrene

# CONTAMINANTES EMERGENTES



# CONTAMINANTES EMERGENTES

100 µg/L, efluente de EDAR

250 L/persona (España)

45.000.000 (España)

25 g/persona, por día

1.125.000 kg/día

410.625 Tm/año

2010, Gulf of Mexico

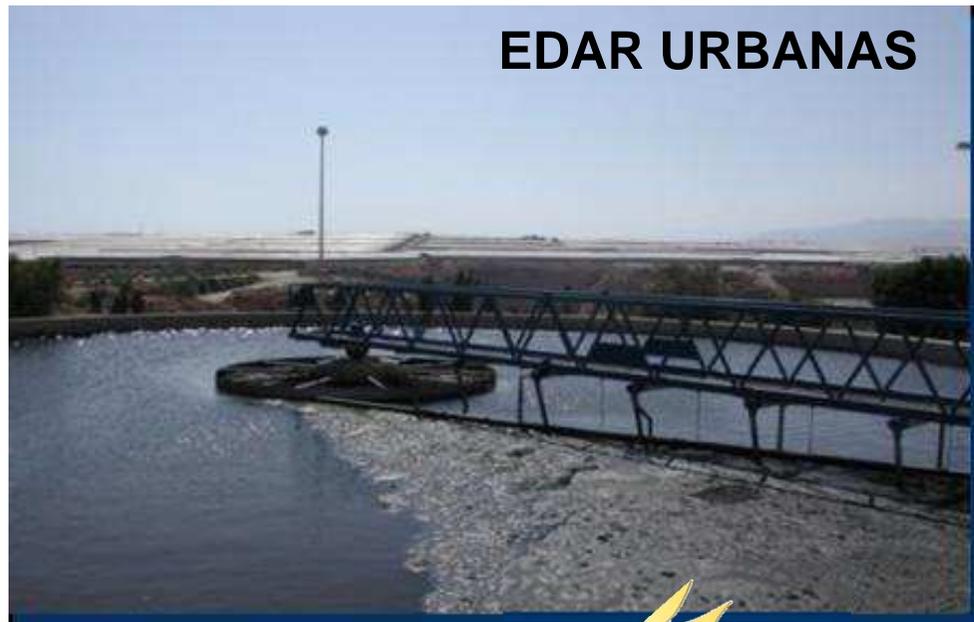
**779.000 tons of crude oil !!!**



## NUEVOS RIESGOS

- **Persistentes, riesgos ampliamente reconocidos**, como POPs o PCBs (tóxicos, bioacumulables, persistentes-continua introducción medio ambiente)
- **Concentraciones bajas en el medioambiente (ng-µg/L)**, riesgo ecológico desconocido en organismos “no-objetivo”. Efectos aditivos o sinérgicos.
- **Desarrollo y Crecimiento de Riesgos Inesperados** (debido al incremento de su consumo, como MTBE o Triclosan).
- **Riesgos latentes, ocultos** (riesgos existentes no reconocidos durante un tiempo, ahora considerados, como PPCPs).
- **Creciente demanda de información sobre toxicidad potencial**, escasez de datos, hasta el momento solo test toxicidad aguda. Continuamente vertidos al medio ambiente- toxicidad crónica.
- **Riesgos futuros, actualmente no considerados** (productos químicos y fármacos de nueva generación, productos de transformación).
- **Mayor preocupación actual centrada en disruptores endocrinos (EDCs) y antibióticos**, otros (carbamazepina, diclofenaco, propranolol), metabolitos.

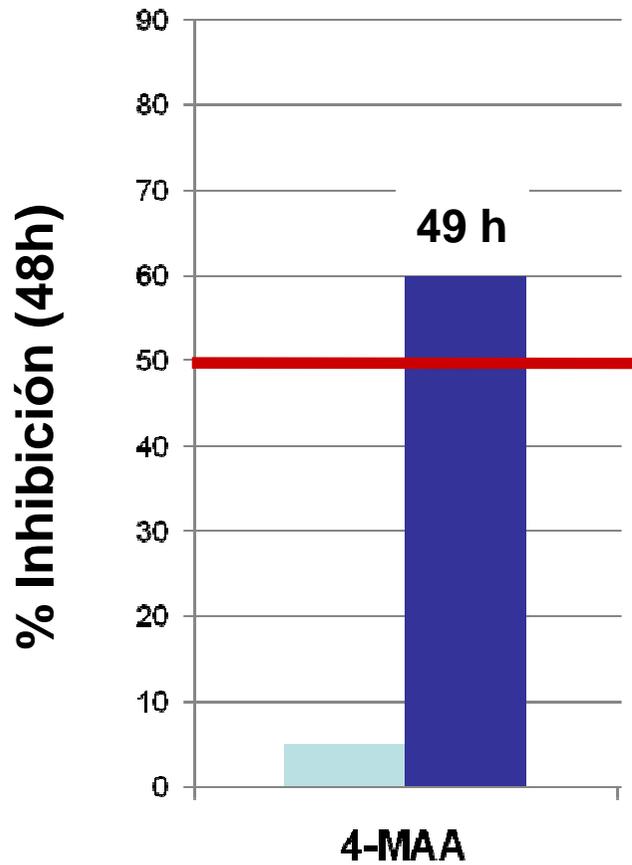
# CONTAMINANTES EMERGENTES



# CONTAMINANTES EMERGENTES

## Productos de transformación: Toxicidad

### Evolución de toxicidad de 4-MAA durante fotólisis



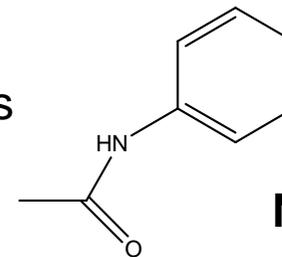
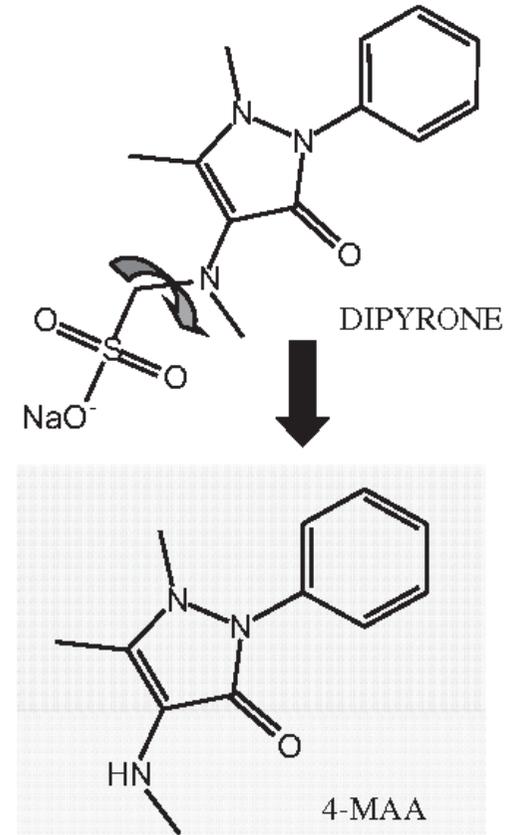
50% Inhibición

### TEST TOXICIDAD



*Daphnia Magna*

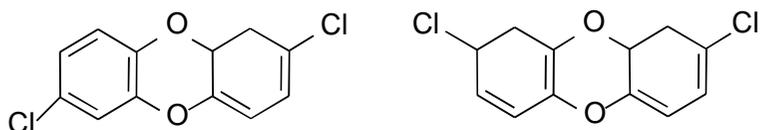
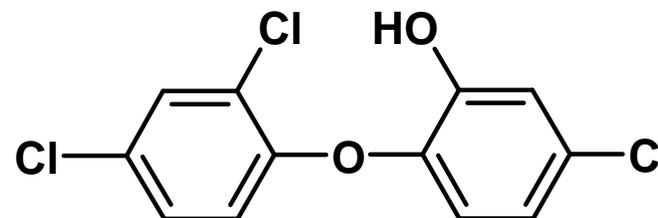
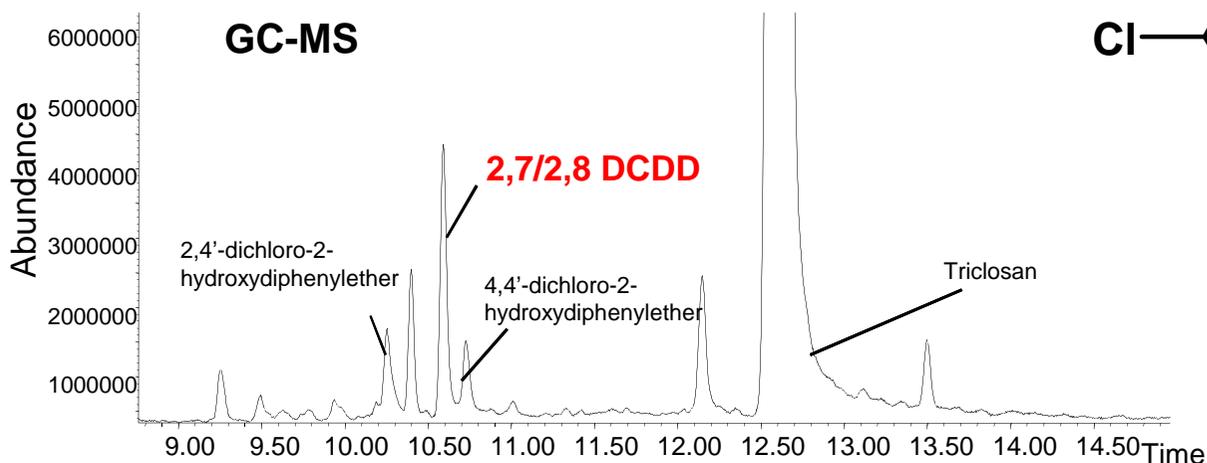
- Inicio
- Después fotólisis



N- phenylacetamide

# CONTAMINANTES EMERGENTES

## TRICLOSAN- Fotolisis

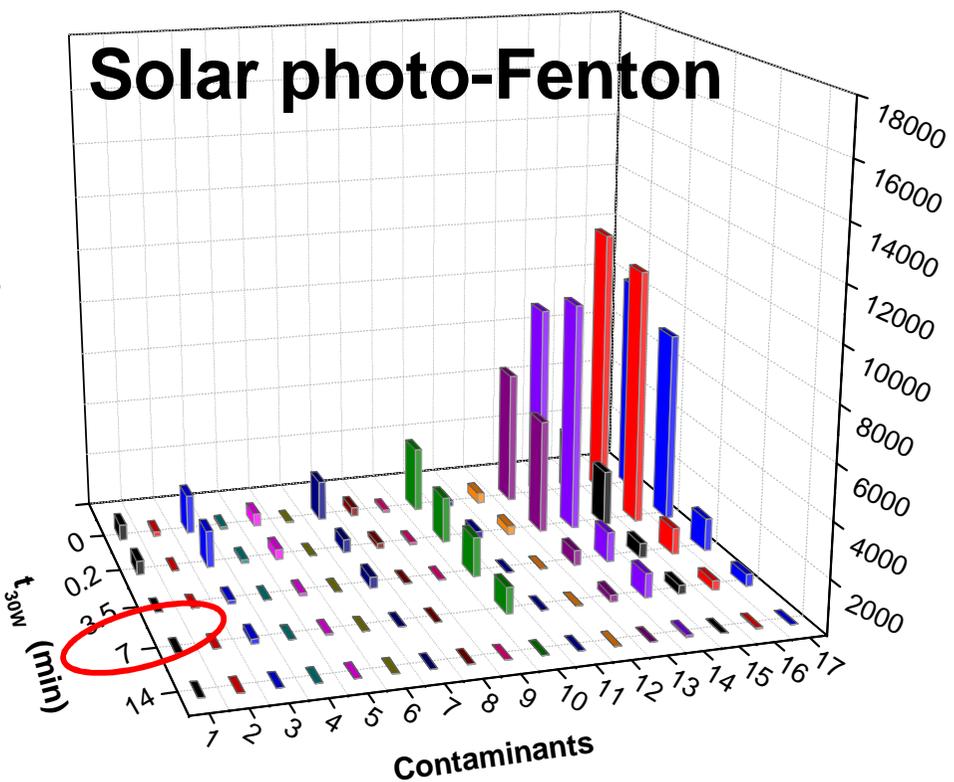
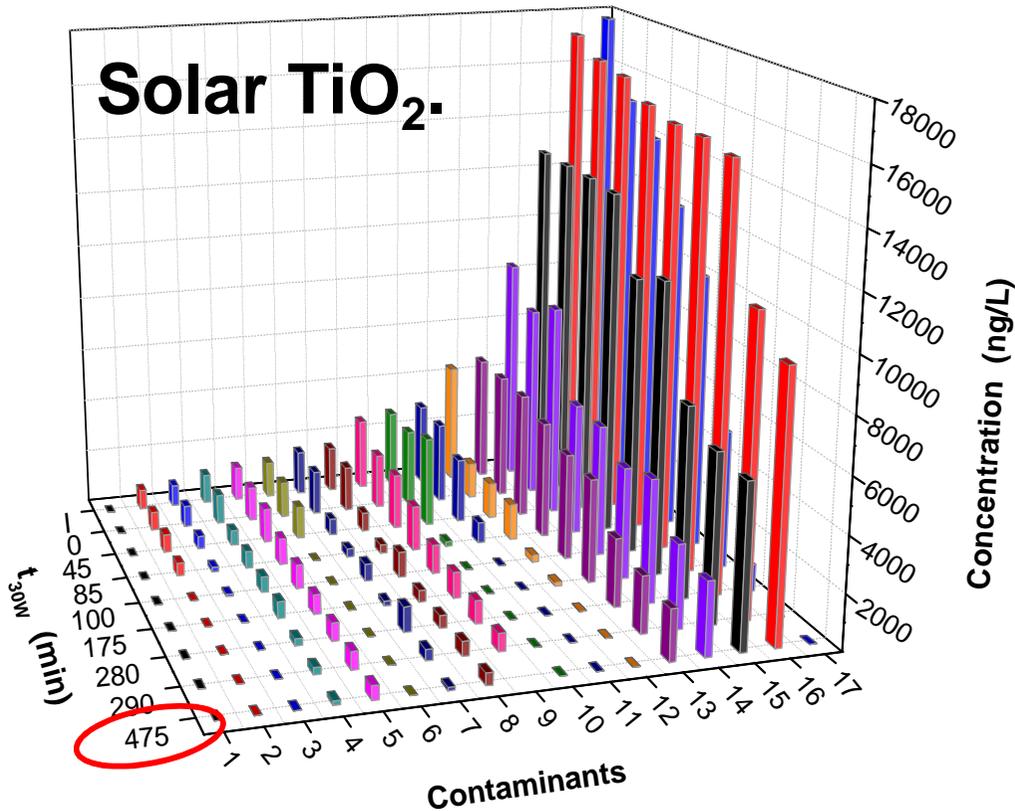


**2,7 / 2,8-dicloro dibenzo-p-dioxin es identificado como resultado de fotolisis de triclosan y se ha detectado en efluentes de EDAR.**



# CONTAMINANTES EMERGENTES Treatment of ECs

Tratamiento mediante fotocátalisis solar de efluente de EDAR evaluado mediante HPLC-MS (pre-concentración mediante extracción en fase sólida).



- |                 |                 |                        |
|-----------------|-----------------|------------------------|
| 1-Bisphenol A;  | 2-Ibuprofen;    | 3-Hydrochlorothiazide; |
| 4-Diuron;       | 5-Atenolol;     | 6-4-AA;                |
| 7-Diclofenac;   | 8-Ofloxacin;    | 9-Trimethoprim;        |
| 10-Gemfibrozil; | 11-4-MAA;       | 12-Naproxen;           |
| 13-4-FAA;       | 14- $\Sigma$ C; | 15-4-AAA;              |
|                 |                 | 16-Caffeine;           |
|                 |                 | 17-Paraxanthine        |

Contaminantes > 1000 ng L<sup>-1</sup>.  
 $\Sigma$ C = resto de contaminantes < 1000 ng L<sup>-1</sup>

# AGRADECIMIENTOS



**Unidad de Tratamientos Solares de Agua.  
Plataforma Solar de Almería.**