

Tratamiento de aguas residuales por doble oxidación avanzada

Espitia-Cabrera Alfonso^{1*}, González-Cardoso Griselda¹, Quintana-Díaz Berenice¹, Barrón-Santos Francisco Javier², Ávila-Rojas Patricio³

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Energía. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

²Escuela Nacional de Medicina y Homeopatía, IPN. Av. Guillermo Massieu Helguera 239, La Escalera, Gustavo A. Madero 07320 Ciudad de México CDMX

³Instituto Tecnológico Superior del Oriente del Estado de Hidalgo

*Autor para correspondencia: aec@azc.uam.mx

Recibido:

17/junio/2021

Aceptado:

23/octubre/2021

Palabras clave:

Cambio climático,
fotocatálisis,
combustión limpia

Keywords:

Climatic change,
Photocatalysis,
clean combustion

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados del tratamiento de aguas residuales emitidos por un laboratorio acreditado ante la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA), provenientes de las descargas de agua del Instituto Tecnológico Superior del Oriente del Estado de Hidalgo localizado en la ciudad de Apan, Hidalgo. Se utilizó una planta piloto de doble oxidación avanzada de 7 litros/minuto, La planta consiste en un tren con pretratamiento para triturar sólidos flotantes, seguida de un módulo de tratamiento primario con coagulación en línea y filtración rápida que alimenta al módulo de tratamiento secundario de oxidación avanzada que se propone sustituya la oxidación biológica convencional, oxidación en dos etapas con un tanque de contacto de ozono en una primera etapa seguido de un reactor fotocatalítico con una película fina de óxido de zinc como fotocatalizador sobre una mallas de acero inoxidable US 100 como segunda etapa y finalmente con un tanque de carbón activado como tratamiento terciario. Los resultados cumplen con la normatividad mexicana para la descarga de aguas residuales a cuerpos de agua y muestran que se trata simultáneamente el material carbonáceo y nitrogenado y es una alternativa para el tratamiento del agua.

ABSTRACT

In this paper we show the report of the analysis of wastewater treatment, from the Instituto Tecnológico Superior del Oriente del Estado de Hidalgo in Apan City analyzed for an ema accredited laboratory. The Wastewater Treatment Plant is based in a double advanced oxidation as secondary treatment, and consisted of a train with pretreatment to remove floating solids, primary treatment with in line coagulation and rapid filtration and secondary treatment with advanced oxidation proposed to replace the conventional biological oxidation. To treat wastewater from a community at Morelia city, we use a double advanced oxidation wastewater treatment plant of 7 liters/minute integrated with of double advanced oxidation, first with an ozone contact tank, followed with a photocatalytic reactor with a fine film of ZnO over a stainless steel grid, and finally with an activated carbon tank, the results show that we comply with National Standard, treating simultaneously the carbonaceous and nitrogen compounds and this technology could be an alternative to treat polluted water.

Introducción

Se presentan los resultados de una planta piloto de tratamiento de aguas residuales, PTAR consistente en un tren de tratamiento primario, secundario y terciario, en donde el tratamiento secundario se lleva a cabo por oxidación avanzada en dos etapas para tratar 7 lpm de aguas residuales, la planta cuenta además con pretratamiento de sólidos flotantes y está integrada con los siguientes elementos:

1) Pretratamiento por TRITURACIÓN de sólidos suspendidos totales, SST presente en el agua cruda con una bomba trituradora de cuchillas sumergible, instalada en el tanque de recepción de agua cruda que tiene como objetivo eliminar los sólidos flotantes y que una vez triturados pasan en suspensión a la planta de tratamiento.

2) TRATAMIENTO PRIMARIO con COAGULACIÓN EN LÍNEA en un mezclador estático que utiliza la energía de la bomba trituradora para mezclar alumina y desestabilizar la carga eléctrica de los sólidos coloidales, permitiendo su aglomeración y facilita la filtración rápida en tres etapas: un filtro de multimedia (grava, arena y zeolita), un filtro de antracita y un cartucho de poliéster que permita remover los sólidos disueltos coloidales coagulados y los otros sólidos disueltos agregados al material coagulado y que no permita que pasen al siguiente tratamiento sólidos mayores de cinco micras de diámetro y que sólo pasen los sólidos volátiles que consisten en microorganismos que pueden causar enfermedades entéricas.

3) Tratamiento secundario por oxidación avanzada que se propone sustituya la oxidación biológica convencional de material carbonáceo y nitrogenado, con oxidación en dos etapas, con oxidantes generados in situ, la primera con un tanque de contacto con ozono que adicionalmente a la oxidación reduce la turbidez y la segunda en un reactor de fotocatálisis heterogénea con óxido de zinc como fotocatálizador como una película fina sobre una malla de acero inoxidable 304, irradiado con luz ultravioleta con una longitud de onda de 254 nm para generar el radical $^{\circ}\text{OH}$ para tratar el efluente del tratamiento primario, y obtener dióxido de carbono por reacciones de óxido-reducción del material carbonáceo y Nitrógeno gaseoso del material nitrogenado en reacciones de nitrificación en dos fases para la producción de nitritos y nitratos y desnitrificación con la reducción de los nitratos con obtención de agua al reaccionar con el radical hidroxilo.

4) Tratamiento terciario del material refractario a la oxidación avanzada por adsorción con carbón activado, material que no sólo adsorbe los compuestos que no

fueron tratados en las dos etapas anteriores, sino que además remueve el ozono remanente proveniente de la primera etapa del tratamiento secundario y elimina la turbidez del efluente final.

La fotocatálisis heterogénea con nanopelículas cerámicas de óxido de zinc, genera in situ, el radical hidróxilo $^{\circ}\text{OH}$ para la oxidación avanzada que se basa en el uso del radical $^{\circ}\text{OH}$, el cual tiene el segundo potencial de oxido-reducción de 2.8 mV el segundo en la naturaleza después del flúor, que tiene un potencial de 3.0 mv (Siegest et al., 2001), resaltando que al generarse in situ al igual que el ozono no son consumibles que necesiten almacenarse, reduciendo significativamente el costo y el espacio requerido para la planta de tratamiento. La Figura 1, muestra el concepto de la planta:



Figura. 1 Modelo conceptual del tratamiento (Espitia et al, 2021).

La planta piloto está montada en una plataforma de 2 m² y requiere una baja cantidad de energía de 27 amperes para accionar la bomba trituradora que tiene la presión requerida para conducir el agua residual por todo el tren de tratamiento, resaltando que las mallas de acero inoxidable recubiertas por el fotocatálizador tienen una baja caída de presión y que la caída de presión de todo el tren ocurren en los tanques de filtración en el tratamiento primario de filtración rápida y el terciario con carbón activado

El objetivo de la planta es que, una vez removidos los sólidos inorgánicos, oxide los sólidos volátiles que representan la materia orgánica que comprende microorganismos patógenos y que adicionalmente oxide en reacciones instantáneas, contaminantes emergentes tales como, trazas de: medicamentos, cosméticos, hormonas, pesticidas y cualquier compuesto que pueda ser oxidable en el tiempo de residencia de 7 minutos mínimo de la planta de tratamiento (Shingai et al, 2016; Wols et al., 2012)

Metodología

Preparación del fotocatálizador

Para la construcción de la PTAR, se fabricó el material fotocatalítico en una celda electroquímica por electrodeposición de una solución de acetato de Zinc que se deposita en el cátodo consistente en una malla de acero inoxidable con un diámetro de poro de 149 micras, produciendo una película fina de hidróxido de

zinc ($Zn(OH)_2$) figura 2, la cual se calcina a $550\text{ }^\circ\text{C}$ para obtener un material cerámico de óxido de zinc (ZnO) con propiedades catalíticas.

La nanopelícula se puede cuantificar para obtener las moles depositadas a través de Isotermas y se caracteriza por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, MEB, como se muestra en las Figuras 3,4 y 5.

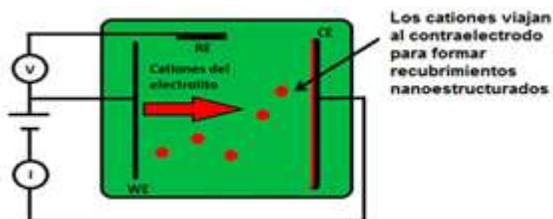


Figura 2. Potenciostato y electrodeposición

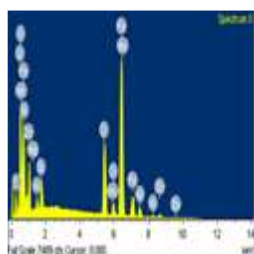


Figura 3 Espectro de energía dispersiva.

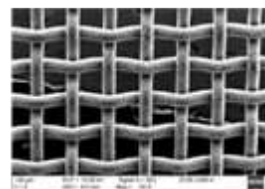


Figura 4. MEB 50X de la malla con ZnO.

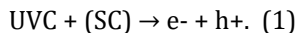


Figura 5. MEB 1.0 KX de la malla con ZnO

Proceso de fotocatalisis

El semiconductor óxido de zinc es IRRADIADO con energía ultravioleta con una longitud de onda de 254 nm , que supera el ancho de banda prohibida de 3.5 eV .

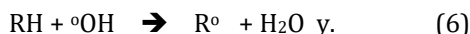
Esta energía al entrar en contacto con un electrón sobre la banda de valencia, lo excita y hace que migre como un electrón libre e^- , hacia la banda de conducción, dejando un hueco reactivo en la banda de valencia con carga positiva h^+ , como se muestra en la reacción (1). (Domenech *et al.*, 2012; Litter *et al.*, 2005)



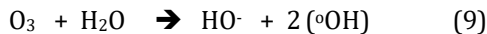
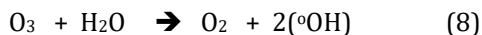
El electrón libre e^- y el hueco h^+ , reaccionan en el medio acuoso, generando los oxidantes $^\circ\text{OH}$, H_2O_2 y el anión superóxido O_2^- , como se observa en las siguientes reacciones. (Herrman *et al.*, 2005)



El radical libre hidroxilo, $^\circ\text{OH}$ y los otros oxidantes, pueden oxidar compuestos orgánicos RH de la siguiente manera:



Estos oxidantes se suman al radical $^\circ\text{OH}$ que se genera en la primera etapa de oxidación avanzada en el tanque de contacto de ozono en donde el $^\circ\text{OH}$ se forma del ozono en presencia de agua, de acuerdo con las siguientes reacciones:



La Figura 6, muestra el concepto de la fotocatalisis heterógena.

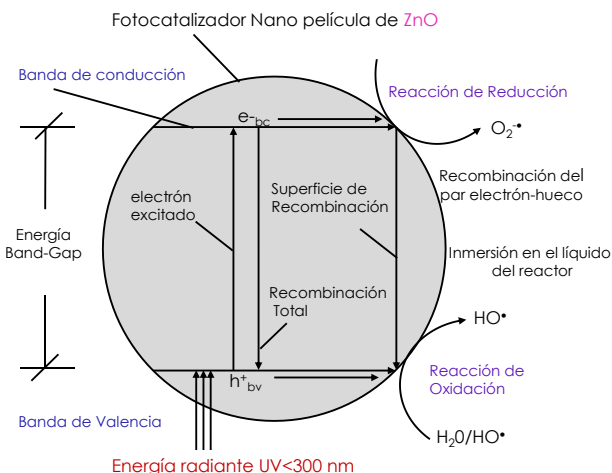


Figura 6. Proceso de fotocatalisis (Espitia *et al.*, 2021).

Los procesos de oxidación avanzada generan concentraciones de $^\circ\text{OH}$ ($\text{C}_{\text{OH}^\circ}$) entre 10^{-11} a 10^{-9} mol/l (Howe *et al.*, 2012) y reaccionan con contaminantes orgánicos de acuerdo con las siguientes expresiones:

$^{\circ}\text{OH} + \text{R} \rightarrow \text{productos} \dots \dots \dots (10)$

En donde:

$$r_R = -k_R \text{COH}^{\circ} C_R$$

r_R = velocidad de eliminación de R con OH° mol/l.s

k_R = Constante cinética de 2o orden de la destrucción de R° con radicales $^{\circ}\text{OH}$ mol/l (varía entre 10^6 a 10^{10})

COH° = concentración de $^{\circ}\text{OH}$ mol/l

C_R = concentración del compuesto orgánico a remover.

3. Atributos de la oxidación avanzada

- El uso del radical libre hidroxilo no requiere consumibles ya que se GENERA IN SITU
- La reacción es instantánea
- Se obtiene una mineralización total del material carbonoso a CO_2
- El material nitrogenado se libera como N_2
- No produce RESIDUOS
- Diseño compacto con un área mínima de 30 m^2/LPS
- No existe generación de olores, ni de ruido (los equipos están cerrados herméticamente).
- Baja caída de presión por ser una malla con poros de 149 nanómetros de diámetro.
- Elimina contaminantes refractarios que resisten el tratamiento biológico convencional, como son los contaminantes emergentes
- Trata contaminantes a muy baja concentración.

Resultados y discusión

Se presentan los siguientes resultados de la demostración en la descarga final del Instituto Tecnológico Superior del Estado de Hidalgo durante el día 21 de mayo de 2021, evaluados por el Laboratorio de Agua Residual de la Comisión de Agua y Alcantarillado de Sistemas Intermunicipales ubicado en la Ciudad de Pachuca, Estado de Hidalgo.

Resaltando que el proceso completo ocurre en menos de 10 minutos, y que no requiere la planta ningún acondicionamiento previo, que el arranque de la operación es inmediato y que puede trabajar en forma continua o en lotes.

Tabla 1. Resultados de laboratorio de la Prueba

Parámetro	Unidad	Resultados		Eficiencia, %	*LMP'S DE LA NOM-001-SEMARNAT 1996
		Influyente	Efluente		
pH	Unidades pH	7.18	7.	N/A	N/A
Conductividad Eléctrica	$\mu\text{S}/\text{cm}$	713.3	484.5	32.0	NA
Temperatura	$^{\circ}\text{C}$	22.8	21.6	N/A	NA
Grasas y aceites	mg/L	61.16	21.08	64.35	25
Sólidos Sedimentables	mL/L	1.0	0.1	90.00	2.0
Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	70	40.0	42.85	200
Demanda Química de Oxígeno	mg/L	400.1	96.7	75.83	NA
Nitrógeno Kjeldhal Total	mg/L	55.8	4.3	92.29	60
Nitrógeno Orgánico	mg/L	1.98	0.00	100	NA
Nitrógeno Amoniacal	mg/L	53.9	4.3	92.29	NA
Fosfatos totales	mg/L	2.437	1.992	21.13	30
Coliformes fecales	UFC/100 ml	512	128	75.00	240
Coliformes totales	UFC/100 ml	768	256	66.66	NA

Fuente: laboratorio de agua residual CAASIM (Comisión de Agua y Alcantarillado de Sistemas Municipales de Hidalgo)

Como se muestra en los resultados, se cumplen con los parámetros que fueron evaluados de acuerdo con la NOM-001-SEMARNAT-1996 para descarga a cuerpos de agua, norma de interés por la vinculación que tiene el Instituto con el sector productivo de esa región que ocasionalmente descarga en cuerpos de agua nacionales.

Es importante resaltar que la planta trata en ese intervalo de tiempo de 7 minutos el material carbonáceo y los nutrientes nitrógeno y fósforo por lo que es una alternativa viable para el tratamiento del agua con una planta que puede trabajar en lotes, sin generar lodos biológicos y con un bajo consumo de energía al generar el oxidante in situ.

El material carbonáceo evaluado como DQO siempre es mayor que la DBO_5 en una relación de 1.6 (Metcalf & Eddy, 2003), que es el parámetro que actualmente está contemplado en la normatividad vigente, pero que se espera sea reemplazado por la DQO en el Proyecto de Norma NOM-001-Semarnat-2021 (Conamer, anteproyecto 49271, 2021) que se publicará en breve y que contempla valores de 210 mg/l, 180 mg/l y 150 mg/l como valor instantáneo, promedio diario y promedio mensual respectivamente y dado que se obtuvo un valor de 96.7 mg/l en la descarga, estos se cumplen.

Cabe aclarar, que no se hicieron pruebas de tratabilidad previas con lo cual no se pudo establecer condiciones de operación que incrementarían la eficiencia del tratamiento, en su caso.

Conclusiones

Esta tecnología puede cumplir con la normatividad existente y futura en el País para el control de las descargas de aguas residuales contaminadas, con material carbonoso y nitrogenado.

El costo de esta tecnología es significativamente menor que las plantas biológicas convencionales al no requerir consumibles en el tratamiento secundario y no consumir grandes cantidades de energía, ya que no requiere aireación y trabaja con menos de 27 amperes, sin generar residuos biológicos y requerir poco espacio, mencionando que los únicos residuos que genera son por el retrolavado de la filtración en el tratamiento primario, residuos que no son biológicos y que se pueden disponer una vez removida la humedad en rellenos sanitarios como residuos de manejo especial

Estos resultados confirman otros similares obtenidos en el tratamiento de las descargas de aguas residuales de una colonia en la Ciudad de Morelia, evaluados por el Laboratorio acreditado por la e.m.a., del Organismo Operador de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento Morelia OOAPAS (Espitia et al, 2021)

Agradecimientos

Agradecemos al Instituto Tecnológico Superior de Oriente del Estado de Hidalgo por su apoyo para llevar a cabo esta prueba en sus instalaciones y por su interés en apoyar nuevas tecnologías

Referencias

Conamer, anteproyecto 49271, (2021). <https://cofemersimir.gob.mx/portales/resumen/49271#>

Domenech X, Jardim W. F., Litter M. 2012. Advanced Oxidation Processes for the Removal of Pollutants. https://www.researchgate.net/publication/290852253/january_2004.

Espitia-Cabrera A, Barrón-Santos F.J., Quintana-Díaz B, Herrera-Bucio H, Soto-Espitia R y González-Cardoso G. (2021). Performance of a Demonstrative Double Advanced Oxidation Wastewater Treatment Plant to treat discharges from a small Community in Morelia, Michoacán, México. *Journal of Environmental Science and Engineering B* 7.

Herrman J. M. (2005). "Heterogeneous Photocatalysis: State of the Art and Present Applications." *Topics in Catalysis*, 34. 91.

Howe k.J., Hand D.W., Crittenden J.C., Rhodes R.T., Tchobanoglous G, (2012). MWH'S "Water Treatment: Principles and Design" 3a ed, John Wiley & Sons, Hokoben, NJ pp 612-615

Litter M. I. (2005). "Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. *The Handbook of Environmental Chemistry, Vol 2, Part M*, pp. 325-366, Springer-Verlag, Berlin.

Metcalf., Eddy (2003). *Wastewater, Engineering, Treatment and Reuse* Mac Graw-Hill 5ª Ed, USA pp 577 y 666.

Shingai N., Perez-Garcia. (2016). Degrading Organic Micropollutants: The Next challenges in the Evolution of Biological Wastewater Treatment Processes. *Front. Environ. Sci.*
<http://doi.org/10.3389/fenvs.2016.00036>.

Siegrest R. K. L., et al. (2001). *In situ Chemical Oxidation Using Permanganate*. Batelle Press, USA pp 7.

Wols B. A., Hoffman C. H. M. (2012). Review of Photochemical Reaction Constants of Organic Micropollutants Required for UV Advanced Oxidation Processes in Water. *Water Research Volume 46*: pp. 2815-2827.