



Universidad Nacional de San Martín
Fundación Innovación y Tecnología (FUNINTEC)
Director: Alberto Pochettino

Programa FUTUROS
Escuela de Posgrado: Agua + Humedales

**Descontaminación de aguas mediante oxidación avanzada bajo radiación solar:
un proceso doblemente sostenible**
(Conferencia)

Por Sixto Malato Rodríguez ¹

Filiación:

¹ Plataforma Solar de Almería, España. Email: sixto.malato@psa.es.

Registro del capítulo del libro digital

Título del capítulo: Descontaminación de aguas mediante oxidación avanzada bajo radiación solar: un proceso doblemente sostenible

Autor capítulo: Malato Rodríguez, Sixto.

Páginas: 226-240

Título del libro: Agua + Humedales

Edición: 1ª edición

Editor: UNSAM Edita.

Serie: Futuros

Fecha de publicación: junio 2018

Páginas: 485

Derechos: Se autoriza la reproducción total o parcial de los contenidos, mencionando la fuente.

Idioma: Español

Identificación y acceso

ISBN: 978-987-4027-68-9

URL: <https://www.funintec.org.ar/contenidos/aguahumedales-es-el-primer-libro-de-la-serie-futuros/>

Cita del capítulo: Malato Rodríguez, Sixto (2018). Descontaminación de aguas mediante oxidación avanzada bajo radiación solar: un proceso doblemente sostenible. En: Universidad Nacional de San Martín y Fundación Innovación Tecnológica (FUNINTEC). *Programa Futuros: Escuela de Posgrado: Agua + Humedales*. (Serie Futuros). Buenos Aires: UNSAM Edita.

Área de conocimiento

Área: Recursos naturales

Categoría: Ciencias ambientales e ingeniería

Palabras clave: AGUA RESIDUAL; QUÍMICA AMBIENTAL; QUÍMICA FÍSICA; CONTAMINANTE NO DEGRADABLE; TRATAMIENTO DEL AGUA

Este documento forma parte de la Colección Programa FUTUROS del Repositorio Institucional de la Universidad Nacional de San Martín, desarrollado por la Biblioteca Central. El propósito es difundir y preservar la producción intelectual de la Institución. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica y con reconocimiento de la fuente.

Disponible en el Repositorio Institucional de la UNSAM

Malato Rodríguez, S. (2018) Descontaminación de aguas mediante oxidación avanzada bajo radiación solar: un proceso doblemente sostenible. En: Universidad Nacional de San Martín y Fundación Innovación Tecnológica (FUNINTEC) (2018). *Programa Futuros: Escuela de Posgrado: Agua + Humedales*. (Serie Futuros). Buenos Aires: UNSAM Edita. [En línea] Disponible en: Repositorio Institucional de la Universidad Nacional de San Martín: Colección Programa Futuros. (PFAH 2018 CMRS) <http://bit.ly/2gDqQLp> [Fecha de consulta:.....]

Malato Rodríguez, Sixto. "Descontaminación de aguas mediante oxidación avanzada bajo radiación solar: un proceso doblemente sostenible"

RESUMEN

Este trabajo aborda la problemática de la contaminación orgánica biorrecalcitrante en agua y plantea como solución aplicar tratamientos avanzados de oxidación. Son procesos que utilizan reactivos costosos, tales como el agua oxigenada o el ozono, por lo que su utilización debe restringirse a situaciones en las que los procesos biológicos no sean posibles. Su máximo potencial se alcanza cuando se consiguen integrar con otros tratamientos, como la adsorción o los tratamientos biológicos. Además, dos de ellos se pueden llevar a cabo con radiación solar: fotocátalisis heterogénea y foto-Fenton. En este trabajo también se aborda la descripción de los fotorreactores considerados hoy en día como los más idóneos para estas aplicaciones: captadores parabólicos compuestos (CPC). Se comenta en detalle la metodología para realizar un diseño correcto de un sistema integrado foto-Fenton/biológico para tratamiento de aguas residuales industriales, que minimice los costes del proceso global. Y, por último, se resume la problemática ambiental de los denominados contaminantes "de preocupación emergente" y su tratamiento mediante foto-Fenton en condiciones suaves, al necesitar estos contaminantes condiciones de tratamiento menos exigentes por encontrarse en concentraciones del orden de microgramos por litro.

Palabras clave: *Contaminantes no biodegradables; fotocátalisis; oxidación avanzada.*

ABSTRACT

This article addresses the problems associated with bio-recalcitrant organic contamination in water and proposes the implementation of advanced oxidation treatments as a solution. These are processes that employ expensive reagents such as hydrogen peroxide or ozone, and for that reason they should be restricted to cases in which the use of biological processes is not possible. Their full potential is reached when they are successfully integrated with other treatments, such as adsorption or biological treatments. Additionally, two of them can be carried out by means of solar radiation, namely heterogeneous photocatalysis and photo-Fenton. This article describes the photoreactors that are presently considered to be the most suitable for these applications, that is, compound parabolic concentrators (CPC). This article also provides a detailed commentary on the methodology for developing an accurate design of a photo-Fenton-biological integrated system for the treatment of industrial wastewater that allow a reduction in the costs of the global process. Finally, this article summarizes the environmental problems caused by the so-called contaminants "of emerging concern" and their treatment with photo-Fenton under soft conditions, as treatment conditions for these contaminants are less demanding, considering that they are found at microgram-per-liter concentrations.

Key words: *Non-biodegradable pollutants; Photocatalysis; Advanced oxidation.*

Descontaminación de aguas mediante oxidación avanzada bajo radiación solar: un proceso doblemente sostenible¹

Sixto Malato Rodríguez²



1. Introducción

Además del creciente problema de escasez de agua, la calidad de las aguas dulces es también un factor que viene causando una fuerte preocupación. Contaminantes procedentes de diversas fuentes pueden ser detectados en concentraciones que afectan perjudicialmente los ecosistemas acuáticos, degradando el hábitat, resultando en la pérdida de biodiversidad del ecosistema y provocando enfermedades. La mala calidad del agua es una seria amenaza para la salud, especialmente donde el saneamiento es inadecuado o el acceso al agua potable es ineficiente [1]. En la Unión Europea, una cuarta parte del agua que proviene del medio natural se destina al sector agrícola, aunque este porcentaje es mucho mayor en la Europa meridional, donde puede alcanzar el 80%. Europa debe romper el paradigma que asocia inevitablemente el crecimiento económico con la degradación ambiental, tal como se describe en un informe de las Naciones Unidas para el medio ambiente [2]. En el pasado, la gestión de agua en Europa se ha centrado principalmente en aumentar el suministro perforando nuevos pozos, construyendo embalses e invirtiendo en desalación y en infraestructuras a gran escala de trasvase de agua. Pero es necesario adoptar un enfoque de gestión del agua

¹ El autor agradece al Ministerio español de Economía y Competitividad, por financiar los estudios resumidos en este trabajo mediante el proyecto TRICERATOPS (Referencia CTQ2015-69832-C4-1-R).

² Plataforma Solar de Almería, España. sixto.malato@psa.es.

más sostenible, que incida en la eficiencia en el uso del agua y la reutilización de aguas residuales [3]. En Europa, las aguas residuales se reutilizan sobre todo en la Europa meridional.

La Directiva Marco del Agua (Directiva 2000/60/CE) permite integrar estrictas normas ambientales sobre el uso y la calidad del agua con otras políticas. Desde su implantación, se han realizado diferentes modificaciones y se han abordado los diferentes problemas que se han ido encontrando. La aparición de trazas de fármacos, plaguicidas y otras sustancias contaminantes que se empezaron a detectar en aguas residuales, ríos y otras corrientes superficiales a principios del siglo XXI. Las sustancias conocidas como prioritarias son las que se encuentran sometidas a un control, reguladas bajo una legislación cada vez más estricta. Se fijaron los límites de concentración en las aguas superficiales de 33 sustancias químicas, y 11 sustancias se encontraban sometidas a revisión. Dicha lista se va renovando, y cada 4 años es revisada y ampliada. Actualmente, la Directiva 2013/39/UE es la que regula las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas y amplía la lista hasta 45 sustancias prioritarias. Con esta nueva Directiva Europea aprobada en el mes de agosto de 2013, nos encontramos en un punto en el que se requiere capacidad de detección, monitoreo y cuantificación de tales sustancias y un salto tecnológico en el tratamiento de aguas. Se pone de manifiesto que ya no es suficiente tratar las aguas con las tecnologías convencionales, sino que se necesita dar un paso más y trabajar en el desarrollo de tecnologías emergentes, tales como la oxidación avanzada. En este contexto, este trabajo se centra en el tratamiento de agua residual que pueda permitir su reutilización basándose en tratamientos avanzados como aplicación para conseguir los límites requeridos para este fin.

2. Procesos solares avanzados de oxidación

Los procesos avanzados de oxidación (PAO) se definen como métodos de oxidación basados en la generación de especies altamente oxidantes (radicales hidroxilo, HO•). Las principales características de los HO• son su elevado potencial de oxidación y su carácter no selectivo, y son capaces de mineralizar contaminantes orgánicos hasta CO₂, H₂O e iones inorgánicos [4]. Su aplicación potencial se centra fundamentalmente en la eliminación

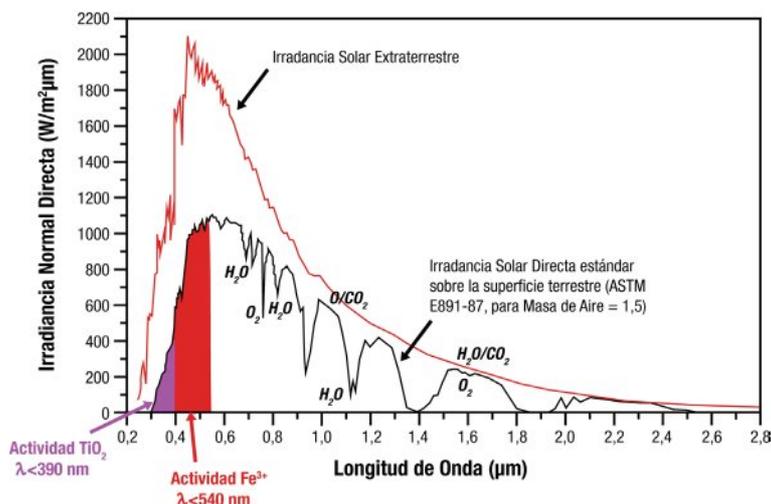


Figura 1. Espectro solar y longitud de onda característica de los procesos de fotocatalisis heterogénea y foto-Fenton. Fuente: Elaboración del autor.

de compuestos tóxicos y persistentes, no posibles de ser degradados mediante tecnologías convencionales y que están presentes en efluentes industriales procedentes de actividades agrícolas, agroquímicas, destilerías, textiles, papeleras, petroleras, metalúrgicas, etc. También pueden aplicarse al tratamiento de efluentes provenientes de hospitales o de lixiviados de vertedero. Además, recientemente también se han focalizado microcontaminantes persistentes (fármacos, hormonas, etc.) presentes en efluentes de depuradoras municipales. Los PAO más comunes utilizan combinaciones de ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), radiación ultravioleta (UV) y fotocatalisis heterogénea u homogénea. Son procesos que utilizan reactivos costosos tales como el agua oxigenada o el ozono, por lo que su utilización debe restringirse a situaciones en las que los procesos biológicos no sean aplicables o no permitan transformar los contaminantes. Su potencial máximo tiene lugar cuando se consiguen integrar con otros tratamientos, como la adsorción o los tratamientos biológicos [5]. De ellos, solo dos se pueden llevar a cabo con radiación solar, ya que, como se muestra en la figura 1, necesitan energía fotónica de una longitud de onda perteneciente al espectro solar: fotocatalisis heterogénea y foto-Fenton [6]. La fotocatalisis heterogénea se basa en el uso de un sólido semiconductor

(fundamentalmente TiO_2) que se excita cuando absorbe luz ($\lambda < 390 \text{ nm}$) en un medio acuoso, formándose pares electrón /hueco. El proceso genera radicales HO^\bullet a partir del agua. Por su parte, el proceso Fenton implica la reacción entre peróxido de hidrógeno e iones Fe(II) para formar Fe(III) y HO^\bullet . En presencia de luz, se regenera Fe(II) y, por tanto, el proceso es catalítico, denominándose “foto-Fenton”.

2.1. Fotorreactores solares

Los primeros fotorreactores solares utilizados para aplicaciones fotoquímicas se desarrollaron alrededor de 1990 y estaban compuestos por captadores cilindro parabólicos (PTC, por sus siglas en inglés), basados en los captadores tradicionalmente usados en aplicaciones termosolares. Sin embargo, estos fotorreactores pronto quedaron en desuso, dado que presentaban desventajas notables, entre las que destacan sus elevados costes de inversión y mantenimiento, la limitación de aprovechar únicamente la radiación solar directa y las bajas eficiencias óptica y cuántica [7]. Hoy en día, los fotorreactores están basados en captadores parabólicos compuestos (CPC) de baja concentración, en los que el factor de concentración (FC, relación entre la apertura del captador y el perímetro del absorbedor) suele ser igual a 1 (figura 2). Como consecuencia del diseño de la superficie reflectora, se puede aprovechar la mayor parte de la radiación incidente incluyendo la componente difusa. Las principales ventajas de estos sistemas son: su elevada eficiencia óptica y cuántica, la posibilidad de aprovechar la radiación tanto directa como difusa y las moderadas temperaturas de operación que evitan el calentamiento excesivo del fluido. Otro aspecto a considerar es que los tubos absorbedores son sistemas cerrados por los que circula el agua residual, lo cual evita la volatilización de ciertos compuestos, además de que pueden operarse en régimen turbulento, minimizándose, así, las limitaciones de los fenómenos de transferencia de materia.

Existen algunos principios básicos relativos al diseño de fotorreactores que pueden emplearse en cualquier tipo de aplicación fotocatalítica (tanto fotocatalisis heterogénea como homogénea), que se resumen a continuación: (i) el tubo absorbedor debe transmitir la radiación UV solar de la manera más eficiente posible y, al mismo tiempo, debe ser resistente a ella, por lo cual el vidrio borosilicatado es la mejor opción, ya que, además de presentar una transmisividad adecuada, es un material económico [8]; (ii)

el diámetro del tubo debe tener entre 25 y 50 mm de longitud para asegurar la distribución homogénea de la radiación solar; (iii) la superficie del CPC debe presentar una alta reflectividad de la radiación UV y ser resistente bajo condiciones meteorológicas adversas, además de ser químicamente inerte y relativamente económica, siendo el aluminio anodizado electropulido el material que mejor se adapta a estas condiciones; (iv) todos los materiales que componen el fotorreactor deben ser inertes a la corrosión y a la radiación solar, deben soportar temperaturas de hasta 60 °C y tolerar pérdidas de carga de varios bares.

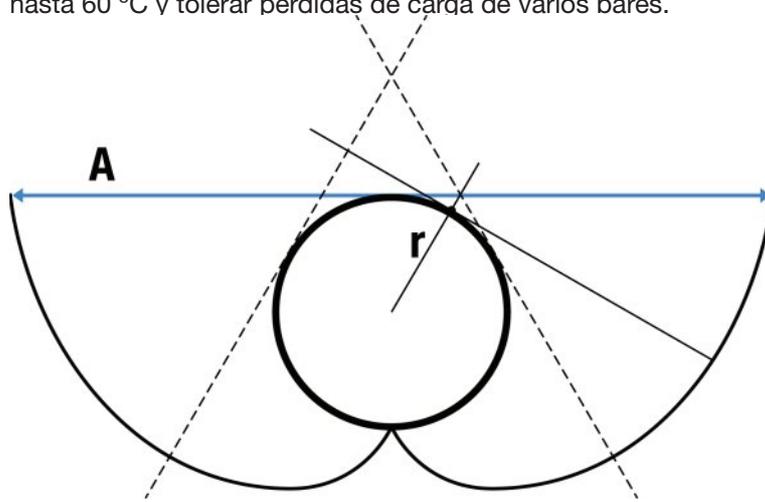


Figura 2. Diseño básico de un CPC de $FC = 1$, donde $A \approx 2\pi r$. Fuente: Elaboración del autor.

2.2. Combinación de PAO y tratamiento biológico

A pesar de la indiscutible capacidad de los PAO para degradar contaminantes persistentes en aguas residuales, hasta ahora casi todos los estudios se han realizado a escala de laboratorio o de planta piloto, y las aplicaciones comerciales de estos procesos son aún muy escasas. Esto se debe principalmente a sus costos de operación, ya que usan reactivos caros y van asociados a un alto consumo energético. Otro aspecto a considerar es que durante los procesos de eliminación de contaminantes orgánicos mediante PAO, se generan intermediarios de transformación cada vez más resistentes al ataque de los radicales, que dificultan una degradación completa por vía química. Por todo ello, la investigación actual se centra en el desarrollo de

estrategias para reducir los costes de los procesos, principalmente en la integración de los PAO con otras técnicas de tratamiento o en el uso de la energía solar como fuente de radiación en los procesos fotoquímicos. Las combinaciones posibles se resumen en tres categorías fundamentales [9]: (i) combinación de varios PAO, (ii) combinación de PAO y tratamiento físico-químico convencional, y (iii) combinación de PAO y tratamiento biológico. De las tres combinaciones, la que se ha demostrado más exitosa es la tercera y, por lo tanto, se comentará con más detalle.

Los primeros estudios sobre la combinación de PAO y tratamientos biológicos datan de principios de los años 1990 y, a partir de ese momento, el interés por estos sistemas integrados ha aumentado considerablemente. Dentro de las combinaciones estudiadas, la opción más investigada ha sido el uso de un PAO como pretratamiento capaz de mejorar la toxicidad y biodegradabilidad del agua residual inicial [10]. En este caso, durante el proceso de oxidación se generan productos de transformación más biodegradables que los contaminantes iniciales y susceptibles, por lo tanto, de ser tratados mediante un tratamiento biológico convencional. No obstante, en ciertos casos, los PAO también pueden emplearse como etapa de pulido tras un tratamiento biológico como alternativa más económica. En determinadas circunstancias, los efluentes industriales contienen una elevada fracción de sustancias biodegradables y, además, los compuestos refractarios presentes no son excesivamente tóxicos para los lodos activos. En este contexto, sería más adecuado aplicar una etapa biológica previa donde podrían eliminarse de manera más eficiente todos los compuestos biodegradables, reduciendo así el consumo de reactivos y el tiempo de tratamiento en la fase de oxidación química [11]. En cualquier caso, el objetivo es el diseño de un tratamiento integrado adecuado que minimice los costes del proceso global. Dado que los PAO son mucho más costosos que los tratamientos biológicos, la clave está en reducir el tiempo de tratamiento y el consumo de reactivos en el PAO manteniendo la capacidad del sistema para descontaminar el agua de manera efectiva.

La metodología para realizar un diseño correcto de un sistema integrado para tratamiento de aguas residuales industriales se puede sintetizar en los siguientes pasos, recogidos de manera metodológica en la figura 3: caracterización del agua

residual, elección del tratamiento adecuado (solo PAO, solo BIO, PAO-BIO, BIO-PAO), desarrollo de la estrategia de combinación (en caso de que la opción escogida sea PAO-BIO o BIO-PAO), estudios cinéticos en planta piloto tanto de los procesos individuales como del combinado, desarrollo de un modelo del proceso integrado propuesto, estudio de viabilidad económica del proceso y diseño de las instalaciones.

La caracterización del agua residual debe ser lo más completa posible y debe permitir determinar si se requiere de un tratamiento específico o si el agua sería tratable en un sistema biológico convencional. Para ello, es necesario determinar COT, DQO, biodegradabilidad y toxicidad de la muestra original. Otros parámetros que se deben conocer son la concentración de los contaminantes presentes en el agua, así como su volatilidad y solubilidad, características relevantes a la hora de diseñar un PAO. En caso de que se pretenda combinar un PAO con un proceso biológico, se debe también considerar la cantidad inicial de nutrientes, nitrógeno y fósforo.

Una vez que se dispone de la caracterización del agua, se debe seleccionar la estrategia adecuada de tratamiento. A continuación, se detallan las posibles alternativas considerando el tipo de agua a tratar (ver figura 3) y, en cualquier caso, se debe asegurar que la calidad del efluente final cumpla los requisitos legales: i) aguas biodegradables no tóxicas que contengan algún compuesto biorrecalcitrante deberán abordarse mediante tratamiento biológico con un posterior PAO como etapa de pulido; (ii) aguas no biodegradables tóxicas con elevada carga orgánica ($COT > 100$ mg/L) deberán abordarse mediante PAO seguido de un proceso biológico; (iii) aguas no biodegradables tóxicas con baja carga orgánica ($COT < 100$ mg/L) deberán abordarse con tratamiento único mediante PAO (y, para asegurar la completa descontaminación del agua, verterse finalmente en el sistema de saneamiento municipal); (iv) aguas no biodegradables y no tóxicas con baja carga orgánica que no cumplen los requisitos legales ($COT < 100$ mg/L) deberán abordarse con tratamiento único mediante PAO; (v) aguas no biodegradables y poco tóxicas con baja carga orgánica ($COT < 100$ mg/L) que cumplen los requisitos legales podrán verterse directamente.

El desarrollo de la estrategia de combinación (en caso de que la opción escogida sea PAO-BIO o BIO-PAO) debe hacerse mediante un seguimiento detallado de la evolución de ciertos

parámetros a lo largo de ambos procesos, con el fin de determinar el punto óptimo para realizar la integración. Los más importantes son: COT, DQO, concentración de los contaminantes orgánicos y concentración de iones inorgánicos, toxicidad (al menos *Vibrio fischeri*, *Daphnia magna* y respirometría con fangos activos) y biodegradabilidad (al menos alguno de los siguientes: DBO/DQO, el método de Zahn-Wellens y la respirometría con lodos activos). Tras un pretratamiento mediante PAO, el agua se considera susceptible de ser tratada en un proceso biológico convencional siempre que: (i) haya aumentado la biodegradabilidad y disminuido la toxicidad del agua residual como consecuencia de la eliminación tanto de los compuestos iniciales como de sus intermedios de transformación tóxicos y/o persistentes, (ii) ausencia de reactivos empleados en el PAO que puedan ser perjudiciales para el lodo activo (H_2O_2 , O_3 , etc.) y (iii) pH adecuado a la biomasa.

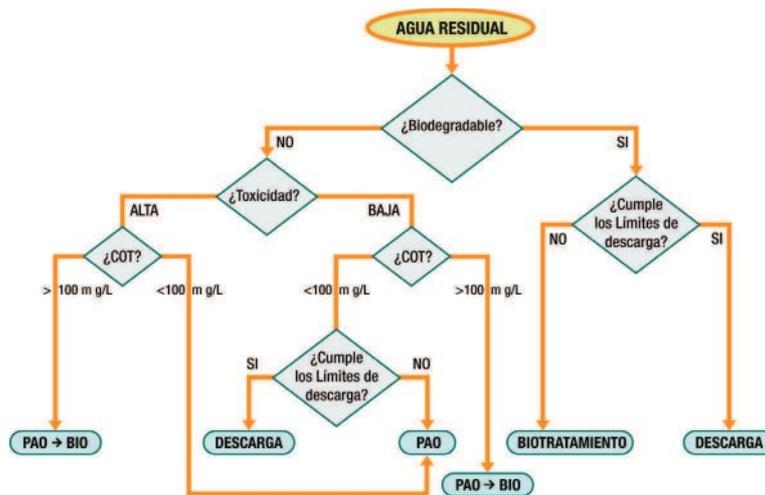


Figura 3. Diagrama de decisión para definir la estrategia más adecuada para el tratamiento de aguas residuales mediante biotratamiento, PAO o combinación de ambos. Fuente: Elaboración del autor.

La estrategia de combinación escogida debe ser verificada experimentalmente a través del estudio cinético en planta piloto tanto de los procesos individuales como del combinado. No basta con realizar ensayos de toxicidad y biodegradabilidad en el laboratorio, sino que hay que corroborar los resultados en un

biorreactor para estudiar el comportamiento del lodo en un proceso equivalente a uno real. Con esto ya se podrá acometer el diseño integrado de un modelo, teniendo en cuenta la estrategia de operación determinada y un análisis de costos del proceso combinado. Con toda la información disponible, se podría proceder al diseño de una instalación real para tratamiento de aguas residuales persistentes a escala industrial. Esta estrategia de diseño ha sido aplicada en diferentes ocasiones por el equipo de trabajo del autor [12, 15].

2.3. PAO aplicado a microcontaminantes de preocupación emergente

El término microcontaminante es una forma de englobar todos los contaminantes que podemos encontrar en las aguas en concentraciones de $\mu\text{g/L}$ o menor, sean contaminantes que estén o no regulados. Aunque la legislación es cada vez más restrictiva, fuera de ella quedan la mayoría de los compuestos que podemos encontrar en vertidos y en aguas naturales en esta concentración. Los que no están regulados se denominan “de preocupación emergente” y pueden provenir de diferentes fuentes. Muchos de ellos provienen de la producción en masa de materiales y/o productos básicos para el uso humano [16]. En la tabla 1 se muestran las principales fuentes de estos contaminantes. Durante los últimos 30 años, la química analítica ambiental, y por consiguiente la legislación, se ha centrado en los «contaminantes convencionales», principalmente plaguicidas, productos químicos industriales, metales pesados, etc. Aunque estos contaminantes representan una gran amenaza para el medio ambiente cuando son liberados, solo representan un pequeño porcentaje de los productos químicos que se pueden llegar a detectar hoy en día en el medio ambiente [17]. De todos los medios acuosos, en especial, los efluentes de las estaciones depuradoras de aguas residuales municipales (EDAR) muestran una presencia de microcontaminantes cada vez es más elevada y presentes en todas ellas. Gracias al desarrollo de técnicas de análisis avanzado, como cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS y GC-MS/MS) y cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas (LC-MS, LC-TOF/MS, LC-MS/MS), que poseen una elevada resolución, se pueden detectar estas nuevas sustancias orgánicas y sus metabolitos en muestras ambientales y en concentraciones extremadamente bajas hasta de pg/L [18, 19].

CATEGORÍA	SUBCATEGORÍA	FUENTE
Productos farmacéuticos	Anticonvulsionantes, antibióticos, β -bloqueantes, estimulantes, reguladores lipídicos, etcétera	Agua residual doméstica (excreción humana), efluentes de hospitales, escorrentías de desechos animales y acuicultura
Productos de higiene personal	Fragancias, desinfectantes, filtros solares, repelente de insectos	Agua residual doméstica (higiene personal), escorrentías de desechos animales y acuicultura
Hormonas	Estrógenos	Agua residual doméstica de ganadería (excreción humana y animal), escorrentías de desechos animales y acuicultura
Productos químicos	Retardadores de llama, sustancias plastificantes	Agua residual doméstica
Plaguicidas	Insecticidas, herbicidas y fungicidas	Agua residual doméstica (limpieza, escorrentías de jardines, césped y carreteras), actividad agrícola
Agentes tensioactivos	Detergentes y otros agentes tensioactivos no iónicos	Agua residual doméstica e industrial

Tabla 1. Fuentes de microcontaminantes en el ambiente.

La descarga de los efluentes de EDAR en aguas superficiales se considera como una de las causas principales de la presencia de microcontaminantes en las mismas en comparación con otras fuentes, junto con efluentes de hospitales y de las actividades agropecuarias. Los efluentes de EDAR son sometidos a diversos grados de atenuación natural, por ejemplo, dilución, adsorción sobre sólidos suspendidos y sedimentos, fotólisis directa o indirecta y biodegradación aeróbica. Por ello, en las aguas naturales, se encuentran contaminantes en niveles de menor magnitud que los encontrados en los efluentes de

EDAR, industrias y hospitales [20]. En general, la presencia de microcontaminantes en los cuerpos de aguas naturales es más frecuente en las regiones con mayor densidad de población debido al uso masivo de productos químicos por la población. La presencia de microcontaminantes es debida, principalmente, a la descarga de los efluentes de EDAR y, por lo tanto, es pertinente realizar tratamientos terciarios o avanzados para la eliminación de estos microcontaminantes.

De entre todos los PAO, el proceso foto-Fenton (fotocatálisis homogénea) se encuentra entre los más estudiados para el tratamiento de efluentes de EDAR [21]. En los últimos años, y enfocando el tratamiento de foto-Fenton solar a la degradación de microcontaminantes en efluentes de EDAR en baja concentración, las condiciones de operación del proceso no necesitan ser tan agresivas (elevada concentración de Fe y pH alrededor de 3) como para el tratamiento de aguas residuales industriales o efluentes de alta carga orgánica. Con bajas concentraciones de hierro y de peróxido de hidrógeno inicial se consiguen altas tasas de degradación [22, 23]. El ahorro en los reactivos principales (hierro y peróxido de hidrógeno) permite reducir en costos de operación del proceso. Otro de los costos importantes del tratamiento es la etapa de acidificación necesaria para llevar el efluente a un valor de pH menor de 3, además de la necesidad de una etapa de neutralización al final del tratamiento. Por ello, operar foto-Fenton a pH cercano a la neutralidad puede ser también un gran ahorro en costos y es un tema ya explorado por la comunidad científica [24]. El uso de complejantes artificiales del Fe, como citrato, oxalato o ácido etilenediamino-N,N'-di-succínico (EEDS), es considerado como eficiente para mejorar el proceso de foto-Fenton al favorecer la reducción de Fe(III) a Fe (II) y mantener el Fe en disolución a pH cercano a la neutralidad [25]. Se ha demostrado que muchos de estos procesos ocurren de manera natural basados en componentes de las aguas naturales como ácidos húmicos, tánicos, gálicos, etc. [26] que pueden ser empleadas como fotocatalizadores, aunque su aplicación principal es como agente secuestrante de hierro. Algunos trabajos recientes han indicado que estos compuestos pueden formar complejos de hierro fotoquímicamente activos a pH suave [24].

Bibliografía

- [1] **AEMA, Fresh water quality - SOER** (2010). Thematic assessment in: The European environment — state and outlook 2010, State of the environment report, European Environment Agency, <http://www.eea.europa.eu/soer/europe/freshwater-quality> (accedido en noviembre de 2016).
- [2] **UNEP** (2011). Decoupling natural resource use and environmental impacts from economic growth — A Report of the Working Group on Decoupling to the International Resource Panel. Nairobi, United Nations Environment Programme.
- [3] **EEA** (2009). “Water resources across Europe — confronting water scarcity and drought”, en: *EEA Report* N° 2. Copenhagen, European Environment Agency.
- [4] **Gogate, P. R. y Pandit, A. B.** (2004). “A review of comparative technologies for wastewater treatment. I: oxidation technologies at ambient conditions”, *Advances in Environmental Research* 8, pp. 501-551.
- [5] **Oller, I.; Malato, S. y Sánchez-Pérez, J. A.** (2011). “Combinación of advance oxidation processes and biological treatments for waste water decontamination- A review”, *Science of the Total Environment* 409, pp. 4141-4166.
- [6] **Malato, S. et al.** (2009). “Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends”, *Catalysis Today* 147, pp. 1-59.
- [7] **Malato, S. et al.** (2002). “Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview”, *Applied Catalysis B: Environmental* 37, pp. 1-15.
- [8] **Blanco, J. et al.** (2000). “Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications”, *Solar Energy*, 67(4-6), pp. 317-330.
- [9] **Malato, S. et al.** (2016). “Process Integration. Concepts of Integration and Coupling of Photocatalysis with Other Processes”, *Photocatalysis: Applications. RSC Energy and Environment*

Series 15, The Royal Society of Chemistry, pp. 157-173,

[10] Mantzavinos, D. y Psillakis, E. (2004). "Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment", *Journal Chemical Technology Biotechnology* 79, pp. 431-454.

[11] Sirtori, C. et al. (2009). "Solar photo-Fenton as finishing step for biological treatment of a real pharmaceutical wastewater", *Environmental Science and Technology* 43, pp. 1185-1191.

[12] Oller, I. et al. (2007). "Detoxification of wastewater containing five common pesticides by Solar AOPs-Biological coupled system", *Catalysis Today* 129, pp. 69-78.

[13] Sirtori, C. et al. (2009). "Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment", *Water Research* 43, pp. 661-668.

[14] Zapata, A. et al. (2010). "Scale-up strategy for a combined solar photo-Fenton/biological system for remediation of pesticide-contaminated water", *Catalysis Today* 151, pp. 100-106.

[15] De Torres-Socias, E. et al. (2015). "Detailed treatment line for a specific landfill leachate remediation. Brief economic assessment", *Chemical Engineering Journal* 261, pp. 60-66.

[16] Luo, Y. et al. (2014). "A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment", *Science of the Total Environment* 473-474, pp. 619-641.

[17] Agüera, A.; Martínez Bueno, M. J. y Fernández-Alba, A. R. (2013). "New trends in the analytical determination of emerging contaminants and their transformation products in environmental waters", *Environmental Science and Pollution Research* 20, pp. 3496-3515.

[18] Robles-Molina, J. et al. (2010). "Determination of organic pollutants in sewage treatment plant effluents by gas chromatography high-resolution mass spectrometry", *Talanta* 82, pp. 1318-1324.

- [19] Kosma, C. I.; Lambropoulou, D. A. y Albanis, T. A. (2014). "Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: Occurrence, removal and environmental risk assessment", *Science of the Total Environment* 466-467, pp. 421-438.
- [20] Gros, M.; Petrović, M. y Barcelo, D. (2007). "Wastewater treatment plants as a pathway for aquatic contamination by pharmaceuticals in the Ebro river basin (northeast Spain)", *Environmental and Toxicological Chemistry* 26, pp. 53-62.
- [21] Klammerth, N. et al. (2013). "Photo-Fenton and modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: a comparison", *Water Research* 47, pp. 833-840.
- [22] Klammerth, N. et al. (2012). "Treatment of Municipal Wastewater Treatment Plant Effluents with Modified Photo-Fenton As a Tertiary Treatment for the Degradation of Micro Pollutants and Disinfection", *Environmental Science Technology* 46, pp. 2885-2892.
- [23] Prieto-Rodríguez, L. et al. (2013). "Solar photo-Fenton optimization for the treatment of MWTP effluents containing emerging contaminants", *Catalysis Today* 209, pp. 188-194.
- [24] De la Cruz, N. et al. (2012). "Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-Fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge", *Water Research* 46, pp. 1947-1957.
- [25] Wu, Y. et al. (2014). "Fe(III)-EDDS complex in Fenton and photo-Fenton processes: from the radical formation to the degradation of a target compound", *Environmental Science and Pollution Research* 21, pp. 12154-12162.
- [26] Indounla, J. y Pulgarin, C. (2014). "Evaluation of the efficiency of the photo Fenton disinfection of natural drinking water source during the rainy season in the Sahelian region", *Science Total Environment* 493, pp. 229-240.