

RESUMEN DE LA MEMORIA TÉCNICA

Tratamiento de aguas contaminadas con sustancias prioritarias y emergentes mediante tecnología innovadora basada en nanofibras

Nanozuntzetan oinarritutako teknologia berritzailleen bitarbez
lehentasunezko eta gorakako substantziez kutsatutako uren
tratamendua

Proyecto subvencionado por:



ur agentzia
agencia vasca del agua

Año 2011

INDICE

1.- INTRODUCCION.....	3
2.- RESUMEN DEL PROYECTO.....	5
3.- CONCLUSIONES.....	8

1.- INTRODUCCION

Las nanotecnologías aplicadas para el tratamiento de materiales contaminados con sustancias peligrosas se pueden clasificar en adsorbentes y reactivas. Las nanotecnologías adsorbentes se basan en la alta superficie específica de los nanomateriales que se utilizan, la cual les confiere muy buenas propiedades adsorbentes, mientras que las nanoreactivas basan su efecto en la alta reactividad de las nanopartículas, la cual es el resultado de su gran área superficial que les confiere una mayor densidad de centros activos en la superficie y/o mayor reactividad intrínseca de los centros activos. El resultado de esta alta reactividad es que contaminantes que no reaccionan significativamente con partículas de mayor tamaño son degradados por estas nanopartículas con las que sí reaccionan, lo hacen más rápido y hacia productos más favorables. Existen principalmente dos tipos de nanopartículas que basan su capacidad de eliminación de contaminantes en este principio, la nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2) y las nZVI (nano Zero Valent Iron).

Dentro de las nanotecnologías adsorbentes se utilizan principalmente nanomateriales de dos tipos, los SAMMS “*self-assembled monolayers on mesoporous supports*” que son materiales nanoestructurados fabricados mediante autoensamblaje de una monocapa de surfactante en un soporte mesoporoso cerámico, y los polímeros dendríticos que son materiales nanoestructurados que forman estructuras tridimensionales hiperramificadas a escala nanométrica. La ventaja de este tipo de materiales sobre los anteriores radica en la posibilidad de poder modificar su superficie con objeto de aumentar su actividad química específica. Pertenecen a este grupo las nanofibras de carbono activado que Tecnalia ha fabricado a partir de nanofibras de poliacrilonitrilo. El trabajo realizado en Tecnalia dentro de este campo ha confirmado el amplio abanico de oportunidades que proporciona la modificación de la superficie. Variando los diferentes parámetros de fabricación de las nanofibras de carbono activado ha sido posible obtener propiedades muy diferentes en las mismas. Valores como la relación O/C, el volumen de microporo o la superficie específica están directamente relacionados con

los parámetros de fabricación. Debido a esto, se ha estudiado el efecto de estas propiedades en diferentes familias de contaminantes con objeto de poder establecer una metodología en la fabricación de nanofibras que permita optimizar el proceso de adsorción según la problemática planteada en cada caso. Igualmente se ha profundizado en el propio proceso de fabricación de nanofibras de poliacrilonitrilo intentando aumentar la superficie específica en el material precursor para así obtener un aumento de dicha propiedad en la nanofibra final.

2.- RESUMEN DEL PROYECTO

Durante la realización de este proyecto se ha avanzado en el conocimiento del proceso de fabricación de membranas de nanofibras de carbón activado NFCA, definiendo cómo influyen las variables de proceso en las propiedades físico-químicas finales de las membranas. Para conseguir esto se han fabricado numerosas membranas con valores diferentes en propiedades como la superficie específica, la relación O/C o el tamaño de poro o microporo. El objeto de esta tarea ha sido definir las características de las membranas de NFCA que influyen sobre la capacidad de depuración de contaminantes prioritarios y emergentes, en función de su naturaleza.

El primer paso ha consistido en definir una serie de contaminantes prioritarios, con una presencia continuada o problemática en las aguas de la CAPV, en los que basar los estudios de adsorción propuestos.

La utilización de la atrazina como sustancia prioritaria de referencia en los estudios de adsorción iniciados en 2010 y el buen comportamiento que las membranas de NFCA mostraron para su eliminación del medio acuoso han hecho que este contaminante se convierta en la primera sustancia elegida como objetivo de este proyecto. La atrazina es un pesticida prohibido en la UE, pero su amplia utilización en otras zonas del mundo y su forma de aplicación hacen que se encuentre presente en numerosas muestras de agua analizadas.

Por otro lado, el estudio de diferentes informes y artículos técnicos ha permitido identificar diferentes metales, entre ellos plomo y cadmio, que tienen una presencia continuada en diferentes ríos de la CAPV. Esta circunstancia ha hecho que se hayan escogido estos dos compuestos como objeto de los estudios de adsorción a realizar con las diferentes membranas de NFCA fabricadas. La tabla 1 muestra una lista de las sustancias prioritarias detectadas en concentración apreciable en diferentes puntos de control de los ríos de la CAPV.

Sustancia prioritaria	Nº de puntos de control en los que se supera la NCA		
	VMA>NCA-MA	VP>NCA-MA	VP>NCA-CMA
Plomo	6	19	-
Niquel	3	11	-
Cadmio	8	8	6
Mercurio	3	3	3
Hexaclorobenceno, HCB	-	1	-
Hexaclorociclohexano, HCH	-	1	-
p,p-DDT	1	1	-
Diclorometano	1	1	-
Triclorometano	-	1	-

VMA: valor medio anual; VP: Valor puntual; NCA-MA: norma de calidad ambiental expresada como media anual; NCA-CMA: norma de calidad ambiental expresada como concentración máxima admisible

Tabla 1. Sustancias prioritarias en ríos de la CAPV. Fuente: Datos de la Campaña 2008 de la Red de seguimiento del Estado Químico de los Ríos

Dada la importancia creciente en el desarrollo de técnicas aplicables a la depuración de contaminantes emergentes, se ha decidido aplicar la tecnología en desarrollo a la adsorción de dos fármacos de amplia utilización, como son la carbamazepina (CBZ) y el sulfametoxazol (SFX). La elección de estos dos fármacos ha estado basada en diferentes factores. En primer lugar se trata de dos compuestos con diferente polaridad y que se encuentran de forma habitual y continuada en aguas procedentes de depuradoras de aguas residuales. Además, son compuestos muy difíciles de oxidar completamente por lo que los procesos avanzados de oxidación (AOP), en los que se utilizan ozono, H_2O_2 , radiación ultravioleta, etc., no ejercen un efecto de depuración sobre los mismos. La CBZ es un antiepileptico de amplio uso en farmacia y del cual hubo un consumo de 20 t en España durante el año 2003. Por otro lado el SFX es un antibiótico con un consumo en España de 12,7 t durante el mismo año. Dichos compuestos se encuentran en concentraciones elevadas tanto a la entrada como a la salida de las depuradoras, lo cual supone un rendimiento de eliminación prácticamente nulo para ambos contaminantes.

La tabla 2 muestra la lista de sustancias prioritarias y emergentes elegidas para el desarrollo del proyecto.

Contaminante	Tipo	Familia	NCA-MA ($\mu\text{g/l}$)	NCA-CMA ($\mu\text{g/l}$)
Atrazina (ATZ)	Prioritario	Pesticida	0,6	2,0
Cadmio (Cd)	Peligroso Prioritario	Metal pesado	0,08 – 0,25 ⁽¹⁾	0,45-1,5 ⁽¹⁾
Plomo (Pb)	Prioritario	Metal pesado	7,2	No aplicable
Carbamazepina (CPZ)	Emergente	Fármaco Antiepileptico	0,1 ⁽²⁾	-
Sulfametoxazol (SFX)	Emergente	Fármaco Antibiótico	0,1 ⁽²⁾	-

(1) Valor dependiente de la dureza del agua
 (2) Valor GÖW (valor de orientación hacia la salud) propuesto por la Agencia Federal del Medio Ambiente alemana (UBA)

Tabla 2. Relación de sustancias prioritarias y emergentes elegidas para el desarrollo del proyecto

Una vez definidos los contaminantes objeto de estudio, se ha realizado un diseño de experimentos destinado a conocer tanto la cinética de la adsorción como la capacidad de depuración de cada tipo de membrana de NFCA fabricada sobre cada tipo de contaminante.

Los resultados obtenidos han permitido valorar positivamente el funcionamiento de las membranas para todos los tipos de contaminantes estudiados, tanto en términos de capacidad de depuración como de velocidad de tratamiento. Igualmente ha sido posible seleccionar qué tipos de membranas son más adecuadas para uno u otro contaminante y cuáles son las características que deben presentar las membranas a utilizar en función del tipo de contaminante elegido.

La última tarea desarrollada ha permitido profundizar en diferentes métodos de fabricación para mejorar una de las propiedades más importantes de las membranas de NFCA, la superficie específica. Siguiendo esta línea, se ha estudiado la reducción del diámetro de las nanofibras precursoras y la introducción de nanotubos de carbono en dichas nanofibras precursoras, con el objetivo final de incrementar la superficie específica de las NFCA tras el tratamiento térmico realizado.

3.- CONCLUSIONES

A continuación se exponen de manera resumida las conclusiones más relevantes obtenidas en el desarrollo del presente proyecto:

1. Se ha evaluado positivamente la capacidad de adsorción de las membranas de NFCA, diseñadas y fabricada por Tecnalia, en diferentes sustancias prioritarias y emergentes, incluyendo metales. Tras los ensayos de adsorción realizados sobre sustancias prioritarias y emergentes disueltas en agua en concentraciones similares a las esperadas en los efluentes reales, se han obtenido concentraciones finales en las aguas tratadas inferiores a las establecidas por ley en la Norma de Calidad Ambiental (NCA) ó a las propuestas como valores de orientación hacia la salud por Agencias como la UBA.
2. Se ha obtenido una membrana de NFCA de aplicación general que actúa de forma efectiva sobre todos los tipos de contaminantes ensayados. Se trata de un hito importante ya que en efluentes reales se prevé la presencia conjunta de grupos de contaminantes de muy diferente naturaleza. Para avanzar por esta vía, sería interesante el estudio del comportamiento de las membranas de NFCA en condiciones de mezcla de contaminantes.
3. Es posible obtener buenas propiedades físico-químicas de las membranas de NFCA con NTCs incorporados mediante tratamientos menos agresivos, que consumen menos energía y tienen menos pérdida de masa. Para profundizar en esta línea se hace necesaria una redefinición del tratamiento térmico más adecuado en función del contenido de NTCs en la membrana de NFCA que se quiera fabricar. Igualmente sería necesario confirmar la relación entre las buenas propiedades físico-químicas de las membranas de NFCA-NTCs y su capacidad adsorbente con diferentes sustancias prioritarias y emergentes.
4. Por último, y a la vista de los nuevos resultados obtenidos en esta línea de trabajo, sería interesante evaluar la posibilidad de trasladar a nivel de planta piloto el proceso de adsorción mediante membranas de NFCA y NFCA-NTCs. Esto permitiría establecer unas condiciones más reales de trabajo y una primera aproximación a una comercialización de la tecnología.

5. Se considera que la información obtenida es de gran interés científico y es intención del grupo de investigación de Tecnalia participante en el presente proyecto proceder a su divulgación a nivel internacional mediante la participación en congresos temáticos o artículos científicos. La Agencia Vasca del Agua será puntualmente informada de dichas actividades, dando cuenta de su patrocinio en cuantos eventos se participe.