

Eliminación de microcontaminantes mediante procesos UV-C / PAO basados en radicales sulfato en el tratamiento terciario de una EDAR en Toledo para reutilización de agua

Autores: Jorge Rodríguez Chueca (*Assistant Professor, Universidad Politécnica de Madrid, jjrodriguez@etsii.upm.es*), Eleni Laski (*Research Assistant, Universität Stuttgart, eleni.laski@iswa.uni-stuttgart.de*), Carmen García Cañibano (*Research Assistant, Universidad Rey Juan Carlos, carmenchu_maria@hotmail.com*), María José Martín de Vidales (*Assistant Professor, Universidad Politécnica de Madrid, mariajose.martindevidales@upm.es*), Ángel Encinas Bogeat (*Project Manager, FCC Aqualia, angel.encinas.bogeat@fcc.es*), Bertram Kuch (*Professor, Universität Stuttgart, bertram.kuch@iswa.uni-stuttgart.de*), Javier Marugán Aguado (*Full Professor, Universidad Rey Juan Carlos, javier.marugan@urjc.es*)

Resumen:

Se ha probado experimentalmente que los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) son eficaces para la eliminación de diferentes microcontaminantes (MC) a escala de laboratorio. Sin embargo, no existe suficiente información sobre su aplicación a escala real. En este trabajo se evalúa la aplicación de tres PAO basados en la adición de oxidantes homogéneos (peroximonosulfato (PMS), persulfato (PS) y peróxido de hidrógeno (H₂O₂)) en el actual sistema de desinfección UV-C instalado para la reutilización de agua en el tratamiento terciario de una EDAR de Toledo, operada por Aqualia.

Los procesos basados en la descomposición fotolítica de oxidantes mostraron ser más eficientes que la radiación UV-C sola en la eliminación de 25 MC diferentes usando dosis bajas (0,05-0,5 mM) y tiempos de contacto con UV-C muy cortos (4-18 segundos). La fotólisis de PMS y H₂O₂ alcanzó una eliminación promedio de MC similar en todo el rango de dosis de oxidante, obteniendo mayor eficiencia con 0,5 mM y 18 segundos de contacto (48 y 55%, respectivamente). Sin embargo, el sistema PMS/UV-C alcanzó una eliminación ligeramente superior al H₂O₂/UV-C en dosis bajas. Por tanto, estos tratamientos presentan cierta selectividad para degradar los compuestos estudiados, aunque se obtienen diferentes eficiencias de eliminación para cada compuesto respecto al oxidante, dosis y tiempo de contacto con UV-C.

El análisis de la relación coste:eficiencia (€/m³·orden) concluyó que en todos los casos H₂O₂/UV-C es más eficiente que PMS/UV-C e incluso que UV-C sola. Por tanto, la adición de 0,5 mM de H₂O₂ compensa el aumento del tiempo de contacto y, por tanto, el incremento del consumo eléctrico que sería necesario para aumentar la eliminación de MC mediante UV-C sola.

Micropollutants removal by full-scale UV-C/sulfate radical based AOPs in the tertiary treatment of a WWTP in Toledo for water reuse

Authors: Jorge Rodríguez Chueca (*Assistant Professor, Universidad Politécnica de Madrid, jdrodriguez@etsii.upm.es*), Eleni Laski (*Research Assistant, Universität Stuttgart, eleni.laski@iswa.uni-stuttgart.de*), Carmen García Cañibano (*Research Assistant, Universidad Rey Juan Carlos, carmenchu_maria@hotmail.com*), María José Martín de Vidales (*Assistant Professor, Universidad Politécnica de Madrid, mariajose.martindevidales@upm.es*), Ángel Encinas Bogeat (*Project Manager, FCC Aqualia, angel.encinas.bogeat@fcc.es*), Bertram Kuch (*Professor, Universität Stuttgart, bertram.kuch@iswa.uni-stuttgart.de*), Javier Marugán Aguado (*Full Professor, Universidad Rey Juan Carlos, javier.marugan@urjc.es*)

Abstract:

Advanced Oxidation Processes (AOPs) have been experimentally proved as efficient in the removal of different micropollutants (MP) at lab-scale. However, there is not enough information about their application at full scale. This research reports the application of three different AOPs based on UV-C driven photolytic activation of homogeneous oxidants (peroxymonosulfate (PMS) and persulfate (PS) anions and hydrogen peroxide (H_2O_2)), in the current disinfection system installed for water reuse in the UV-C tertiary treatment of a WWTP operated by Aqualia in Toledo.

AOPs based on the photolytic decomposition of oxidants have been demonstrated as more efficient than UV-C radiation alone on the removal of 25 different MPs using low dosages (0.05-0.5 mM) and very low UV-C contact time (4-18 s). Photolysis of PMS and H_2O_2 reached similar average MPs removal in all the range of oxidant dosages, obtaining the highest efficiency with 0.5 mM and 18 s of contact time (48 and 55% respectively). Nevertheless, PMS/UV-C reached slightly higher removal than H_2O_2 /UV-C at low dosages. So, these treatments are selective to degrade the target compounds, obtaining different removal efficiencies for each compound regarding the oxidizing agent, dosages and UV-C contact time.

In all the cases, H_2O_2 /UV-C is more efficient than PMS/UV-C, comparing the ratio cost:efficiency ($\text{€}/\text{m}^3\cdot\text{order}$). Even H_2O_2 /UV-C treatments are more efficient than UV-C alone. The addition of 0.5 mM of H_2O_2 compensates the increase of UV-C contact time and electricity consumption, which would be necessary to improve the removal of MPs by UV-C treatments alone.

1 INTRODUCCIÓN

Según un estudio de 2015 del *World Resources Institute*, 33 países, entre ellos España, tendrán un estrés hídrico severo en 2040. Ante este aumento del estrés hídrico y la escasez de agua, la reutilización del agua residual se considera un elemento fundamental en las distintas políticas hídricas.

Los contaminantes emergentes son contaminantes (generalmente orgánicos) previamente desconocidos o no reconocidos como tales, cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva pero sí la preocupación por las posibles consecuencias de la misma [1]. En muchos casos, se trata de contaminantes no regulados que son candidatos a ser incluidos en futuras legislaciones, en función de sus potenciales efectos sobre la salud y su mayor o menor presencia en las aguas de consumo [2].

Aún son muy escasos los conocimientos científicos sobre sus posibles riesgos para la salud humana y el medio ambiente asociados con su presencia y frecuencia de aparición. Por ello, existen líneas de investigación prioritarias de los principales organismos dedicados a la protección de la salud pública y medioambiental: OMS, EPA, Comisión Europea.

Los microcontaminantes (MC) se encuentran en el medio acuático a niveles de concentración traza de $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ a $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ y pueden ser de distinta naturaleza: pesticidas, fármacos, surfactantes, productos de higiene personal (perfumes, protectores solares,..), antisépticos, etc. Sus principales fuentes de origen son por contaminación urbana, industrial o agrícola.

En lo que respecta a su legislación europea, actualmente la Directiva 2013/39/UE es la que regula las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas. Esta directiva modifica la DMA (Directiva Marco del Agua 2000/60/EC) y la EQSD (*Environmental Quality Standards Directive*) en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y amplía la lista hasta 45 sustancias prioritarias, de las cuales 21 son identificadas como peligrosas. Por otro lado, la Directiva indica que debe realizarse una serie de Listas de Observación (*Watch List*) las cuales deben ir incluyendo nuevos contaminantes en base a estudios medioambientales y que deben ser propuestos por los distintos Estados miembros. En 2015 se publicó la primera lista de 10 compuestos.

Aqualia, como empresa gestora de servicios de agua, está concienciada con este tema y trata de buscar soluciones aplicadas a la vez de contribuir desde su perspectiva a elaborar recomendaciones para las nuevas políticas europeas, como es el caso de su participación en la Iniciativa europea Water JPI. Por ello, se investigan nuevas alternativas a los tratamientos convencionales para colaborar y prepararse ante una previsible futura legislación.

En este sentido, Aqualia participa en varios proyectos de colaboración con distintas universidades europeas. Es el caso del proyecto MOTREM, enmarcado dentro de la convocatoria piloto de la Water JPI, y que está centrado en el desarrollo de procesos integrados para la monitorización y tratamiento de contaminantes emergentes del agua, para mejorar su eficiencia de eliminación en EDAR urbanas, especialmente para la reutilización de agua.

Este trabajo muestra la aplicación de diferentes procesos avanzados de oxidación basados en la generación de radicales sulfato (SR-AOP) a escala real en una EDAR. El objetivo principal es estudiar la eficacia de diferentes tratamientos, basados en la activación fotolítica con UV-C de los aniones de peroximonosulfato (PMS) y persulfato (PS), en la eliminación de diferentes MC. Además, se realizó una evaluación económica preliminar para comparar los tratamientos y determinar la viabilidad de aplicar los tratamientos estudiados como tratamiento habitual en la EDAR. La eficiencia de estos tratamientos fueron comparados con la fotólisis del peróxido de hidrógeno ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$).

2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Estación Depuradora de Agua Residual

Este trabajo fue llevado a cabo en una EDAR urbana operada por Aqualia en Toledo. La planta está diseñada para tratar un caudal medio de $36,000 \text{ m}^3/\text{día}$, para servir a una población equivalente de 270,000 habitantes. La EDAR cuenta con un tratamiento terciario con tres etapas: i) coagulación / floculación / decantación; ii)

filtración; y, iii) desinfección con radiación UV-C. Este tratamiento terciario permite la reutilización del agua residual de la planta usándose internamente para el riego de los jardines que rodean la instalación y para uso industrial interno. La Figura 1 muestra una vista aérea de la planta y el esquema de tratamiento terciario. Para aplicar los diferentes tratamientos de oxidación, se instaló un sistema de dosificación de reactivos formado por dos bombas dosificadoras (Dostec AC, ITC Dosing Pumps) y dos tanques de alimentación (con diferentes soluciones de reactivo). Los reactivos se dosificaron en el tanque de desbordamiento después del rotofiltro y antes del reactor UV-C, donde los reactivos se mezclaron homogéneamente en el agua. Durante los tratamientos de oxidación, los puntos de muestreo fueron la entrada y la salida del reactor UV-C.



Figura 1. Vista aérea de la EDAR (arriba) y esquema del tratamiento terciario (abajo) (Fuente: Google Maps)

2.2 Fotorreactor UV-C

El tratamiento terciario está equipado con un reactor ultravioleta LBX400e de WEDECO. Este reactor consta de 16 lámparas UV-C (WEDECO ELR- 30-1; 330 W) con un pico de emisión máximo a 254 nm, y un volumen total de 140 L. Aunque el reactor puede tratar un caudal máximo de agua de 270 m³/h, se trabajó con caudales más bajos durante el estudio de los tratamientos (114, 75 y 28 m³/h). Por lo tanto, se evaluaron diferentes dosis de radiación UV-C (42-170 J/L) y tiempos de contacto (4-18 s).

2.3 Reactivos oxidantes

Los diferentes tratamientos de oxidación fueron aplicados utilizando concentraciones de oxidantes que van desde 0,05 a 0,5 mM. El peroximonosulfato de potasio (2KHSO₅ · KHSO₄ · K₂SO₄) fue adquirido de Sigma-Aldrich, mientras que el persulfato de sodio de Panreac[®]. Finalmente, el H₂O₂ (30% p/p) fue adquirido de

Panreac®, para la aplicación del tratamiento H₂O₂/UV-C. Todos los reactivos usados fueron de grado analítico y se usó agua desionizada durante todo el estudio.

2.4 Procedimiento experimental

Todos los ensayos se realizaron en modo continuo (caudal = 28, 75, 114 m³/h; que corresponden con tiempos de contacto UV-C de 18, 7 y 4 s, respectivamente) en el tratamiento terciario de la EDAR, al pH natural del agua (7,17 ± 0,04). Los ensayos comenzaban cuando el sistema de radiación UV-C estaba encendido y se adicionaban los oxidantes (PMS, PS o H₂O₂). Una vez estabilizado el proceso, se tomaron muestras cada 5 minutos durante la operación en estado estacionario, teniendo muestras por triplicado y presentando los resultados como datos promedio. Los puntos de muestreo fueron a la salida de la coagulación-floculación-decantación y rotofiltro (entrada del reactor UV-C) y a la salida del tratamiento terciario (salida del reactor UV-C).

2.4.1 Técnicas analíticas

Los parámetros fisicoquímicos (pH, demanda química de oxígeno soluble (DQO), carbono orgánico total (TOC), nitrito (N-NO₂) y SAC_{254nm} (coeficiente de absorción espectral) se determinaron de acuerdo con los métodos estándar [3]. El carbono total, inorgánico y orgánico (TC, IC y TOC) se determinó mediante un analizador Shimadzu (TOC-VSCH). La turbidez se midió empleando un turbidímetro (HACH 2100N) y se controló el pH mediante un pH-metro de electrodo selectivo HACH HQ30d. La transmitancia se determinó a 254 nm empleando un espectrofotómetro (Biochrom Libra S22). DQO y NO₂⁻ se determinaron mediante kits comerciales de reactivos específicos para su determinación y utilizando un espectrofotómetro multiparámetro HACH LANGE DR3900.

2.5 Análisis de microcontaminantes

Las muestras se cogieron en botes de vidrio y divididas en dos muestras de 200 ml. En cada muestra se añadieron 100 µL de mezcla de patrón interno y se agitó para la homogeneización. Se realizó la extracción en fase sólida (SPE) de las muestras mediante cartuchos TELOS ENV (0,5mg). Para el análisis de las muestras se empleó cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) y cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas en tándem (LC-MS/MS). El límite de cuantificación (LOQ) fue < 3 ng L⁻¹ y el límite de detección (LOD) fue < 1 ng L⁻¹. La Tabla 1 muestra los microcontaminantes objetivo seleccionados como representantes de diferentes grupos habituales en las EDAR municipales.

Tabla 1. Clasificación de los microcontaminantes estudiados

Grupo	Compuesto	Abrev.	Grupo	Compuesto	Abrev.
Medicinas / antibióticos	Gabapentina	GBP	Pesticidas / retardantes de llamas	Tris(2-cloroetil) fosfato	TCEP
	Sulfametoxazol	SFX		N,N-Dietil-m-toluamida	DEET
	Metoprolol	METO		Tris(1-cloro-2-propil) fosfato	T CPP
	o-desmetiltramadol	ODT		Tris(1,3-dicloro-2-propil) fosfato	TDCPP
	Tramadol	TRA		Terbutrina	TBY
	Norvenlafaxina	NVNF		Trifenilfosfato	TPP
	Venlafaxina	VLX		Fragancias sintéticas	Isociclomona E
	Lidocaina	LDC	Traesolida		ATII
	Oxcarbamazepina	OCBZ	Galaxolidona		HHCB-lactona
	Carbamazepina	CBZ	Tonalida		AHTN
	Inhibidor corrosión	Mirtazapina	MIR	Galaxolida	HHCB
1H-Benzotriazol		BTR			
	Tolitriazol	TT			

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Procesos Avanzados de Oxidación aplicados

Se estudió la eficiencia de diferentes PAO basados en UV-C (fotólisis de PMS y PS) modificando el actual tratamiento terciario de la EDAR. Estos tratamientos fueron elegidos debido a su facilidad de dosificación en forma homogénea y de trabajar sin modificación de los parámetros fisicoquímicos del agua, especialmente el pH, sin la necesidad de post-tratamiento para neutralizar los reactivos. La eficacia de estos SR-AOP se comparó con la fotólisis de peróxido de hidrógeno, tratamiento equivalente basado en radicales hidroxilo.

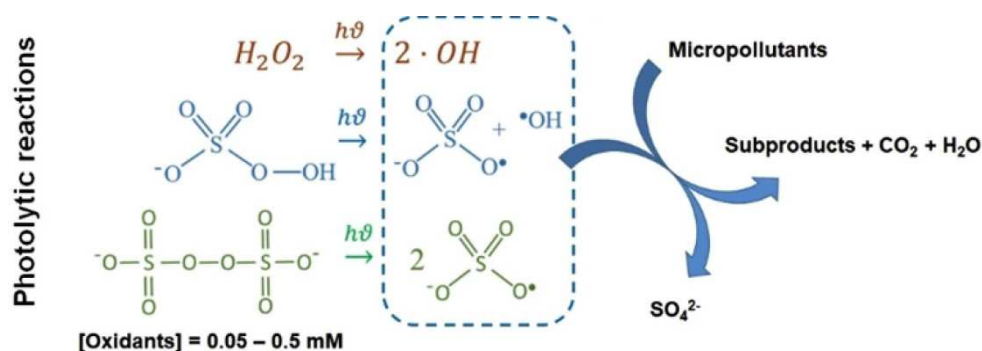


Figura 2. Esquema del mecanismo de activación fotolítica de los oxidantes (H_2O_2 , PMS y PS)

3.1.1 Eliminación de microcontaminantes

Como se mencionó previamente, la eficiencia de la fotólisis de PMS y PS fue comparada con los resultados obtenidos en la fotólisis de H_2O_2 usando las mismas condiciones de operación.

En primer lugar, se estudió el uso de diferentes concentraciones de H_2O_2 (0,05; 0,2 y 0,5 mM) con el mayor tiempo de contacto UV-C (18 s). La conclusión más evidente es que la adición de H_2O_2 en cualquier dosis mejoró las eliminaciones obtenidas usando solo radiación UV-C, con un incremento que oscila entre 700 y 1.500% con respecto a esos MC con menor eliminación. En términos generales, para todos los MC, la aplicación de 0,5 mM de H_2O_2 eliminó al menos un 40%, alcanzando rendimientos superiores al 70% en los casos de MIR, BTR, TT, TPP, HHCB-I, HHCB-II, AHTN y OTNE.

La eliminación promedio de todos los MC estudiados fue del 55% en estas condiciones de operación. Aunque la reducción de la dosis de oxidante obviamente disminuye este porcentaje, parece interesante estudiar la relación eliminación/dosis (E/D). Por ejemplo, en algunos casos como la eliminación de AHTN, no es más eficiente utilizar las dosis más elevadas de oxidante (eliminación 77%; dosis 0,5 mM; E/D = 154), comparado con dosis de oxidante diez veces menor (eliminación 61%; dosis 0,05 mM; E/D = 1220). En otros casos, por ejemplo el de CBZ, aunque la eficiencia más alta según su E/D corresponde a la dosis más baja (eliminación 9%; dosis 0,05 mM; E/D = 180), la diferencia con la E/D obtenida usando la dosis más alta es pequeña (eliminación 65%; dosis 0,5 mM; E/D = 130). Este hecho puede ser útil y debería estudiarse caso por caso si se requiere tratar un determinado compuesto objetivo.

La evaluación de la eficiencia de la fotólisis del peróxido de hidrógeno para la eliminación de compuestos orgánicos y diferentes MC ha sido ampliamente publicada usando diferentes matrices de agua, compuestos objetivo, fuentes de radiación, pH, dosis de H_2O_2 , presencia de inhibidores, etc., [4-10], sin embargo, según nuestro conocimiento, no se han publicado trabajos que estudien la eficiencia de este tratamiento a escala real en un EDAR, tratando efluentes secundarios originales no dopados con microcontaminantes.

La eficiencia de H_2O_2 /UV-C se comparó con la fotólisis de PMS y PS usando las mismas condiciones de operación en el tratamiento terciario de la EDAR. Se evaluó la eficacia de los tratamientos PMS/UV-C en la eliminación de los 25 MC estudiados, variando la dosis de oxidante con un tiempo de contacto UV-C de 18 s y variando el tiempo de contacto con una dosis de oxidante de 0,5 mM. Lo primero a destacar es que PMS/UV-C mejoró la eficacia de los tratamientos con UV-C solo. Como se esperaba, la adición de PMS genera radicales sulfato e hidroxilo según su mecanismo de activación fotolítica (Figura 2). Cuando se aplicó la dosis más alta de PMS, se alcanzó un porcentaje medio de eliminación del 48% considerando todos los MC

detectados. Este valor es ligeramente inferior al obtenido para la fotólisis del peróxido de hidrógeno que se comentó antes (55%). Para la mayoría de los casos, el uso de H₂O₂ como oxidante fue mejor que PMS, con diferencias muy significativas en los casos de GBP, METO, SFX, BTR, TT, DEET, HHCB, HHCB-I, HHCB-II, AHTN y ATII. Solo en algunos casos, el uso de PMS mejoró la eliminación de algunos MC, como ODT, VNF, NVNF, TBY. Por lo tanto, está claramente demostrado que la adición de PMS, aunque mejora la eficiencia de UV-C, no es mejor que el uso de peróxido de hidrógeno considerando las dosis más altas (0,5 mM). Por contra, el comportamiento es totalmente diferente teniendo en cuenta y comparando los resultados obtenidos usando las dosis más bajas de oxidantes. Por ejemplo, cuando se añade 0,2 mM de PMS, se alcanza una eliminación promedio de todos los MC del 29%, siendo del 25% en el caso del H₂O₂ como oxidante. Se obtiene una conclusión similar con la dosis más baja (20% con PMS y 18% con H₂O₂). Este fenómeno es bien conocido [11] y se conoce como el efecto inhibitor de radical libre de concentraciones excesivas de oxidante. Estos resultados son útiles para tener la posibilidad de elegir el tratamiento más factible (dosis y tiempo de contacto apropiados) con respecto al compuesto objetivo que se requiere eliminar.

Finalmente, se evaluó la eficacia de los tratamientos PS/UV-C con diferentes dosis de PS y tiempo de contacto de 18 s. Cabe destacar que la adición de PS no mejoró los resultados, considerándose como principal hipótesis la falta de tiempo de contacto adecuado entre PS y UV-C para activar la sal de persulfato para producir radicales sulfato.

En la Figura 3 se muestra una clasificación según el grado de eliminación de MC en los tratamientos estudiados más efectivos (0,5 mM; 18 s) (Bajo 5-25%; Moderado 25-60%; Alto >60%).

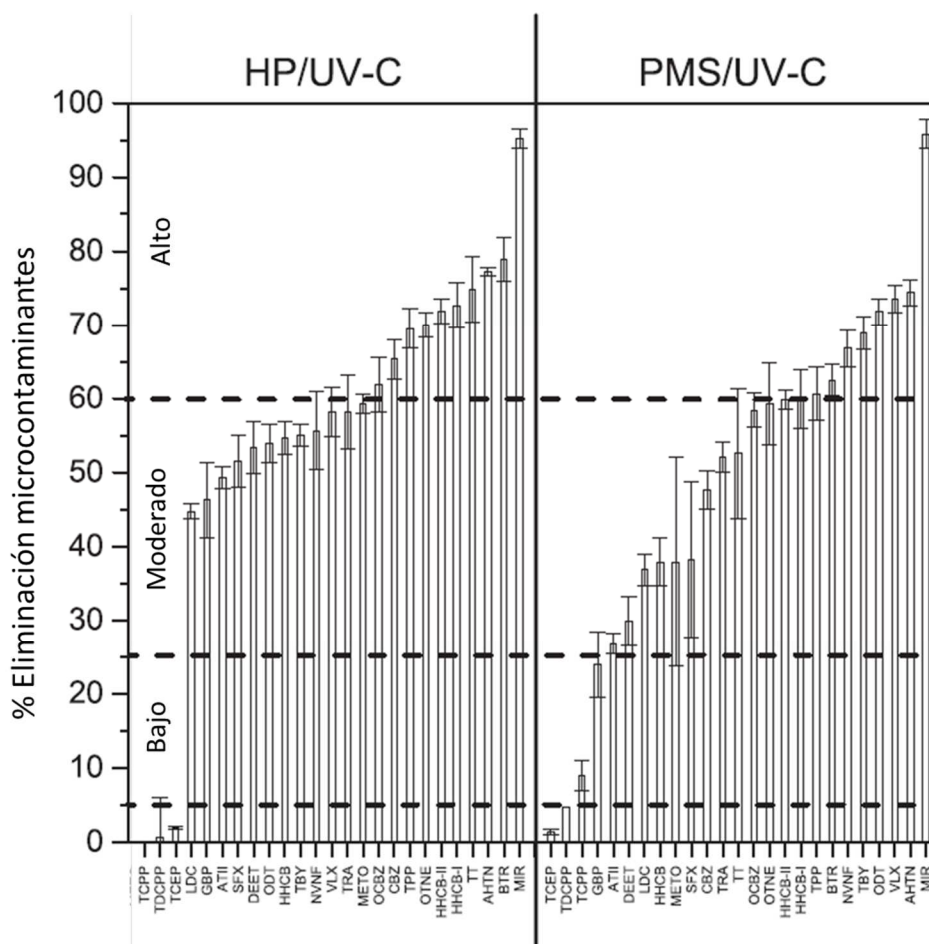


Figura 3. Clasificación de la reducción de MC mediante H₂O₂/UV-C y PMS/UV-C (18 s de tiempo de contacto UV-C y dosis de 0,5mM de oxidante).

Aunque una de las ventajas más importantes de estos tratamientos estudiados es que no dependen mucho del pH, seguramente existen algunas diferencias importantes en la tasa de generación de radicales libres.

Aunque en este trabajo las condiciones aplicadas no fueron las mejores teóricamente en términos de pH, la opción de trabajar a pH neutro (valores habituales en la EDAR de estudio) hace que sea más fácil y económicamente viable la aplicación de estos tratamientos a escala real.

3.1.2 Evaluación de parámetros físico-químicos convencionales

La variación de diferentes parámetros físico-químicos durante la aplicación de los distintos tratamientos fue evaluada. Debido a la complejidad de la matriz del agua, algunos parámetros físico-químicos podrían afectar a la efectividad de los mismos. Por esta razón, es importante observar los valores de turbidez y nitritos. En este caso, la turbidez en la entrada del reactor UV-C es inferior a 1 NTU, por lo que la eficiencia de los tratamientos avanzando con UV-C se verá poco afectada por efecto sombra. Por otro lado, los nitritos, que actúan como inhibidores de radicales hidroxilo, están en baja concentración (< 0,1 mg/L). Otros parámetros como DQO y TOC, proporcionan información útil sobre la eficiencia del tratamiento. El primero da información sobre el grado de reducción de la materia orgánica presente en el agua, mientras que el segundo muestra el nivel de mineralización de la materia orgánica. Se observó que el nivel de mineralización en términos de porcentaje de eliminación de TOC fue muy bajo, con un valor máximo de 15%, correspondiente al sistema PS/UV-C. En términos de eliminación de DQO, los valores son bajos también, con valores máximos en torno al 30%, también obtenidos con el tratamiento PS/UV-C. Tanto para la eliminación de TOC como de DQO, los valores máximos se obtuvieron con el sistema PS/UV-C, lo que contrasta con la baja eliminación de microcontaminantes. Esto sugiere que existe competencia por los radicales sulfato generados por el sistema PS/UV-C en la degradación de microcontaminantes y la materia orgánica, viéndose favorecida la eliminación de DQO.

3.2 Estudio económico preliminar

La evaluación económica es una parte fundamental a la hora de evaluar la viabilidad de los tratamientos estudiados. Para llevar a cabo un estudio económico preliminar, se consideraron los precios de los reactivos oxidantes (H_2O_2 0,05 \$/mol, PMS 1,36 \$/mol y PS 0,18 \$/mol) [12] y el consumo de electricidad de las lámparas UV-C. No se incluyó el consumo de electricidad de las bombas del tratamiento terciario al considerarse que debería ser el mismo en todos los tratamientos. Para calcular el consumo de electricidad, se tomó el precio de mercado promedio de la energía eléctrica en España a octubre de 2017 (0,06496 €/kWh) [13]. Los costes de mantenimiento fueron obviados, ya que la EDAR tiene personal permanente durante las 24 h. del día a cargo de todas las instalaciones y este tratamiento no requiere un mantenimiento especial.

La Tabla 2 muestra el coste (€/m³) para los tratamientos aplicados (H_2O_2 /UV-C, PMS/UV-C y PS/UV-C). Además en la tabla se muestra la eliminación promedio de todos los MC detectados con los tratamientos aplicados y el valor €/m³·orden (donde: orden = log (100 - % eliminación de MC) / 100) para comparar la eficiencia de los diferentes tratamientos relacionando el coste y el valor promedio de eliminación.

Tabla 2. Estimación económica del coste de operación de los sistemas de oxidación propuestos en el tratamiento terciario de la EDAR

Tiempo contacto (s)	[Reactivos] mM*	H_2O_2 /UV-C			PMS/UV-C			PS/UV-C		
		€/m ³	% Elimin.	€/m ³ ·orden	€/m ³	% Elimin.	€/m ³ ·orden	€/m ³	% Elimin.	€/m ³ ·orden
18	0.05	0.017	18	0.189	0.072	20	0.727	0.022	4	1.24
18	0.2	0.023	26	0.179	0.243	29	1.65	0.045	11	0.919
18	0.5	0.035	55	0.102	0.585	48	2.03	0.090	10	2.00
7	0.5	0.026	31	0.164	0.576	25	4.71	0.081	5	3.32
4	0.5	0.025	14	0.365	0.574	12	10.6	0.079	3	6.05

--- condiciones de operación más exigentes: mayor tiempo de contacto con UV-C y dosis de reactivos

En términos absolutos, la adición de reactivos oxidantes combinados con la radiación UV-C compensa el hecho de tener que aumentar el tiempo de contacto UV-C para mejorar la eficacia de eliminación de los

tratamientos estudiados. Aunque la adición de reactivos aumenta los costes de operación (coste de reactivos y consumo eléctrico de las bombas de dosificación), también aumenta la eliminación de MC. Los tratamientos PMS/UV-C y PS/UV-C presentan los costes de operación más altos, debido al mayor coste de PMS y PS en comparación con H₂O₂. Sin tener en cuenta el sistema PS/UV-C debido a su baja eficacia, los tratamientos con PMS/UV-C presentan resultados de eliminación muy interesantes, pero con costes elevados. Como se esperaba, a mayor concentración de PMS, mayor es el coste de operación (para 0,5 mM; 48%, 0,585 €/m³), pero no la mejor relación coste por orden (2,03 €/m³·orden), que en este caso corresponde a la aplicación de la concentración más baja (para 0,05mM; 20%; 0,072 €/m³; 0,727 €/m³·orden). A pesar de que tras emplear dosis bajas de PMS, la eliminación de MC puede considerarse baja, es importante recordar el corto periodo de contacto UV-C aplicado (18 s), ya que el objetivo original del reactor UV instalado en el tratamiento terciario de la EDAR era la desinfección del agua, la cual se consigue con pocos segundos de radiación. Sin embargo, la mejor opción de tratamientos avanzados parece ser la fotólisis de peróxido de hidrógeno, ya que la aplicación de la dosis más alta dio lugar a los mayores valores promedio de eliminación de MC en términos absolutos (55%), con un coste de operación muy competitivo (0,035 €/m³). Además, en términos de eficiencia, el sistema H₂O₂/UV-C resultó ser más eficiente que el uso de radiación UV-C sola, con un valor de 0,102 €/m³·orden frente a 0,120 €/m³·orden para UV-C sola. La adición de peróxido de hidrógeno aumenta el coste del tratamiento, pero también aumenta hasta cuatro veces la eliminación de MC, compensando el aumento del tiempo de contacto y, por tanto, el incremento del consumo eléctrico necesario para lograr una mayor eliminación de MC mediante UV-C sola.

4 CONCLUSIONES

La eficiencia de diferentes SR-AOP en la eliminación de MC fue evaluada a escala real en una EDAR, tratando efluentes secundarios en el tratamiento terciario mediante un reactor UV-C inicialmente diseñado e instalado en la planta para la desinfección del agua a reutilizar.

Se ha demostrado que los PAO basados en la descomposición fotolítica de oxidantes son más eficientes que la radiación UV-C sola en la eliminación de estos MC con dosis bajas (0,05-0,5 mM) y tiempos de contacto UV-C muy cortos (4-18 s). Comparando tratamientos basados en la generación de radicales sulfato e hidroxilo, la activación fotolítica de PS no resultó ser eficaz en las condiciones de operación. Por otro lado, la fotólisis de PMS y H₂O₂ logró una eliminación media de MC similares en todo el rango de dosis de oxidante, con la importante diferencia del coste, dado que el H₂O₂ es significativamente más barato que el PMS. Los tratamientos con PMS/UV-C alcanzaron una eliminación ligeramente superior que H₂O₂/UV-C en dosis bajas, pero esta tendencia cambia con dosis más altas (0,5 mM). Sin embargo, los resultados mostraron que los tratamientos estudiados son selectivos al degradar los compuestos objetivo, obteniendo diferentes eficiencias de eliminación para cada compuesto con respecto al agente de oxidación, dosis y tiempo de contacto UV-C.

En todos los casos, debido a la gran diferencia entre el coste de ambos oxidantes, el uso de H₂O₂/UV-C es más eficiente que el PMS/UV-C, comparando la relación coste:eficiencia (€/m³·orden). Incluso el sistema H₂O₂/UVC resultó ser más eficiente que la radiación UV-C sola. Por lo tanto, la adición de 0,5 mM de H₂O₂ compensa el aumento del tiempo de contacto con UV-C y, por lo tanto, el incremento del consumo eléctrico necesario para lograr una mayor eliminación de MC mediante UV-C sola.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico del gobierno español a través de la Agencia Estatal de Investigación (AEI), el Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) y el Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial (CDTI), y del gobierno alemán a través del Ministerio Federal para la Educación y la Investigación (BMBF), en el marco del consorcio de colaboración internacional WATERJPI2018 - MOTREM de la convocatoria piloto de la Water JPI. Jorge Rodríguez Chueca también agradece la financiación proporcionada por el Ministerio de Economía y Competitividad de España (MINECO) a través del contrato Juan de la Cierva (No. FJCI-2014-20195). Los autores también agradecen al Ayuntamiento de Toledo su colaboración para poder desarrollar los trabajos de investigación en sus instalaciones de la planta depuradora.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Barceló, D., López de Alda, M.J., 2008. Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC, Barcelona.
- [2] Barceló, D., Petrovic, M., 2007. *Challenges and achievements of LC-MS in environmental analysis: 25 years on*. *TrAC. Trends Anal. Chem.* 26 (1), 2–11.
- [3] Eaton, A.D., Clesceri, L.S., Rice, E.W., Greenberg, A.E., Franson, M.A.H, 2005. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21st Edition. APA-AWWAWEF.
- [4] Katsoyiannis, I.A., Canonica, S., von Gunten, U., 2011. *Efficiency and energy requirements for the transformation of organic micropollutants by ozone, O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂*. *Water Res.* 45 (13), 3811–3822.
- [5] Lekkerkerker-Teunissen, K., Benotti, M.J., Snyder, S.A., van Dijk, H.C., 2012. *Transformation of atrazine, carbamazepine, diclofenac and sulfamethoxazole by low and medium pressure UV and UV/H₂O₂ treatment*. *Sep. Purif. Technol.* 96, 33–43.
- [6] Shu, Z., Bolton, J.R., Belosevic, M., El Din, M.G., 2013. *Photodegradation of emerging micropollutants using the medium-pressure UV/H₂O₂ advanced oxidation process*. *Water Res.* 47 (8), 2881–2889.
- [7] Autin, O., Hart, J., Jarvis, P., MacAdam, J., Parsons, S.A., Jefferson, B., 2013. *Comparison of UV/TiO₂ and UV/H₂O₂ processes in an annular photoreactor for removal of micropollutants: influence of water parameters on metaldehyde removal, quantum yields and energy consumption*. *Appl. Catal. B Environ.* 138–139, 268–275.
- [8] Souza, B.S., Dantas, R.F., Cruz, A., Sans, C., Esplugas, S., Dezotti, M., 2014. *Photochemical oxidation of municipal secondary effluents at low H₂O₂ dosage: study of hydroxyl radical scavenging and process performance*. *Chem. Eng. J.* 237, 268–276.
- [9] Cédât, B., de Brauer, C., Métivier, H., Dumont, N., Tutundjan, R., 2016. *Are UV photolysis and UV/H₂O₂ process efficient to treat estrogens in waters? Chemical and biological assessment at pilot scale*. *Water Res.* 100, 357–366.
- [10] Afonso-Olivares, C., Fernández-Rodríguez, C., Ojeda-González, R.J., Sosa-Ferrera, Z., Santana-Rodríguez, J.J., Doña Rodríguez, J.M., 2016. *Estimation of kinetic parameters and UV doses necessary to remove twenty-three pharmaceuticals from pre-treated urban wastewater by UV/H₂O₂*. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 329, 130–138.
- [11] Fernandez, J., Maruthamuthu, P., Renken, A., Kiwi, J., 2004. *Bleaching and photobleaching of Orange II within seconds by the oxone/Co²⁺ reagent in Fenton-like processes*. *Appl. Catal. B Environ.* 49 (3), 207–215.
- [12] Waclawek, S., Lutze, H.V., Grübel, K., Padil, V.V.T., Černík, M., Dionysiou, D.D., 2017. *Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: a review*. *Chem. Eng. J.* 330, 44–62.
- [13] Red Eléctrica de España, 2017. *Boletín Mensual de Energía Eléctrica*. http://www.ree.es/sites/default/files/11_PUBLICACIONES/Documentos/ree-octubre-2017.pdf (Octubre).