

RESUMEN DE LA MEMORIA TÉCNICA

Desarrollo y aplicación de nanofibras adsorbentes y nanopartículas fotoactivas para la descontaminación de aguas conteniendo sustancias prioritarias y emergentes

Nanozuntz adsorbatzaileak eta nanopartikula fotoaktiboak, gora egiten ari diren lehentasunezko substantziak dituzten urak kutsaduraz gabetzeko garatu eta aplikatzea

Proyecto subvencionado por:



ur agentzia
agencia vasca del agua

Año 2012

INDICE

1.-	OBJETIVOS DEL PROYECTO	3
2.-	RESUMEN DEL PROYECTO.....	5
3.-	CONCLUSIONES.....	11

1.- OBJETIVOS DEL PROYECTO

La utilización de nanofibras obtenidas por electrospinning ha resultado ser una tecnología muy adecuada para la fabricación de nanofibras de carbón activado (NFCA) con elevada actividad adsorbente. Así, ensayos realizados hasta la fecha por TECNALIA han demostrado el poder de eliminación en aguas de un amplio espectro de sustancias químicas, entre las que se encuentran metales como el cadmio, pesticidas como la atrazina, y fármacos como la carbamazepina o el sulfametoxazol. La valoración realizada en el rendimiento de adsorción de dichos compuestos ha sido muy favorable, obteniéndose concentraciones finales en las muestras de aguas ensayadas inferiores a las exigidas en la DMA como Norma de Calidad Ambiental.

Igualmente, la incorporación de nanotubos de carbono (NTCs) a dichas nanofibras ha permitido que, mediante el uso de tratamientos térmicos menos agresivos, se obtengan propiedades físico-químicas propias de materiales de alta capacidad adsorbente. Por otro lado, el contenido en NTCs de las NFCA y el tratamiento térmico realizado influyen en las características físico-químicas de la membrana final obtenida, junto con una notable mejora de sus propiedades mecánicas. Los satisfactorios resultados preliminares de esta línea de trabajo obligan a plantearse como primer objetivo de interés la determinación del tratamiento térmico más adecuado y el contenido óptimo de NTCs en las NFCA que permitan obtener la membrana con el mayor poder adsorbente posible y unas buenas propiedades mecánicas.

La aplicación industrial de esta tecnología pasa por ir definiendo la forma de utilización de esta nueva membrana en un proceso de adsorción para su uso en la recuperación de aguas en gran escala, ya que actualmente la tecnología ha sido ensayada a nivel de laboratorio con resultados muy satisfactorios como ya se ha comentado anteriormente. Para ello se quiere aprovechar la gran ventaja que presenta este nuevo material adsorbente, su forma laminar asociada a una gran

superficie específica. Debido a esto, el segundo objetivo que se plantea es el diseño y fabricación de una planta piloto, a escala de laboratorio, en la que se pueda ensayar la membrana en las condiciones lo más cercanas posibles a las condiciones reales de funcionamiento, es decir, proponemos el diseño de un sistema de recuperación de aguas contaminadas dinámico donde el fluido circule a través de la membrana, bien en circuito cerrado o en circuito abierto. Una planta de ensayo dinámico permitirá la incorporación de las membranas fabricadas a partir de nanofibras de carbono en su interior maximizando el rendimiento de la superficie de adsorción mediante el flujo de agua a través de ella. Los ensayos de adsorción que se realicen permitirán evaluar si el diseño de planta propuesto cumple las expectativas y en su defecto cuáles pueden ser las mejoras a realizar para la consecución de los objetivos.

Por último, el empleo de las nanofibras poliméricas (nanomallas) obtenidas mediante electrospinning como medio de soporte para la fabricación de membranas con nanopartículas de dióxido de titanio incorporadas abre una segunda aplicación de las nanomallas, como es la obtención de nanomateriales fotocatalíticos con capacidad de depuración de contaminantes emergentes en aguas. La gran superficie específica que presentan las nanomallas, frente a otros soportes usados habitualmente, permite una mayor exposición de las nanopartículas de dióxido de titanio a los contaminantes presentes en el agua. La consecuencia previsible es una mejora de las propiedades fotocatalíticas y por consiguiente una mejor oxidación de aquellas sustancias prioritarias y emergentes de interés. Por otro lado, al no estar las nanopartículas en suspensión se evitaría la posterior filtración de las mismas evitando los consiguientes problemas técnicos y económicos que supone este modo de trabajo. La obtención de un nanomaterial fotoactivo soportado en nanomallas poliméricas será, por tanto, otro objetivo de este proyecto.

2.- RESUMEN DEL PROYECTO

La alta capacidad de adsorción de sustancias prioritarias y contaminantes emergentes en membranas de nanofibras de carbón activado (NFCA) ya ha sido demostrada en estudios anteriores.

Durante la realización de este proyecto se ha avanzado en la posibilidad de mejorar la capacidad adsorbente mediante la incorporación de nanotubos de carbono (NTCs) y en la aplicación industrial de la tecnología mediante la construcción de una planta piloto a escala de laboratorio donde se puedan realizar ensayos más acordes con la metodología de funcionamiento de una planta de depuración de aguas. Por último se ha estudiado la posibilidad de encontrar sinergias en la capacidad de depuración cuando se incorporan nanopartículas de dióxido de titanio en las membranas de nanofibras.

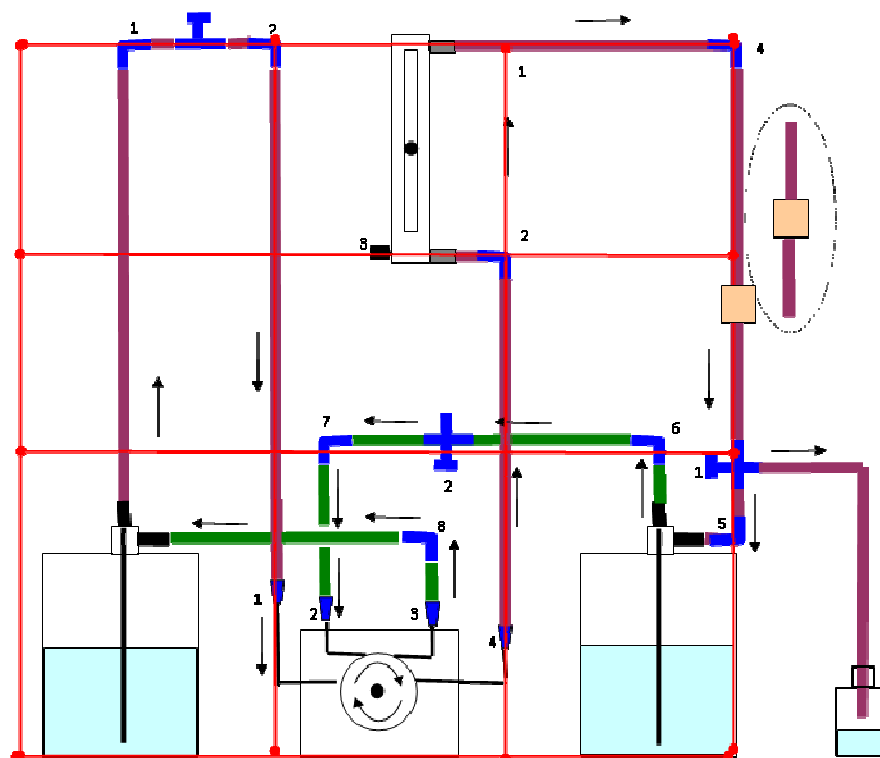
Superada la problemática de la incorporación de los NTCs en las membranas de NFCA se ha procedido a fabricarlas bajo diferentes condiciones operativas y con porcentajes desiguales de NTCs. El objetivo de la tarea ha sido definir el mejor tratamiento posible y el contenido óptimo de NTC en la estructura de las NFCA. Una vez obtenidas las diferentes membranas de NFCA-NTCs, se han realizado ensayos de adsorción sobre todas ellas y se han comparado con los obtenidos con membranas de NFCA que no los incorporaban. Basándose en parámetros tales como superficie específica, volumen y tamaño de poro y microporo, se ha demostrado que las membranas de NFCA con NTCs poseían muy buenas características adsorbentes. Sin embargo, tras los ensayos de adsorción realizados no se han observado mejoras significativas con respecto a los ensayos de adsorción realizados con determinadas membranas de NFCA que no incorporan NTCs en su estructura, por lo que no se considera justificado el incremento en coste que representa la adición de los NTCs.

La segunda parte del proyecto se ha dirigido al diseño y fabricación de un sistema que permitiera ensayar las membranas en condiciones similares a las de utilización

en una planta de depuración. Las características que posee una membrana de NFCA ha sugerido la posibilidad de utilizarla en forma de malla filtrante aprovechando su gran relación superficie/peso para aumentar el contacto entre las nanofibras adsorbentes y los contaminantes presentes en el agua. Bajo esta premisa de funcionamiento se han estudiado diferentes configuraciones para la construcción de la planta piloto a escala de laboratorio y se han valorado las ventajas y desventajas que ofrecía cada diseño. El resultado ha sido la construcción de una planta piloto a pequeña escala (caudal de tratamiento: 15 a 230 ml/h) con las siguientes características:

- ✓ Posibilidad de variar el caudal de filtración.
- ✓ Posibilidad de recoger el filtrado a tiempos prefijados.
- ✓ Posibilidad de recircular en continuo el filtrado.
- ✓ Capacidad de operar con uno o varios filtros en serie.

El siguiente croquis muestra el diseño creado para cumplir con los condicionantes citados anteriormente.



Durante la puesta en marcha de la planta se han realizado las siguientes operaciones:

1. *Calibración del medidor de caudal de agua.*
2. *Capacidad admisible de carga de membrana de NFCA en los portafiltros.*
3. *Determinación de la velocidad de filtración superficial máxima*
4. *Aseguramiento de los puntos débiles de la planta para evitar fugas de agua.*
5. *Comprobación final de funcionamiento*

Por último se ha establecido una metodología de trabajo en la que se ha definido el peso de membrana de NFCA a utilizar en cada ensayo, la velocidad de filtración y el tiempo durante el cual se quiere operar en la planta con la misma membrana de NFCA.

En la tercera tarea del proyecto se han realizado ensayos de adsorción en la planta piloto encaminados a valorar el efecto de la competencia de contaminantes y de la materia orgánica natural (MON) en la capacidad adsorbente de las membranas. Para ello se han fabricado las membranas de NFCA sin NTCs que mejores propiedades adsorbentes presentaron en estudios anteriores. La caracterización físico-química de la membrana utilizada en los ensayos ha mostrado los siguientes resultados:

MEMBRANA NFCA	O/C (% at.)	N/C (% at.)	S.E. (m ² /g)	T.P. (Å)	V.P. (cm ³ /g)	T.M. (Å)	V.M. (cm ³ /g)	Ø _{NFCA} (nm)	
								Valor medio	Rango
E	0,05	0,05	1.360	20,8	0,71	12,7	0,56	147	107-304

O/C: relación oxígeno-carbono; N/C: relación nitrógeno-carbono; S.E.: superficie específica (método BET); T.P.: tamaño medio de poro; V.P.: volumen de poro; T.M.: anchura de microporo (método DR); V.M.: volumen de microporo (método DR); Ø_{NFCA}: diámetro de nanofibra de carbón activado

El diseño de ensayos planteado ha consistido en variar diferentes parámetros del proceso con objeto de obtener información del comportamiento de las membranas de NFCA en la adsorción de contaminantes prioritarios y emergentes. Los parámetros analizados han sido los siguientes:

- ✓ Velocidad superficial de filtración
- ✓ Tiempo de operación
- ✓ Tipo de agua utilizada en la preparación de las muestras

Para la realización de estos ensayos se han preparado dos tipos de disoluciones que contienen una mezcla de 4 contaminantes prioritarios y emergentes (cadmio (Cd), sulfametoxazol (SMX), carbamazepina (CBZ), y atrazina ATZ)) a concentraciones similares a las encontradas en el efluente de salida de una depuradora de aguas residuales. Las matrices en las que se han disuelto los 4 contaminantes han sido agua ultrapura tipo MilliQ en el primer tipo de disolución y agua ultrapura tipo MilliQ a la que se ha añadido una cantidad de materia orgánica (MON).

Bajo estas premisas de funcionamiento de la planta se ha conseguido demostrar que, para todas las velocidades superficiales de filtración ensayadas, es posible reducir la concentración por debajo de los objetivos fijados. Hay que hacer constar que los objetivos marcados han sido muy exigentes, consistiendo en reducir la concentración de los diferentes contaminantes a valores inferiores a los niveles de calidad exigidos en el RD 60/2011 para sustancias prioritarias (Cd y ATZ) e inferiores a los valores de referencia GOW (valores de orientación hacia la salud) propuestos por la Agencia Federal del Medio Ambiente (UBA) alemana para contaminantes emergentes (CBZ y SMX). A modo orientativo incluimos dichos valores en la siguiente tabla:

COMPUESTO	VALOR	UNIDAD	NCA-MA ⁽³⁾	NCA-CMA ⁽⁴⁾
Atrazina (ATZ)	RD 60/2011	µg/l	0,6	2,0
Cadmio	RD 60/2011	µg/l	0,08-0,25 ⁽²⁾	0,45-1,5 ⁽²⁾
Carbamazepina (CBZ)	GOW	µg/l	0,1 ⁽¹⁾	
Sulfametoxazol (SFX)	GOW	µg/l	0,1 ⁽¹⁾	

(1) Valor GOW (valor de orientación hacia la salud) propuesto para SFX y CBZ por la Agencia Federal del Medio Ambiente alemana (UBA)

(2) El límite varía dependiendo de la dureza del agua

(3) NCA-MA (norma de calidad ambiental expresada cómo valor medio anual)

(4) NCA-CMA (norma de calidad ambiental expresada cómo concentración máxima admisible)

La última tarea del proyecto ha consistido en valorar la posibilidad de encontrar sinergias en la utilización conjunta de dos tipos de nanomateriales como son las membranas de nanofibras fabricadas mediante electrospinning y las nanopartículas de dióxido de titanio. Después de estudiar las diferentes metodologías de combinación se ha optado por el procedimiento de fabricar las nanofibras incorporando las nanopartículas de dióxido de titanio en la fase de preparación de la disolución para el electrospinning.

Una vez definida la metodología de fabricación se han optimizado los parámetros para la fabricación de la membrana de nanofibras de poliacrilonitrilo con nanopartículas de dióxido de titanio incorporados (PAN-TiO₂). Igualmente, a partir de una membrana con estas características se ha preparado otra aplicando el tratamiento de activación utilizado para la fabricación de membranas de NFCA obteniendo membranas de nanofibras de carbón activado con nanopartículas de dióxido de titanio (NFCA-TiO₂).

Sobre los dos tipos de membranas se han realizado ensayos de caracterización físico-química y ensayos de actividad fotocatalítica, comparándolos con membranas del mismo tipo en los que no se habían añadido nanopartículas de TiO₂. La superficie específica obtenida en las membranas de NFCA-TiO₂ ha sido muy superior a las obtenidas en las membranas de PAN-TiO₂ por lo que cabría esperar una mayor capacidad de depuración en las primeras. En los ensayos de actividad

fotocatalítica se ha observado que la membrana de PAN-TiO₂ se descompone durante el ensayo por lo que se ha descartado su viabilidad como medio de depuración de aguas. Con respecto a la membrana de NFCA-TiO₂ cabe decir que la capacidad de depuración del agua contaminada no mejoró de forma apreciable los resultados obtenidos sin la adición de nanopartículas de TiO₂ durante las primeras 8 horas de ensayo, si bien se cumple el objetivo de obtener un medio de soporte para el empleo de nanopartículas de dióxido de titanio en su aplicación como material fotocatalítico.

3.- CONCLUSIONES

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

1. Se ha considerado que la adsorción de compuestos prioritarios y emergentes en membranas de nanofibras de carbono activado (NFCA) es eficaz sin necesidad de incorporar nanotubos de carbono (NTCs) en su estructura.
2. Se ha diseñado y construido una planta a escala laboratorio que cumple con los objetivos marcados inicialmente, consistentes en reducir la concentración de contaminantes prioritarios y emergentes presentes en muestras de aguas por debajo de los límites marcados por ley en la Norma de Calidad Ambiental (NCA) o de las propuestas como valores de orientación hacia la salud por Agencias como la UBA (Agencia Federal de Medio Ambiente alemana)
3. Se han definido unas condiciones de trabajo en la planta piloto (velocidad de filtración superficial) para muestras de agua en las que se ha añadido MON. Bajo estas condiciones se obtienen concentraciones finales de contaminantes inferiores a las establecidas por ley en la Norma de Calidad Ambiental (NCA) o a las propuestas como valores de orientación hacia la salud por Agencias como la UBA (Agencia Federal de Medio Ambiente alemana).
4. Durante el proyecto se ha ensayado con un agua sintética que se asemeja a un vertido tipo que se quiera depurar, en cuanto a tipología y concentración de los contaminantes presentes. Para esta agua, se ha estimado que el coste de tratamiento asociado al consumo de membranas de NFCA es del orden de magnitud de un tratamiento convencional con carbón activo granular cuya finalidad es la depuración de contaminantes orgánicos convencionales, sin una exigencias medioambientales tan restrictivas como el caso de los contaminantes prioritarios y emergentes.
5. Se han obtenido membranas de NFCA con incorporaciones de dióxido de titanio con capacidad adsorbente y actividad fotocatalítica. Esta doble actividad podría

permitir una autoregeneración de la membrana y/o alargamiento de su vida útil, junto con la destrucción del contaminante adsorbido.

6. El desarrollo final de la tecnología en este nivel de escalado pasa por la confirmación del rendimiento de adsorción en diferentes muestra reales (agua potable, agua de depuradora, agua de río, etc.). Igualmente se considera oportuno abrir la vía de estudio de regeneración de las membranas de NFCA.
7. La información obtenida a lo largo del proyecto es de gran interés científico y tecnológico, por lo que 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.