

## Reutilización de aguas residuales mediante un novedoso proceso de fotocátalisis vehiculado por micropartículas magnéticas “MAGNOX”

**Autores/Authors:** *Isabel Tormos (Técnico I+D+i, FACSA, [itormos@grupogimeno.com](mailto:itormos@grupogimeno.com)), Ignacio Pastor (Coordinador EDAR Alicante-Murcia, FACSA, [ipastor@facsa.com](mailto:ipastor@facsa.com)), Francisco Valero (Jefe explotación EDAR, FACSA, [fvalero@facsa.com](mailto:fvalero@facsa.com)), José Guillermo Berlanga (Director Área I+D+i, FACSA, [jgberlanga@grupogimeno.com](mailto:jgberlanga@grupogimeno.com)), Manuel Abellán (Responsable de Explotaciones de Zona I, ESAMUR, [manuel.abellan@esamur.com](mailto:manuel.abellan@esamur.com)), Pedro Simón (Director Técnico, ESAMUR, [pedro.simon@esamur.com](mailto:pedro.simon@esamur.com))/ Isabel Tormos (R&D Technician, FACSA, [itormos@grupogimeno.com](mailto:itormos@grupogimeno.com)), Ignacio Pastor (Alicante-Murcia WWTP coordinator, FACSA, [ipastor@facsa.com](mailto:ipastor@facsa.com)), Francisco Valero (WWTP Technician, FACSA, [fvalero@facsa.com](mailto:fvalero@facsa.com)), José Guillermo Berlanga (Head of R&D Area, FACSA, [jgberlanga@grupogimeno.com](mailto:jgberlanga@grupogimeno.com)), Manuel Abellán (Head of Zone I WWTP, ESAMUR, [manuel.abellan@esamur.com](mailto:manuel.abellan@esamur.com)), Pedro Simón (Head of Technical Area, ESAMUR, [pedro.simon@esamur.com](mailto:pedro.simon@esamur.com))*

### **Resumen:**

El proyecto MAGNOX pretende desarrollar un nuevo proceso fotocatalítico que permita la descontaminación del agua mediante la eliminación de contaminantes persistentes y su desinfección. Este nuevo proceso, se basa en un reactor UV que trabaja junto con novedosas micropartículas magnéticas de  $\text{TiO}_2$  con el objetivo de superar, el rendimiento de otros procesos existentes para el tratamiento terciario y la desinfección de aguas residuales urbanas e industriales, así como la eliminación de sustancias prioritarias y contaminantes emergentes. La planta piloto diseñada consiste en un reactor UV vertical de 32.5 L con lámpara UV y un sistema de atrapamiento de micropartículas magnéticas. Los primeros ensayos piloto en EDAR se llevaron a cabo con agua potable y una vez optimizados, se realizaron con agua residual y una solución de 5 ppm de Rodamina B y micropartículas de  $\text{TiO}_2$  a diferentes concentraciones. Se observó que al aumentar la concentración de fotocatalizador, la velocidad cinética de degradación de Rodamina B aumentaba considerablemente y esto fue indicativo de una alta actividad fotocatalítica de las micropartículas sintetizadas y, consecuentemente, del éxito del proyecto. Actualmente, se está trabajando en la fotocátalisis de algunos contaminantes emergentes presentes en las aguas residuales (diclofenaco, carbamacepina, etc.). Se espera disponer de resultados de esta fase a mediados de 2018.

### **Abstract:**

The MAGNOX project aims to develop a new photocatalytic process that allows water decontamination by removing persistent pollutants and water disinfecting. This new process is based on a UV reactor that works together with novel magnetic  $\text{TiO}_2$  microparticles in order to overcome the performance of other existing processes for tertiary treatment and disinfection of urban and industrial wastewater, as well as the priority substances and emerging pollutants removal. The pilot plant consists in a vertical UV reactor of 32,5 L with an UV lamp and a magnetic microparticle trapping system. The first pilot trials in WWTP were carried out with drinking water and once optimized, the carried out with waste water and a 5 ppm solution of Rhodamine B and different concentrations of  $\text{TiO}_2$  microparticles. It was observed that when increasing the photocatalysis concentration, the Rhodamine B kinetic rate degradation increased considerably and this was indicative of a high photocatalytic activity of the synthesized microparticles and, consequently, of the success of the project. Nowadays, we are working on the photocatalysis of some emerging pollutants present in wastewater (diclofenac, carbamazepine, etc.). It is expected to have results from this phase by mid 2018.

# 1 OBJETIVO

## 1.1 Introducción

Las aguas urbanas que llegan a las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) a través del alcantarillado, contienen numerosos contaminantes que deben ser eliminados. Las depuradoras convencionales tienen implementados diferentes tratamientos convencionales que permiten reducir la carga orgánica y los nutrientes (nitrógeno y fósforo) pero no están diseñadas para la eliminación de otro tipo de contaminantes como son los fármacos, las drogas y otros compuestos. Por este motivo, es necesario trabajar en el sector del tratamiento de aguas residuales en novedosos tratamientos que sí permitan su eliminación; además de la reutilización de las mismas.

Los procesos que están en continua investigación para conseguir este fin son los Procesos de Oxidación Avanzada (POA), entre los que se encuentran los procesos fotocatalíticos los cuales emplean un fotocatalizador (como del Dióxido de Titanio,  $\text{TiO}_2$ ) y la radiación ultravioleta.

Cuando el  $\text{TiO}_2$  se expone a una radiación con una energía igual o superior a la de su bandgap, se produce el salto de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción generándose un hueco en ésta última. Los pares electrón-hueco formados, pueden a continuación reaccionar con las sustancias adsorbidas en la superficie del  $\text{TiO}_2$  mediante procesos redox.

Existen tres alótropos del  $\text{TiO}_2$  con diferente actividad fotocatalítica (anatasa, rutilo y brookita). El rutilo puede ser excitado por la luz visible, pero tiene una alta velocidad de recombinación del par electrón-hueco. La anatasa, por el contrario, tiene una velocidad de recombinación lenta, pero sólo puede ser excitada por radiación UV.

La descontaminación fotocatalítica del agua, puede emplearse para la eliminación de contaminantes inorgánicos y orgánicos. Es posible convertir diferentes aniones inorgánicos tóxicos en compuestos inofensivos o menos dañinos mediante un proceso de oxidación utilizando  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador. Por ejemplo, el nitrito se oxida a nitrato, el sulfuro, el sulfito y el tiosulfato se convierten en sulfato, mientras que el cianuro se convierte en isocianato, en nitrógeno o en nitrato. En general, el elemento central (S, N, P, C, etc.) pasa a su estado de oxidación máximo.

En el caso de los contaminantes orgánicos, entre los que se encuentran las sustancias prioritarias y contaminantes emergentes según la Directiva 2013/39/UE, es importante establecer correlaciones entre la estructura molecular de los contaminantes y la viabilidad de su degradación fotocatalítica, identificar los diferentes intermedios de reacción para deducir los mecanismos de reacción, y determinar si se generan compuestos tóxicos, junto con su estabilidad.

Junto a la utilización de radiación ultravioleta, otro de los factores que limitan la aplicación industrial de la fotocatalisis es la recuperación del catalizador pulverulento una vez concluida la reacción fotocatalítica, problema que presentan la mayoría los desarrollos planteados.

Las partículas magnéticas recubiertas de  $\text{TiO}_2$  presentan la ventaja de poder ser separadas del agua descontaminada mediante campos magnéticos una vez finalizado el tratamiento.

## 1.2 Objetivos

El objetivo general y principal del proyecto Magnox es el desarrollo de un nuevo proceso fotooxidativo aplicado a la desinfección/descontaminación de aguas residuales.

Este nuevo proceso está basado en un reactor UV que actúa conjuntamente con novedosas micropartículas de  $\text{TiO}_2$ , con el objetivo de superar el rendimiento de otros procesos existentes para el tratamiento terciario y desinfección del agua residual procesada, así como en la eliminación de sustancias prioritarias y contaminantes emergentes.

Entre los objetivos técnicos específicos del proyecto, destacan:

- Desarrollo de micropartículas consistentes en  $\text{TiO}_2$  y materiales magnéticos. Para la consecución de este objetivo, ha sido necesario definir un proceso que genere las micropartículas con las características deseadas y permitiese su rápida transferencia al sector industrial.
- Estudio de la relación óptima material magnético-dióxido de titanio que optimice el sistema de depuración. Esta relación de los componentes depende de factores, como por ejemplo:
  - Coste
  - Cantidad mínima de compuesto magnético que permita una óptima recuperación de la micropartícula
- Desarrollo de micropartículas estables frente a la corrosión del medio.
- Determinación del tiempo de exposición y potencia de las lámparas ultravioleta, que optimizan la desinfección y eliminación de sustancias prioritarias. Este objetivo está relacionado con la optimización del consumo energético asociado a los equipos de radiación UV.
- Desarrollo de un sistema de atrapamiento magnético de las micropartículas.

## 2 METODOLOGÍA

### 2.1 Síntesis de micropartículas de $\text{TiO}_2$ magnéticas

El inicio del proyecto se basó en la síntesis de las micropartículas magnéticas de  $\text{TiO}_2$  convergiendo la facilidad del método de fabricación con la actividad y estabilidad de las mismas. Se trabajó a escala laboratorio en la síntesis mediante dos métodos: simple atomización y doble atomización. En ambos métodos, se llevó a cabo la atomización de una suspensión de las materias primas elegidas: Magnetita Bayferrox B360, sílice coloidal LUDOX@ Ludox PT 40 suministrada por Degussa- Evonik y una suspensión de titania P25 Aerodisp W740X de Degussa- Evonik.

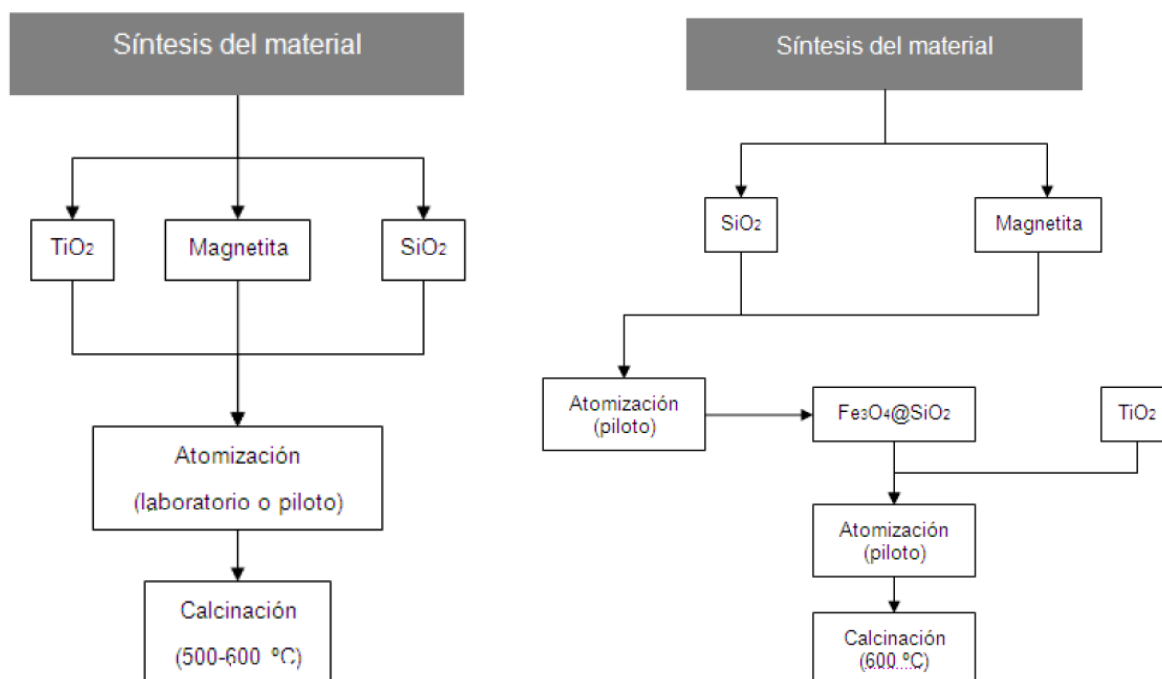


Figura 1.- Izqda. Atomización simple; Dcha. Doble atomización

Además, se estudió: la composición, morfología y resistencia a la abrasión de las partículas obtenidas. Paralelamente al diseño del proceso, se ensayaron diferentes proporciones de materias primas para calibrar la repercusión de las mismas en las propiedades finales de las micropartículas.

Uno de los riesgos valorados durante la síntesis es la transformación anatasa → rutilo que puede transcurrir durante la etapa de tratamiento destinada a fijar el  $\text{TiO}_2$ , ya que puede significar una reducción en la actividad fotocatalítica. Por lo que se estudió dicha transformación mediante análisis DRX.

Como caracterización física adicional se llevaron a cabo ensayos para evaluar la estabilidad mecánica de las micropartículas, con el fin de estimar su posible desgaste en las condiciones de operación del reactor. Para ello se llevaron a cabo ensayos de atrición comparando la distribución de tamaño de partícula medida por difracción láser, antes y después del ensayo de atrición, que consistió en someter 20 gramos de una mezcla de agua y micropartículas en proporción 4:1 en peso a una hora de tratamiento en un molino planetario girando a 100 rpm.

La valoración del desgaste se realizó comparando las curvas granulométricas, así como la variación en porcentaje de los diámetros característicos ( $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$ ,  $d_S$ ,  $d_V$  que corresponden a los diámetros por debajo de los cuales queda el 10%, el 50% y el 90% de la distribución, así como el diámetro medio superficial y diámetro medio volumétrico).

## 2.2 Determinación de la actividad fotocatalítica

La determinación de la actividad fotocatalítica de las micropartículas obtenidas por cada uno de los métodos de atomización, se realizó mediante el estudio de la cinética de oxidación de una disolución acuosa de rodamina B (RB). Se escogió este contaminante modelo dado que presenta una nula actividad fotocatalítica, lo que permite poder observar con mayor detalle el efecto del fotocatalizador sobre la Rodamina B al eliminar el factor de eliminación solo por la incidencia de la radiación ultravioleta.

El ensayo, que primero se realizó a escala laboratorio, se realizó siguiendo la variación de la concentración de una disolución acuosa de Rodamina B en contacto con el fotocatalizador cuando se expone a la radiación ultravioleta. Para ello, se utilizó un dispositivo experimental que constaba de un reactor de cuarzo con un agitador en su interior que permite mantener las micropartículas en suspensión en la disolución de Rodamina B. La exposición a la radiación se realizó en una cámara de insolación compuesta de una lámpara de arco de vapor de mercurio a presión media que emite luz ultravioleta, siendo la intensidad de radiación

UVA (320-400 nm) que incidía sobre la muestra de  $10 \text{ W/m}^2$ . La determinación de la absorbancia de las disoluciones de Rodamina B se realizaron utilizando un espectrómetro UV-Visible, realizándose en cada caso las medidas a la longitud de onda correspondiente al pico de máxima absorción (552 nm).



**Figura 2.- Dispositivo de laboratorio (ensayos fotocatalisis)**

Previamente a la determinación de la concentración de las disoluciones se obtuvo la recta de calibrado del espectrómetro que relaciona directamente la absorbancia con la concentración de la muestra.

Las variables estudiadas en los ensayos fueron la intensidad de radiación UV, la carga de fotocatalizador y la concentración de rodamina B. Adicionalmente se realizaron blancos sin adición de las micropartículas para evaluar la degradación fotolítica de la rodamina B y sustraer su contribución a los resultados de los ensayos. De este modo se identificaron las condiciones de operación más adecuadas.

Una vez identificadas las mejores condiciones a escala laboratorio, se procedió a la síntesis de las micropartículas con atomizadores de mayor tamaño que permitieran llevar a cabo el estudio a escala piloto.

Se construyó una planta piloto denominada MAGNOX y se instaló en la EDAR de Alhama de Murcia. Esta planta MAGNOX, consta de:

- Tanque de mezcla agitado, con fondo cónico para facilitar el vaciado y la recuperación de micropartículas una vez acabado el ensayo.
- Bomba de impulsión, capaz de impulsar hasta un caudal de 500 l/h.
- Agitador eléctrico, regulado mediante un variador de frecuencia programado a 10 Hz.
- Rotámetro, para poder regular el caudal de bombeo
- Reactor UV, colocado en vertical para evitar la sedimentación de las micropartículas, mientras que la planta se encuentre en funcionamiento.
- Cuadro eléctrico.
- Cuadro de control del reactor UV.
- Sistema atrapamiento de micropartículas magnéticas
- Lámpara UV



Figura 3.- Planta piloto MAGNOX



Figura 4.- Sistema de atrapamiento de micropartículas

Las condiciones estudiadas a escala piloto fueron:

- Concentraciones Rodamina B: 5 ppm
- Masa fotocatalizador: 2,5 g/L, 5 g/L, 6,9 g/L, 10 g/L
- Caudal impulsión: 180 L/h

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 Síntesis de micropartículas de TiO<sub>2</sub> magnéticas

Los estudios realizados mediante análisis DRX sobre la transformación anatasa → rutilo que puede transcurrir durante la etapa de tratamiento destinada a fijar el TiO<sub>2</sub>, de algunas de las micropartículas sintetizadas a diferentes temperaturas, indicaron que era posible efectuar tratamientos térmicos a muy altas temperaturas sin que la composición mineralógica del TiO<sub>2</sub> se modificase de modo apreciable.

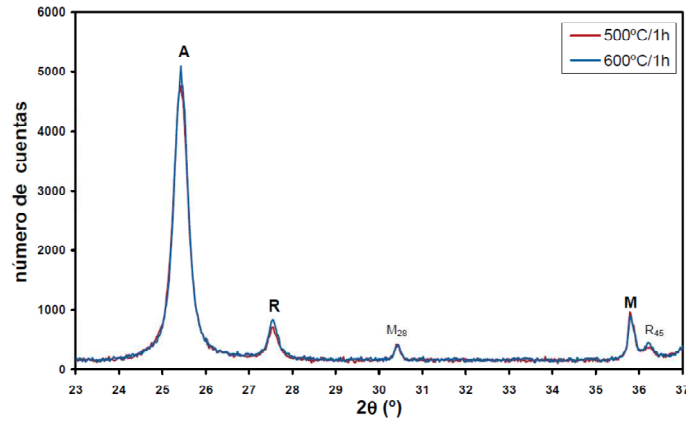


Figura 5.- Detalle de los difractogramas de los atomizados calcinados a dos temperaturas (A: anatasa, R: rutilo, M: magnetita).

La caracterización morfológica de las micropartículas mediante MEB indicó que las materias primas se habían mezclado satisfactoriamente. Las imágenes obtenidas indicaron que existía una distribución de tamaños de gránulo relativamente amplia dando como resultado desde partículas claramente submicrónicas a otras por encima de la micra. La dispersión de las mismas es bastante buena, aunque parece que tienden a agruparse en aglomerados. En el caso del producto de la atomización tipo 1, se apreció en la superficie de los gránulos la presencia de partículas micrométricas de titania. En cambio, el proceso de atomizado 2 generó gránulos bastante regulares, con la superficie compuesta mayoritariamente por titania. Por tanto, se seleccionaron las partículas con doble atomización como óptimas para el estudio.

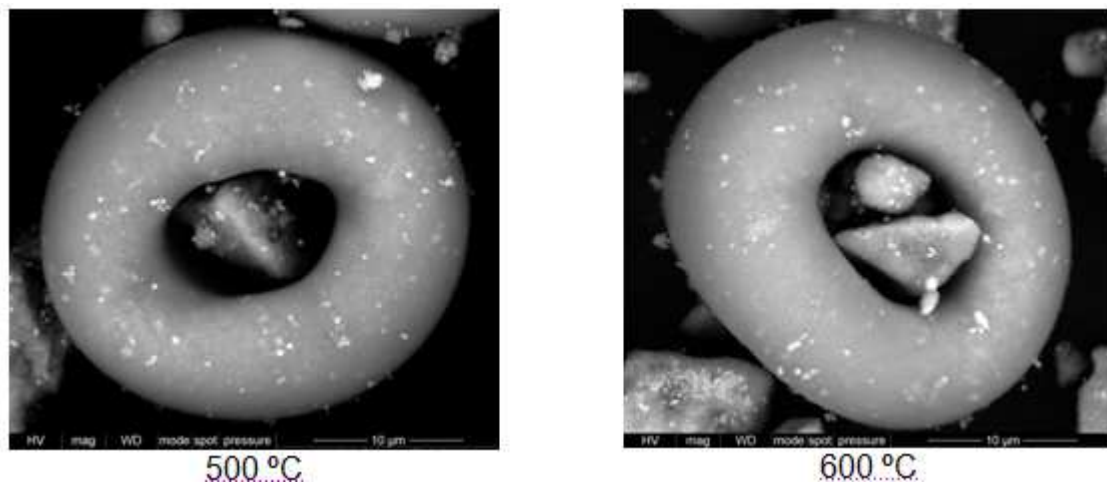


Figura 6.- Fotografías MEB de micropartículas obtenidas mediante atomización tipo 1 y calcinadas a dos temperaturas diferentes (x9000).

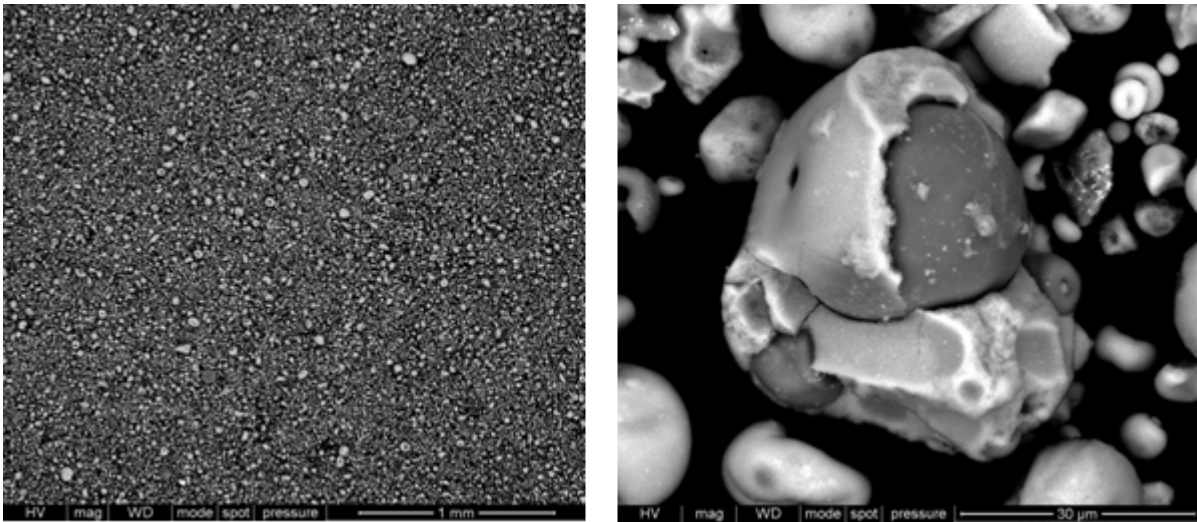


Figura 7.- Fotografías MEB de los gránulos obtenidos por atomización tipo 2 y detalle de un gránulo fracturado.

Los resultados del estudio de la estabilidad mecánica de las micropartículas indicaron que el desgaste de las partículas era elevado, si bien cabe considerar que el método aplica unas condiciones mucho más agresivas que las previsibles en la aplicación industrial de las partículas para acelerar el proceso, pero el resultado permite diferenciar las distintas partículas sintetizadas con respecto a su resistencia a la atrición.

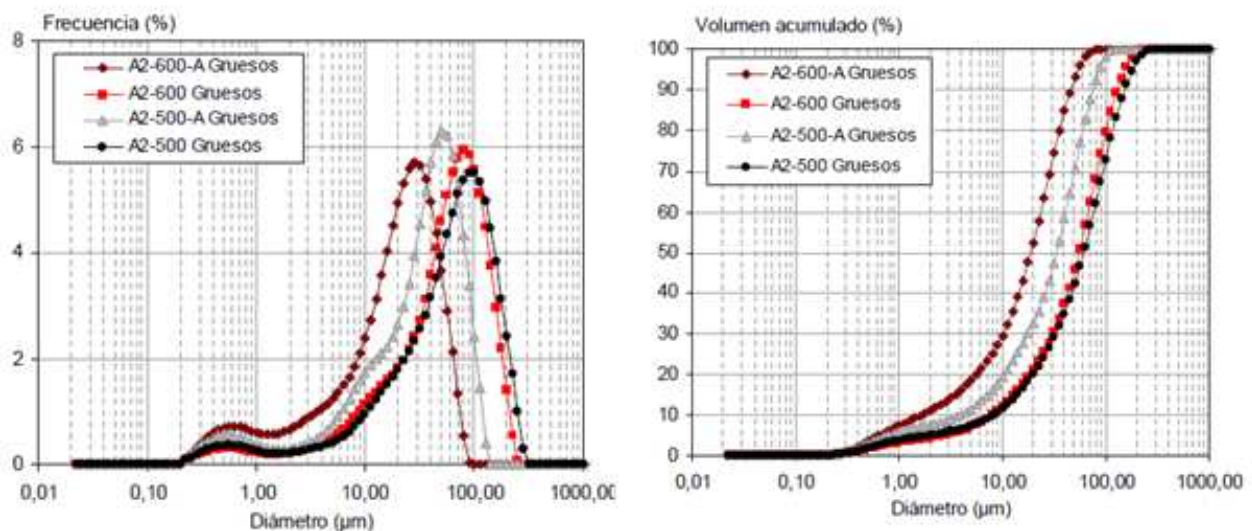


Figura 8.- Distribución en frecuencia de tamaños de partícula y distribución acumulada de tamaños de partícula de las muestras ensayadas.

### 3.2 Determinación de la actividad fotocatalítica

La caracterización de la actividad fotocatalítica de las micropartículas se realizó paralelamente a la caracterización químico-física de las mismas. Los resultados indicaron que las micropartículas poseían una actividad fotocatalítica notable, y que la rodamina B no sufría una degradación significativa por fotólisis en las condiciones de ensayo. Con respecto al efecto de las variables de operación estudiadas, la actividad era aproximadamente proporcional a la intensidad de la radiación UV y la cantidad de micropartículas presentes en la suspensión. A continuación, se presentan las mejores condiciones de trabajo:



Tabla 1.- Condiciones óptimas de trabajo

Parámetro	Valor
Concentración inicial RB	5 ppm
Masa de fotocatalizador	0,5 g
Intensidad de radiación	10W/m <sup>2</sup>

Como conclusiones del análisis de efectos correspondiente a los valores de la constante cinética correspondientes a los experimentos realizados a partir de una concentración inicial de 5 ppm, destacar que:

- La reacción fotocatalítica se ve favorecida por los valores elevados tanto de la intensidad de la radiación UV como de la carga de catalizador en el reactor.
- El efecto de la intensidad de la radiación UV sobre la constante cinética es mayor que el de la carga de catalizador.
- Existe una interacción positiva entre la intensidad de la radiación UV y la carga de catalizador.

Tras los ensayos a escala laboratorio, se sintetizaron las micropartículas a escala piloto con doble atomización ya que resultaron ser las mejores. Los ensayos con la planta piloto MAGNOX se realizaron primero con agua potable sobre la que se adicionaba una concentración conocida de contaminante (Rodamina B) y de fotocatalizador para de este modo ver si los resultados obtenidos eran similares a los obtenidos a escala laboratorio. Una vez confirmado, se pasó a pilotar en continuo con agua residual procedente del tratamiento secundario de la EDAR de Alhama de Murcia donde también se adicionó el contaminante modelo.

Los mejores resultados mostraron una eliminación de Rodamina B del 94% cuando se utilizaba 10 g/L de micropartículas y una concentración inicial de Rodamina B de 5 ppm.

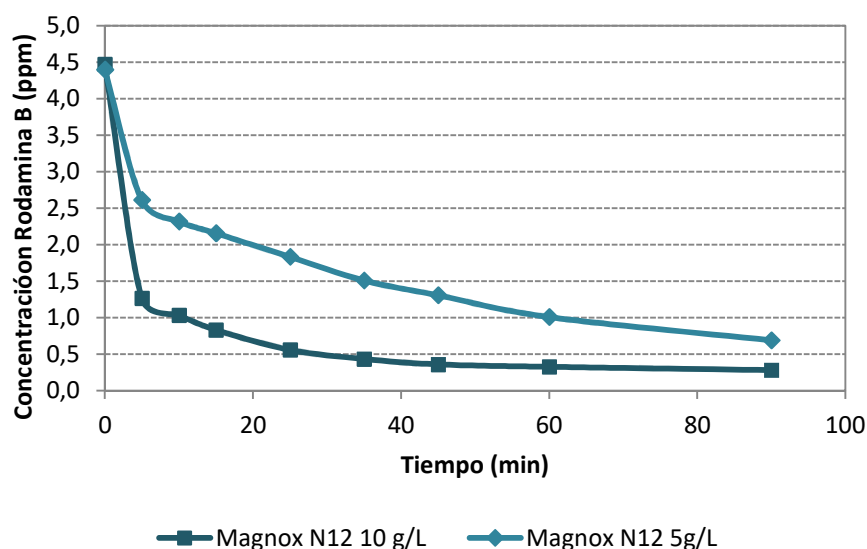


Figura 9.- Resultados ensayos fotocatalíticos con MAGNOX

Actualmente, se está trabajando en el estudio de los contaminantes emergentes presentes en el agua residual de la estación depuradora, para lo que ha sido necesario hacer un screening obteniendo como contaminantes de estudio: Diclofenaco, Carbamacepina, Gemfibrocil y Naproxeno.

## 4 CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos hasta la fecha han demostrado la viabilidad de obtener partículas mixtas de varios materiales, siendo el material externo el  $\text{TiO}_2$ .

Desde el punto de vista de la transferencia a una planta industrial, el método de fabricación, consistente en procesos de atomización, podría ser escalable, ya que se realiza tal cual, en varios procesos industriales.

Las medidas de la actividad fotocatalítica, indicaron diferencias importantes entre fotólisis y fotocatalisis con las micropartículas de dióxido de titanio, en relación a la degradación de un compuesto tipo como es la Rodamina.

Los estudios, tanto a escala laboratorio como a escala piloto, mostraron la efectividad de las micropartículas magnéticas sintetizadas tanto en agua potable como en agua residual, alcanzando una eliminación del 94%.

Los próximos ensayos de degradación de diferentes fármacos, permitirán conocer la efectividad del nuevo proceso de tratamiento de aguas residuales desarrollado en el proyecto.

## 5 AGRADECIMIENTOS

Esta investigación está co-financiada por el Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial (CDTI), a través del proyecto con número de expediente IDI-20131105 y una duración de 28 meses.

El proyecto cuenta con la colaboración del Instituto de Tecnología Cerámica de la Universidad Jaume I de Castellón y de ESAMUR (Entidad de Saneamiento y Depuración de Aguas Residuales de la Región de Murcia) ya que Magnox se está ejecutando en la EDAR de la población de Alhama de Murcia.

## 6 BIBLIOGRAFÍA

- Cabello, S.A. (2000) Degradación fotocatalítica del fenol mediante  $\text{TiO}_2$  modificado con metales de transición y sulfato. Tesis doctoral Universidad de Málaga.
- Luque, R (2008). Supported metal nanoparticles in catalysis. Progress in Heterogeneous Catalysis, Editor D. Marmaduke, Novapublishers, San Diego, pp 47.
- Ochoa, Y.; Ortigón, Y.; et al. (2009) Síntesis de  $\text{TiO}_2$ , fase anatasa, por el método Pechini. Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, S1 (3): 931-937.
- Ochoa, Y.; Ortigón, Y.; et al. (2010). Síntesis de  $\text{TiO}_2$ , fase anatasa, por el método Sol-gel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema. Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia N.º 52 pp. 29-40. Marzo.