

# ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES Y CONTAMINACIÓN FECAL MEDIANTE FOTOCATÁLISIS SOLAR SOPORTADA EN LA EDAR DE BENIEL (MURCIA)

LA FOTOCATÁLISIS SOLAR ES UNA TECNOLOGÍA, INCLUIDA DENTRO DEL AMPLIO GRUPO DE LOS CONOCIDOS PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POAS). SE PRESENTAN COMO UNA INTERESANTE ALTERNATIVA PARA ELIMINAR TÓXICOS NO BIODEGRADABLES Y RESISTENTES A TRATAMIENTOS HABITUALES. ESTOS PROCESOS SE DISTINGUEN ENTRE NO FOTOQUÍMICOS Y FOTOQUÍMICOS, EN FUNCIÓN DE QUE SEAN O NO INDUCIDOS POR LA LUZ SOLAR. DEBIDO A SU ALTO COSTE, ESTE CAMPO ESTÁ CADA VEZ MÁS FOCALIZADO EN AQUELLOS PROCESOS QUE PUEDEN APROVECHAR EFICAZMENTE LA LUZ SOLAR, COMO ES EL CASO DE LA FOTOCATÁLISIS SOLAR, TECNOLOGÍA QUE REQUIERE DE UN CATALIZADOR (EN ESTE CASO FOTOCATALIZADOR). EN ESTE PROYECTO, SE HA EMPLEADO COMO CATALIZADOR  $TiO_2$  INMOVILIZADO SOBRE ANILLOS RASCHIG.

En el presente artículo se describe el trabajo mediante el cual se investigó la utilidad de la tecnología de fotocatalisis solar soportada usando dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) como catalizador para el tratamiento del efluente terciario de la EDAR de Beniel, Murcia, con el objetivo de eliminar contaminantes emergentes y fecales.

El estudio se llevó a cabo durante un periodo ininterrumpido de 20 semanas, analizándose los rendimientos de eliminación de diversos contaminantes emergentes, así como la eliminación de contaminación fecal medida como *Escherichia coli*.

En general, el estudio obtuvo buenos rendimientos, determinándose la alta efectividad de esta tecnología como tratamiento terciario de efluentes de EDAR. La efectividad de la tecnología está en función del tipo de contaminante emergente estudiado. La ofloxacina y el diclofenaco fueron degradados casi totalmente; la enrofloxacina, la claritromicina, el trimetoprim, el acetaminofeno, la cafeína y el acetamiprid se eliminaron parcialmente; la carbamazepina y el tiabendazol no se eliminaron. En el caso de la contaminación fecal, se consiguen muy buenos rendimientos de eliminación empleando esta tecnología.

## Material y métodos

El estudio piloto se ha llevado a cabo con agua tratada procedente de la EDAR de Beniel, Murcia, la cual dispone de un tratamiento biológico de oxidación prolongada. El agua de alimento a la planta piloto de fotocatalisis solar se tomó de la salida de los clarificadores secundarios (figura 1).



Figura 1. Vista aérea de la EDAR de Beniel, Murcia.  
Figure 1. Aerial view of the Beniel WWTP, Murcia.

# REMOVAL OF EMERGING CONTAMINANTS AND FAECAL CONTAMINATION BY SUPPORTED SOLAR PHOTOCATALYSIS AT THE BENIAL WWTP (MURCIA)

SOLAR PHOTOCATALYSIS IS A TECHNOLOGY BELONGING TO THE BROAD GROUP OF ADVANCED OXIDATION PROCESSES (AOP), WHICH PROVIDE AN INTERESTING ALTERNATIVE FOR THE REMOVAL OF TOXIC NON-BIODEGRADABLE ELEMENTS THAT ARE RESISTANT TO CONVENTIONAL TREATMENTS. THESE PROCESSES ARE DIVIDED INTO PHOTOCHEMICAL AND NON-PHOTOCHEMICAL PROCESSES, ACCORDING TO WHETHER THEY ARE INDUCED BY SUNLIGHT OR NOT. OWING TO THE HIGH COST, THIS FIELD INCREASINGLY FOCUSES ON PROCESSES THAT CAN EFFICIENTLY AVAIL OF SUNLIGHT, AS IS THE CASE OF SOLAR PHOTOCATALYSIS, A TECHNOLOGY THAT REQUIRES A CATALYST (IN THIS CASE, A PHOTOCATALYST). IN THIS PROJECT,  $TiO_2$  IMMOBILISED ON RASCHIG RINGS WAS USED AS A CATALYST.

This article will describe a study into the utility of supported solar photocatalysis technology using titanium dioxide ( $TiO_2$ ) as a catalyst for the treatment of the tertiary effluent at the Beniel WWTP in Murcia, with the aim of removing emerging contaminants and faecal contamination.

The study was carried out over an uninterrupted period of 20 weeks, with analysis of the efficiency in the removal of different emerging contaminants as well as the removal of faecal contamination, such as *Escherichia coli*.

In general, the study obtained good removal rates, demonstrating the efficiency of this technology as a tertiary treatment for WWTP effluents. The effectiveness of the technology depends on the type of emerging contaminant studied. Ofloxacin and diclofenac were almost completely degraded; enrofloxacin, clarithromycin, trimethoprim, acetaminophen, caffeine and acetamiprid were partially removed; and carbamazepine and thiabendazole were not removed. Very good efficiency was achieved in the removal of faecal contamination with the use of this technology.

## Materials and methods

The pilot study was carried out on treated water from the Beniel WWTP in Murcia, where wastewater undergoes extended aeration biological treatment. The feedwater for the solar photocatalysis pilot plant was taken at the outlet of the secondary clarifiers. (Figure 1).

The  $TiO_2$  catalyst was immobilised on Raschig rings made of borosilicate glass. In Figure 2, the white particles correspond to the immobilised titanium dioxide. The rings with the immobilised catalyst were inserted into the pipes of the solar photocatalysis pilot plant.

The plant was operated in batch mode. Every test day, the solar pilot plant was loaded with treated water from the outlet of the WWTP settling tanks. An initial sample was taken for the analysis of the selected emerging contaminants and faecal contamination. The cumulative incident radiation measurements provided by the radiometer were recorded for subsequent normalisation of the results. This time corresponds to test time 0. Every two hours, a sample was taken at the outlet of the solar pilot plant to analyse the same parameters.

El catalizador de  $\text{TiO}_2$  se encuentra inmovilizado en anillos Raschig de borosilicato. Tal y como se muestra en la figura 2, las partículas blancas corresponden al dióxido de titanio inmovilizado. Los anillos con el catalizador inmovilizado fueron introducidos en los colectores de la planta piloto de fotocatalisis solar.

El funcionamiento de la planta fue en modo discontinuo. Cada día de ensayo, se cargó la planta piloto solar con agua tratada procedente de la salida de los clarificadores de la EDAR. Se tomó una muestra inicial para el análisis de los contaminantes emergentes seleccionados y de la contaminación fecal. Se registraron las medidas de radiación incidente y acumulada proporcionadas por el radiómetro, para posteriormente normalizar los resultados. Este tiempo se corresponde con el tiempo de ensayo o. Cada dos horas, se tomó una muestra de salida de la planta piloto solar para analizar los mismos parámetros.

De esta manera se evalúa, a lo largo del tiempo, la eliminación de los contaminantes emergentes seleccionados y de la contaminación fecal en función de radiación solar ultravioleta recibida.

Tras obtener los primeros resultados, no del todo satisfactorios, se procedió a modificar algunas condiciones del estudio, que se comentan a continuación:

- El agua de entrada a la planta piloto, o sea, la salida de los clarificadores de la EDAR no contenía muchos de los fármacos que se habían previsto, y las concentraciones de los que aparecieron eran muy bajas. Se decidió dopar el agua a tratar con algunos de los contaminantes emergentes seleccionados.
- Por otro lado, se detectó que el agua de entrada a la planta tenía elevadas concentraciones de materia orgánica y partículas que se depositaban sobre los anillos y evitaban que la radiación penetrara adecuadamente. Por ello, se tomó el agua de alimento a la salida de los filtros de arena de la EDAR. Con dicho cambio se eliminó la materia coloidal y particulada que hacía que los anillos se ensuciaran rápidamente.
- Los rendimientos de eliminación de los catalizadores soportados son menores debido a la disminución de la superficie activa del catalizador. Se decidió disminuir el volumen de agua a tratar para aumentar la dosis del catalizador soportado, pasando de 0,2 mg/L a 0,45 mg/L. Esto también permitió realizar las comparaciones con el estudio con fotocatalizador en suspensión que tenía una concentración de 0,5 mg/L.

Para el estudio de los rendimientos de eliminación de coliformes fecales, se ha estudiado la *Escherichia coli*, como bacteria más representativa de este tipo de contaminación.

Como antecedente de este estudio existe uno que se realizó en el año 2009, con la principal diferencia que el catalizador de  $\text{TiO}_2$  se encontraba en forma suspendida. Si bien las experiencias no son comparables, por estar realizadas en diferentes momentos y bajo diferentes condiciones de ensayo, pueden servir como punto de referencia.

### Resultados y discusión. Eliminación de contaminantes emergentes

Los resultados obtenidos se han dividido en tres grupos en función de los rendimientos de eliminación alcanzados.

#### *Sustancias eliminadas en más del 85%*

En este grupo se encontraron la ofloxacina y el diclofenaco. En la figura 3 se muestran las concentraciones de las muestras de ofloxacina analizadas durante la experimentación tras 2, 4 y 6 horas de exposición solar.



Figura 2. Vista en detalle del dióxido de titanio inmovilizado sobre los anillos Raschig.  
Figure 2. Detailed view of titanium dioxide immobilised on Raschig rings.

In this way, evaluation took place over time of the removal of the selected emerging contaminants and the faecal contamination in accordance with the solar ultraviolet radiation received.

On obtaining the first, not entirely satisfactory, results a number of study conditions were modified, as outlined below:

- The feed water to the pilot plant, i.e., the outlet water from the WWTP clarifiers, did not contain many of the pharmaceuticals expected and the concentration of those which did register was very low. It was decided to add some of the emerging contaminants selected to the water to be treated.
- It was also detected that the feedwater to the pilot plant had high concentrations of organic matter and particles, which were deposited on the rings and prevented adequate solar radiation penetration. For this reason, the feedwater was taken from the outlets of the WWTP sand filters. This change removed the colloidal material and particles that had caused rapid fouling of the rings.
- The removal rates of the supported catalysts were lower due to the decrease in the active surface area of the catalyst. It was decided to reduce the volume of water to be treated so as to increase the supported catalyst dose, from 0.2 mg/L to 0.45 mg/L. This also enabled comparisons with a study carried out using a suspended photocatalyst, which had a concentration of 0.5 mg/L.

To determine the removal rates of faecal coliforms, *Escherichia coli*, as the most representative bacteria of this type of contamination, was studied.

A study carried out in 2009 provides the background for the research work described in this article, with the main difference being that the  $\text{TiO}_2$  was in suspension in the earlier study. Although the experiments are not comparable, due to the fact that they were carried out at different times and in different test conditions, they do serve as a point of reference.

### Results and discussion. Removal of emerging contaminants

The results obtained are divided into three groups in accordance with the removal rates achieved.

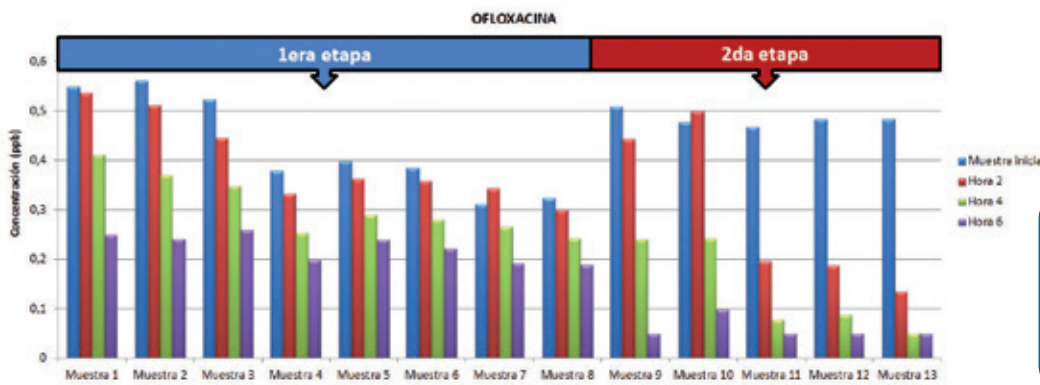


Figura 3. Concentraciones de ofloxacina a la entrada y salida de la planta piloto tras 2, 4 y 6 horas de exposición solar.  
 Figure 3. Concentrations of ofloxacin at the inlet and outlet of the pilot plant after 2, 4 and 6 hours of solar exposure.

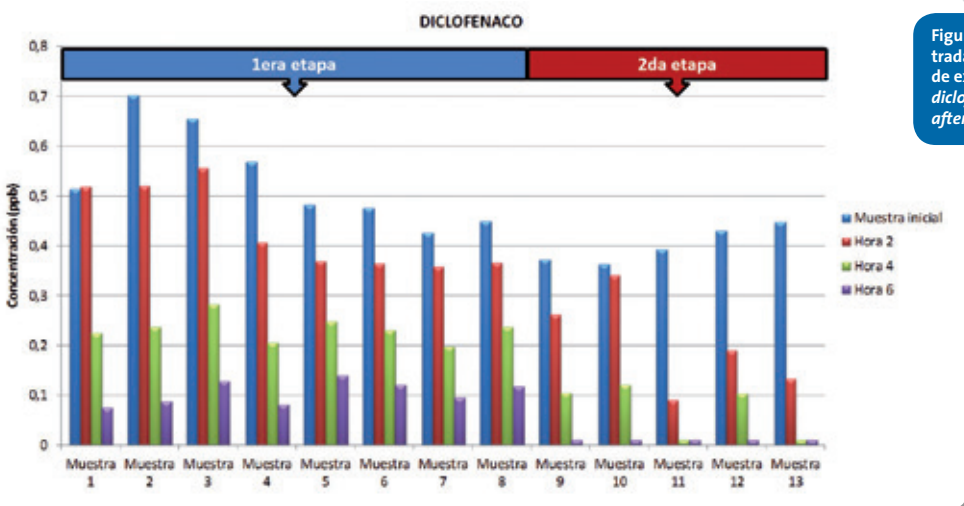


Figura 4. Concentraciones de diclofenaco a la entrada y salida de la planta piloto tras 2, 4 y 6 horas de exposición solar.  
 Figure 4. Concentrations of diclofenac at the inlet and outlet of the pilot plant after 2, 4 and 6 hours of solar exposure.

En la segunda etapa, el porcentaje de eliminación medio fue del 88%, con un valor medio de concentración final de  $0.06 \pm 0.02$  ppb. Empleando el catalizador de forma suspendida, el rendimiento de eliminación medio alcanzado fue del 71%, o sea, ligeramente menor que el obtenido con catalizar inmovilizado después de optimizar las condiciones de operación.

El otro compuesto que tuvo una excelente eliminación fue el diclofenaco. En la figura 4 se muestran las concentraciones de las muestras de este contaminante analizadas durante la experimentación tras dos, cuatro y seis horas de exposición solar.

En la segunda etapa, el porcentaje de eliminación medio fue del 98%, con un valor medio de concentración final por debajo de  $0.01$  ppb. Empleando el catalizador de forma suspendida, el rendimiento de eliminación medio alcanzado fue del 77%. En este caso, la eliminación mediante fotocatalisis soportada fue mucho más efectiva que la suspendida.

*Sustancias parcialmente eliminadas (menos del 85%)*

En la tabla 1 se muestran las concentraciones medias de entrada y salida, así como los porcentajes de eliminación obtenidos en el estudio con catalizador soportado y suspendido.

*Sustancias no eliminadas*

Dentro de este grupo se encuentran la carbamazepina

In the second stage, the average removal percentage was 88%, with an average final concentration value of  $0.06 \pm 0.02$  ppb.

Using the suspended catalyst, the average rate of removal achieved was 71%, i.e., slightly less than that obtained with the immobilised catalyst subsequent to the optimisation of operating conditions.

Removal rates were also excellent for diclofenac. Figure 4 shows the concentrations of this contaminant in the samples analysed during the experiment after 2, 4 and 6 hours of solar exposure.

In the second stage, the average removal percentage was 98%, with an average final concentration value of less than  $0.01$  ppb. Using the suspended catalyst, the average rate of removal

Substances with removal rates of over 85%

This group includes ofloxacin and diclofenac. Figure 3 shows the concentrations of ofloxacin in the samples analysed during the experiment after 2, 4 and 6 hours of solar exposure.

Tabla 1. Comparativa rendimientos de eliminación.  
 Table 1. Comparative removal efficiencies.

Contaminante Contaminant	Entrada (ppb) Inlet (ppb)	Salida (ppb) Outlet (ppb)	% eliminación TiO <sub>2</sub> soportado % removal supported TiO <sub>2</sub>	% eliminación TiO <sub>2</sub> en suspensión % removal suspended TiO <sub>2</sub>
Enrofloxacin	$0.141 \pm 0.03$	$0.050 \pm 0.00$	65	65
Clarithromycin	$0.189 \pm 0.02$	$0.092 \pm 0.01$	51	59
Trimetoprim	$0.147 \pm 0.02$	$0.080 \pm 0.02$	46	-
Acetaminofeno	$0.697 \pm 0.17$	$0.277 \pm 0.09$	60	-
Cafeina	$1.29 \pm 0.24$	$0.778 \pm 0.13$	40	73
Acetamiprid	$0.291 \pm 0.04$	$0.196 \pm 0.06$	33	-



(fármaco de uso psiquiátrico) y el tiabendazol (fungicida). Los resultados de eliminación para estos dos compuestos fueron muy variables y en la mayoría de los casos las concentraciones de salida fueron superiores a las entradas.

En el estudio del año 2009, con el catalizador suspendido, no se obtuvieron resultados por no encontrarse ninguno de los dos compuestos en el agua influente.

#### *Tiempo de iluminación normalizado para eliminación de coliformes fecales*

Con el objeto de normalizar resultados y poder comparar los experimentos llevados a cabo en diferentes días en diferentes condiciones meteorológicas, se utiliza el parámetro de tiempo de iluminación normalizado ( $T_{30w}$ ). Para ello, se asume que la radiación UV solar media en un día perfectamente soleado durante 2 horas alrededor del mediodía es aproximadamente de 30 WUV/m<sup>2</sup>.

En el caso de la eliminación de coliformes fecales se ha procedido de igual manera y los resultados se muestran en la figura 5.

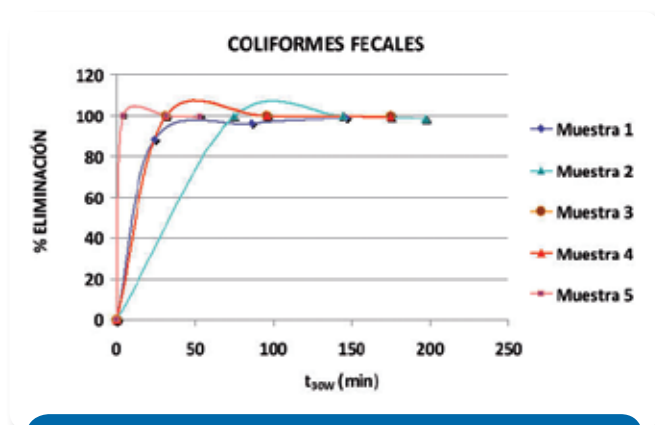


Figura 5. Porcentajes de eliminación normalizados de contaminación fecal.  
Figure 5. Normalised faecal contamination removal percentages.

Con el catalizador soportado, el  $t_{30w}$  medio para eliminar la contaminación fecal es de 0,5 horas, igual que el obtenido para el catalizador suspendido.

Es decir, para el agua de Beniel, se necesitaría un tiempo normalizado de aproximadamente 30 min (0,5 horas) para obtener unos rendimientos de eliminación del 98-100%.

### Conclusiones

La tecnología de fotocatalisis ha mostrado diferente comportamiento en función del tipo de contaminante emergente estudiado. Los resultados se han clasificado en 3 grupos en función del rendimiento de eliminación obtenido:

- El antibiótico ofloxacina y el antiinflamatorio diclofenaco fueron degradados casi totalmente.
- Los antibióticos enrofloxacin, claritromicina y trimetoprim, el analgésico acetaminofeno, el estimulante cafeína y el insecticida acetamiprid se eliminan parcialmente.
- La carbamazepina y el tiabendazol no se eliminan mediante esta tecnología.

Para el caso de la contaminación fecal, se consiguen muy buenos rendimientos de eliminación empleando esta tecnología.

achieved was 77%. In this case, removal via supported photocatalysis was far more effective than with the suspended photocatalyst.

#### *Partially removed substances (less than 85%)*

Table 1 shows the average inlet and outlet concentrations along with the removal percentages obtained in the studies with the supported catalyst and the suspended catalyst.

#### *Substances not removed*

This group includes carbamazepine (a drug used in psychiatric treatment) and thiabendazole (fungicide). The removal results for these two compounds were very variable and in most cases the outlet concentrations were higher than the inlet concentrations.

In the 2009 study with the suspended catalyst, results for these compounds were not obtained as the inflow did not contain either.

#### *Normalised illumination time for the removal of faecal coliforms*

In order to normalise the results and enable comparison of experiments carried out on different days in different weather conditions, the normalised illumination parameter ( $T_{30w}$ ) was used. For this purpose, it is assumed that average solar UV radiation over 2 hours near midday on a perfectly sunny day is approximately 30 WUV/m<sup>2</sup>.

The same procedure was followed for the study of faecal coliform removal and the results are shown in figure 5.

With the supported catalyst, the average  $t_{30w}$  for faecal contamination removal was 0.5 hours, the same as that obtained with the suspended catalyst.

In other words, for the water at the Beniel plant, a normalised time of approximately 30 minutes (0.5 hours) would be required to obtain removal rates of 98-100%.

### Conclusions

Photocatalysis technology showed different behaviour depending on the type of emerging contaminant studied. The results obtained are divided into three groups in accordance with the removal rates obtained:

- The antibiotic ofloxacin and the anti-inflammatory drug diclofenac were almost totally degraded.
- The antibiotics enrofloxacin, clarithromycin, and trimethoprim, the pain reliever acetaminophen, the stimulant caffeine and the insecticide acetamiprid were partially removed.
- Carbamazepine and thiabendazole were not removed by this technology.

Very good removal rates for faecal contamination were achieved using this technology.

P. J. Simón<sup>1</sup>, C. Lardín<sup>1</sup>, L. Domínguez<sup>2</sup>, D. Prats<sup>2</sup>, J. A. Vicente<sup>3</sup>,  
R. González<sup>3</sup>, J. Morales<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ESAMUR (Entidad Regional de Saneamiento y Depuración de Murcia).  
<sup>2</sup> Instituto del Agua y las Ciencias Ambientales, Universidad de Alicante.  
<sup>3</sup> Red Control.