

Universidad Rey Juan Carlos

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



INGENIERO QUÍMICO

Curso académico 2008/09

Trabajo de Fin de Carrera

**APLICACIÓN DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA EN
LA INACTIVACIÓN DE MICROORGANISMOS PARA LA
REUTILIZACIÓN DE EFLUENTES DE DEPURADORA**

Autora: Laura Furones Martínez

Directores: Rafael van Grieken Salvador

Javier Marugán Aguado

Colaboradora: Cristina Pablos Carro

El presente trabajo de investigación titulado “APLICACIÓN DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA EN LA INACTIVACIÓN DE MICROORGANISMOS PARA LA REUTILIZACIÓN DE EFLUENTES DE DEPURADORA” constituye la Memoria que presenta Dña. Laura Furones Martínez correspondiente a la asignatura TRABAJO FIN DE CARRERA y ha sido realizado en los Laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos bajo la dirección de D. Rafael van Grieken Salvador y D. Javier Marugán Aguado.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Móstoles, a 3 de septiembre de 2009.

Fdo: D. Rafael van Grieken Salvador

Fdo: D. Javier Marugán Aguado

*A mi familia,
por su apoyo incondicional.*

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero expresar mi agradecimiento a mis directores, Rafael van Grieken y Javier Marugán, por la confianza que han depositado en mí y el apoyo que me han dado a lo largo de todo el proyecto. También debo agradecer a Cristina la colaboración que me ha prestado durante todo este tiempo. Gracias por hacerme sentir que formábamos un equipo.

A mis padres y a mis hermanos por creer en mí y haberme apoyado, ayudándome siempre en mis malos momentos, haciéndome más llevaderas las épocas de exámenes y orientándome en las decisiones más difíciles. No lo hubiese logrado sin vuestra ayuda.

A Dani, por estar a mi lado estos años con su infinita paciencia.

A mis amigas de toda la vida por no dudar en ningún momento de que era capaz.

A mis compañeros del CAT, por hacer más llevaderas las horas en el laboratorio.

Y, por último, a todos aquellos amigos que un día comenzaron siendo compañeros de universidad; por todos los malos, buenos y buenísimos momentos compartidos. Gracias por hacer inolvidable mi recuerdo de la carrera.

ÍNDICE

| | |
|--------------------------------------------------------------|-----------|
| 1. RESUMEN..... | 1 |
| 2. INTRODUCCIÓN..... | 3 |
| 2.1 SUMINISTRO DE AGUA POTABLE..... | 3 |
| 2.2 REUTILIZACIÓN DE EFLUENTES DE DEPURADORAS..... | 3 |
| 2.3 TECNOLOGÍAS CONVENCIONALES DE DESINFECCIÓN DE AGUAS..... | 8 |
| 2.3.1 Cloración..... | 9 |
| 2.3.2 Ozonización..... | 9 |
| 2.3.3 Radiación Ultravioleta..... | 10 |
| 2.4 TECNOLOGÍAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN..... | 11 |
| 2.5 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA..... | 12 |
| 2.5.1 Fundamentos..... | 12 |
| 2.5.2. Principales variables del proceso..... | 15 |
| 2.6 TRATAMIENTOS FOTOCATALÍTICOS DE AGUAS..... | 17 |
| 2.6.1 Desinfección..... | 17 |
| 2.6.2 Degradación Compuestos Orgánicos..... | 19 |
| 3. OBJETIVOS..... | 21 |
| 4. METODOLOGÍA..... | 22 |
| 4.2. REACCIONES FOTOCATALÍTICAS DE DESINFECCIÓN..... | 23 |
| 4.2.1. Esterilización del material..... | 23 |
| 4.2.2. Material biológico y Medios de cultivo..... | 23 |
| 4.2.3. Aguas utilizadas..... | 24 |
| 4.2.4. Procedimiento de reacción..... | 25 |
| 4.2.5. Tratamiento estadístico de los datos..... | 28 |
| 4.3. REACCIONES FOTOCATALÍTICAS DE DEGRADACIÓN..... | 28 |
| 4.4. ACTINOMETRÍAS..... | 31 |

| | |
|-------------------------------------------------------------|-----------|
| 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 33 |
| 5.1. CÁLCULO DEL FLUJO FOTÓNICO..... | 33 |
| 5.2. CATALIZADOR EN SUSPENSIÓN..... | 33 |
| 5.2.1. <i>Experimentos con agua desionizada.....</i> | <i>34</i> |
| 5.2.1.1. Desinfección bacteriana..... | 34 |
| 5.2.1.2. Oxidación de compuestos químicos..... | 41 |
| 5.2.2. <i>Experimentos con efluentes de depuradora.....</i> | <i>44</i> |
| 5.2.2.1. Desinfección bacteriana..... | 44 |
| 5.2.2.2. Oxidación de compuestos químicos..... | 49 |
| 5.3. CATALIZADOR SOPORTADO SOBRE TUBOS..... | 51 |
| 5.3.1. <i>Experimentos con agua desionizada.....</i> | <i>52</i> |
| 5.3.1.1. Desinfección bacteriana..... | 52 |
| 5.3.1.2. Oxidación de compuestos químicos..... | 54 |
| 5.3.2. <i>Experimentos con efluentes de depuradora.....</i> | <i>55</i> |
| 5.3.2.1. Desinfección bacteriana..... | 55 |
| 5.3.2.2. Oxidación de compuestos químicos..... | 59 |
| 5.4. CATALIZADOR SOPORTADO SOBRE ANILLOS..... | 60 |
| 5.4.1. <i>Desinfección Bacteriana.....</i> | <i>61</i> |
| 5.4.2. <i>Oxidación de compuestos químicos.....</i> | <i>62</i> |
| 5.5. COMPARATIVA CONFIGURACIÓN REACTOR..... | 62 |
| 5.5.1. <i>Desinfección Bacteriana.....</i> | <i>62</i> |
| 5.5.2. <i>Oxidación de compuestos químicos.....</i> | <i>65</i> |
| 6. CONCLUSIONES..... | 67 |
| 7. BIBLIOGRAFÍA..... | 68 |

1. RESUMEN.

El desarrollo económico implica la necesidad de disponer de recursos hídricos adicionales para poder abastecer a todos los sectores. El problema radica en que el deterioro del medio impide obtener recursos convencionales y es difícil realizar nuevas obras civiles de captación del recurso por lo que el déficit hídrico se agrava. Una de las vías para poder disminuir el uso de agua potable sin sacrificar el desarrollo económico consiste en la reutilización de efluentes de depuradoras puesto que dentro de los recursos hídricos, constituye uno de los recursos más importantes en volumen y disponibilidad. El 7 de diciembre de 2007 se instauró el *Real Decreto 1620/2007* en el que se establece el régimen jurídico de reutilización de aguas depuradas, determinando los parámetros de calidad para cada uso del agua, siendo la concentración de *Escherichia coli* uno de ellos.

La cloración es la técnica convencional de desinfección más utilizada, cuyo principal inconveniente es la generación de subproductos cancerígenos sin alcanzar en algunos casos la pureza establecida por la ley. Por este motivo, en la actualidad se están desarrollando las denominadas Tecnologías Avanzadas de Oxidación, que se basan en la generación de especies altamente oxidantes como el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$). Entre estas técnicas, destaca la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 por ser barata, limpia, no selectiva y permite el uso de luz solar para llevar a cabo el proceso.

La aplicación comercial de la fotocatalisis en procesos de desinfección de aguas se encuentra todavía en fase de estudio. En el presente trabajo de investigación se ha estudiado algunas de las principales cuestiones relativas al desarrollo de estos procesos, como son las diferencias existentes entre las reacciones de inactivación de microorganismos y las de oxidación de compuestos químicos, la influencia de la estructura biológica de los microorganismos, el efecto de la composición química del agua, la dependencia del proceso respecto de la intensidad de la radiación incidente y el desarrollo de sistemas catalíticos inmovilizados que permitan aplicar esta tecnología en un proceso en continuo.

Como microorganismos modelo en los experimentos de desinfección se han utilizado las bacterias *Escherichia coli* y *Enterococcus faecalis*, mientras que para la oxidación de contaminantes químicos se utilizó el azul de metileno (AM). Los resultados muestran que las bacterias Gram-positivas como *E. faecalis* son más resistentes a la inactivación que las bacterias Gram-negativas, probablemente debido al mayor espesor de la pared celular. Sin embargo estas diferencias no tienen un impacto significativo en los tiempos necesarios para llegar a la inactivación total, por lo que puede utilizarse solamente uno de estos microorganismos como indicador de la evolución del proceso, no siendo necesario seguir la inactivación de todos las especies presentes en el agua.

Los resultados obtenidos en la evaluación de la actividad de procesos fotocatalíticos de oxidación de contaminantes no siempre pueden extrapolarse a procesos de desinfección fotocatalítica, ya que aunque algunas variables solo tienen efecto sobre las etapas fisicoquímicas del proceso (p.ej. la intensidad de radiación), otros factores influyen sobre aspectos microbiológicos que condicionan la sensibilidad de los microorganismos al tratamiento (p.ej. la composición del agua).

Como era de esperar, los resultados muestran que la intensidad de radiación incidente condiciona en gran medida la eficacia del proceso. Sin embargo, la principal conclusión que se puede obtener de este estudio es que esta variable influye de manera similar en ambos tipos de procesos fotocatalíticos, lo que permite simplificar el diseño y optimización del campo de radiación del reactor fotocatalítico utilizando un colorante en vez de tener que trabajar directamente con los microorganismos.

La presencia de sustancias orgánicas e inorgánicas en el agua influye de forma importante en los procesos fotocatalíticos reduciendo la eficiencia de los mismos. Estas sustancias compiten por las especies oxidantes con las bacterias, reduciendo significativamente la velocidad de inactivación respecto de los experimentos realizados con agua pura. Además, en los procesos de desinfección trabajar con agua pura supone un escenario de estrés osmótico para los microorganismos que produce el debilitamiento de la pared celular favoreciendo la inactivación. Por este motivo, se considera fundamental que el diseño del proceso se realice teniendo en cuenta el efluente real sobre el que se va a aplicar.

Por último, se realizó un estudio de la actividad del catalizador en función de la configuración del reactor escogida. Así, las mejores actividades se obtienen cuando se trabaja con el reactor en lecho fijo puesto que en esta configuración el régimen de circulación es más turbulento aumentando el estrés mecánico a que están sometidas las bacterias. Además, tiene una mayor área superficial en comparación con el catalizador inmovilizado sobre tubos. La siguiente configuración en orden de actividad es el catalizador en suspensión puesto que también presenta una mayor área superficial disponible a la luz en comparación con el inmovilizado sobre tubo. El lecho fijo presenta la ventaja adicional de no requerir la etapa de recuperación del catalizador una vez finalizado el proceso, lo que lo convierte en la mejor opción para llevar a cabo la desinfección de las aguas tratadas en un proceso en continuo.

2. INTRODUCCIÓN.

2.1 SUMINISTRO DE AGUA POTABLE.

El agua es uno de los compuestos más importantes de los que depende la vida en la Tierra; está ligada a los diversos ecosistemas del planeta, y contribuye a la salud, bienestar, seguridad alimentaria y desarrollo económico de los seres humanos. El acceso al agua de buena calidad debe ser garantizado a todos los habitantes del planeta como un derecho básico de todos los seres vivos. La escasez, el uso indebido y la contaminación de los recursos hídricos representan amenazas, cada vez más serias, para un desarrollo ecológico y socialmente sostenible (Consejo de la Tierra, 1992).

Mientras que en muchos lugares el acceso a agua potable se da por hecho, en otros es un recurso escaso debido a la falta de agua o a la contaminación de sus fuentes. Aproximadamente 1.100 millones de personas, es decir, el 18% de la población mundial, no tienen acceso a fuentes seguras de agua potable, y más de 2.400 millones de personas carecen de saneamiento adecuado. En los países en desarrollo, se estima que el 80% de las enfermedades y más de un tercio de las muertes están asociadas a la utilización y consumo de aguas contaminadas. La hepatitis infecciosa, el cólera, la disentería y la fiebre tifoidea son ejemplos de enfermedades de transmisión hídrica, que representan un serio problema de salud pública (Guimarães y col., 2004). Con el suministro adecuado de agua potable y de saneamiento, la incidencia de contraer algunas enfermedades y consiguiente muerte podrían reducirse hasta en un 75% (Ramírez, 2009).

2.2 REUTILIZACIÓN DE EFLUENTES DE DEPURADORAS.

El desarrollo económico suele implicar la necesidad de disponer de recursos hídricos adicionales para poder llevar a cabo las nuevas actividades industriales o agrícolas, o para abastecer la demanda correspondiente a las actividades domésticas, turísticas y de ocio, además, la imposibilidad de obtener recursos convencionales debido al deterioro del medio y a la dificultad de realizar nuevas obras civiles de captación del recurso agravan el déficit hídrico.

Por otra parte, el desarrollo económico suele implicar un aumento de población, lo que incrementa aún más la demanda de agua. Las consecuencias de la escasez son variadas, y tienen repercusiones sociales, lo que hace que los caudales de agua destinados a determinados usos, como los considerados suntuarios, sean objeto de controversia. En Europa, y más concretamente en España, dependiendo de las actividades económicas de la zona y de la escasez relativa de recursos, así como de presiones de tipo político-social, se puede llegar a restringir el suministro de agua a campos de deporte, zonas verdes o determinados cultivos (Salgot y Folch, 2003).

Una de las vías para poder disminuir el uso de agua potable sin sacrificar el desarrollo económico consiste en la reutilización de efluentes de depuradoras puesto que dentro de los recursos hídricos, constituye uno de los recursos más importantes en volumen y disponibilidad.

Dentro de las posibilidades de disponibilidad de los recursos hídricos, se considera a la reutilización un recurso no convencional que puede incrementar los usos del agua ya utilizada y en el caso de los vertidos de depuradoras directos al mar, aumentaría no solo la cantidad de usos sino también el volumen de los recursos hídricos disponibles en la zona. La mejora de la calidad de los efluentes es el elemento clave en la disponibilidad y gestión del agua. El agua regenerada puede sustituir usos que no requieran una calidad elevada, liberando volúmenes de mejor calidad para otros usos más exigentes o si la necesidad hídrica es extrema, y económicamente el balance es favorable, se puede alcanzar cualquier calidad para cualquier uso.

La necesidad que promueve la Directiva 91/271/CEE de obtener un agua depurada con una buena calidad en el vertido, puede relacionarse con las características que pudieran exigir ciertos usos aguas abajo. Existen casos donde el agua depurada solo con un tratamiento adicional de desinfección, puede ser adecuada para algunos usos de reutilización. En otros muchos casos se hace necesario un tratamiento adicional más completo (Iglesias, 2005).

Algunas de las propuestas encontradas en la bibliografía para el avance sostenible de la reutilización, se enuncian a continuación:

- Necesidad de integración de la reutilización en la planificación y gestión de los recursos hídricos.
- Necesidad de impulso político y voluntad de coordinación entre administraciones.
- Desarrollo del marco legislativo para la reutilización en España.
- Instaurar metodologías fiables para la gestión del riesgo sanitario en las actuaciones de reutilización.
- Establecer como objetivo la aceptación social de la reutilización, potenciando la información y participación ciudadana.
- Desarrollo de una nueva cultura de la gestión de las infraestructuras de reutilización.
- Establecer sistemas de financiación que permitan la viabilidad de la reutilización.
- Desarrollar un programa de Investigación, Desarrollo y Experimentación (I+D+I), cuyos objetivos sean la reducción del riesgo sanitario y la mejora de la eficiencia de los sistemas de regeneración.

En la actualidad ya existen soluciones para algunas de las propuestas citadas anteriormente. Así, en España se ha instaurado el *Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre*, en el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas. Según su artículo 109.1 «el Gobierno

establecerá las condiciones básicas para la reutilización de las aguas, precisando la calidad exigible a las aguas depuradas según los usos previstos. El titular de la concesión o autorización deberá sufragar los costes necesarios para adecuar la reutilización de las aguas a las exigencias de calidad vigentes en cada momento».

Este Real Decreto impone a las autoridades sanitarias la participación en la elaboración y ejecución de la legislación sobre aguas siendo necesaria la participación de las Administraciones competentes mediante la vigilancia sanitaria, la promoción y la mejora de los sistemas que permiten alcanzar parámetros de calidad de aguas compatibles con la salud de la población. Se determinan los requisitos necesarios para llevar a cabo la actividad de utilización de aguas regeneradas, los procedimientos para obtener la concesión exigida en la ley así como disposiciones relativas a los usos admitidos y exigencias de calidad precisas en cada caso.

Finalmente, debe destacarse la incorporación de dos anexos; el anexo I explicado en detalle al final de esta sección y el anexo II que contiene el modelo normalizado de solicitud que deben presentar quienes deseen obtener la concesión o autorización de reutilización de aguas depuradas.

En el anexo I de este Real Decreto se recogen los criterios de calidad para la utilización de las aguas regeneradas según los usos. Así, se clasifican los usos del agua en urbanos, agrícolas, industriales, recreativos y ambientales. Cada uno de ellos está sometido a distintas exigencias de calidad pero todos los criterios tienen la consideración de mínimos obligatorios exigibles. Dentro de los criterios de calidad para la reutilización de efluentes depurados se distinguen la calidad biológica, donde se estudian la concentración de Nematodos intestinales y de *Escherichia coli*; la calidad físico-química, donde se analizan la concentración de sólidos en suspensión y la turbidez y otros criterios más específicos para cada uso del agua, algunos de los parámetros son la concentración de *Legionella spp.* o la cantidad de nitrógeno total.

En este anexo, también se recoge la frecuencia mínima de muestreo y el análisis de cada parámetro, indicando que el control se debe realizar tanto a la salida de la planta de regeneración como en todos los puntos de entrega al usuario. Cuando se tiene que evaluar el contenido de *Escherichia coli* en las aguas, la frecuencia de muestreo es de una vez por semana en los controles menos exigentes, por tanto, se trata de uno de los parámetros más significativos. Únicamente, cuando el agua regenerada se utiliza para el riego de bosques, zonas verdes y de otro tipo no accesible al público no se fijan límites para el contenido de dicha bacteria.

En la tabla 1 se recogen los valores máximos admisibles de *Escherichia coli* para los distintos usos previstos del agua regenerada.

Tabla 1: Criterios de calidad para la reutilización de aguas según los usos (ANEXO I-RD 1620/2007).

| USO DEL AGUA PREVISTO | VALOR MÁX. ADMISIBLE (<i>Escherichia coli</i>) |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| 1.-USOS URBANOS | |
| CALIDAD 1.1: RESIDENCIAL. a) Riego de jardines privados. b) Descarga de aparatos sanitarios. | 0 UFC/100 mL |
| CALIDAD 1.2: SERVICIOS. a) Riego de zonas verdes urbanas (parques, campos deportivos y similares). b) Baldeo de calles. c) Sistemas contra incendios. d) Lavado industrial de vehículos. | 200 UFC/100 mL |
| 2.- USOS AGRÍCOLAS | |
| CALIDAD 2.1 a) Riego de cultivos con sistema de aplicación del agua que permita el contacto directo del agua regenerada con las partes comestibles para alimentación humana en fresco. | 100 UFC/100 mL |
| CALIDAD 2.2 a) Riego de productos para consumo humano con sistema de aplicación de agua que no evita el contacto directo del agua regenerada con las partes comestibles, pero el consumo no es en fresco sino con un tratamiento industrial posterior. b) Riego de pastos para consumo de animales productores de leche o carne. c) Acuicultura. | 1000 UFC/100 mL |
| CALIDAD 2.3 a) Riego localizado de cultivos leñosos que impida el contacto del agua regenerada con los frutos consumidos en la alimentación humana. b) Riego de cultivos de flores ornamentales, viveros, invernaderos sin contacto directo del agua regenerada con las producciones. c) Riego de cultivos industriales no alimentarios, viveros, forrajes, ensilados, cereales y semillas oleaginosas. | 10000 UFC/100 mL |

Tabla 1 (Continuación): Criterios de calidad para la reutilización de aguas según los usos (ANEXO I-RD 1620/2007).

| USO DEL AGUA PREVISTO | VALOR MÁX. ADMISIBLE (<i>Escherichia coli</i>) |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| 3.-USOS INDUSTRIALES | |
| CALIDAD 3.1 a) Aguas de proceso y limpieza excepto en la industria alimentaria. b) Otros usos industriales. | 10000 UFC/100 mL |
| c) Aguas de proceso y limpieza para uso en la industria alimentaria. | 1000 UFC/100 mL |
| CALIDAD 3.2 a) Torres de refrigeración y condensadores evaporativos. | 0 UFC/100 mL |
| 4.-USOS RECREATIVOS | |
| CALIDAD 4.1 a) Riego de campos de golf. | 200 UFC/100 mL |
| CALIDAD 4.2 a) Estanques, masas de agua y caudales circulantes ornamentales, en los que está impedido el acceso del público al agua. | 10000 UFC/100 mL |
| 5.-USOS AMBIENTALES | |
| CALIDAD 5.1 a) Recarga de acuíferos por percolación localizada a través del terreno. | 1000 UFC/100 mL |
| CALIDAD 5.2 a) Recarga de acuíferos por inyección directa. | 0 UFC/100 mL |
| CALIDAD 5.3 a) Riego de bosques, zonas verdes y de otro tipo no accesibles al público. b) Silvicultura. | No se fija límite |
| CALIDAD 5.4 a) Otros usos ambientales (mantenimiento de humedales, caudales mínimos y similares). | Se estudia caso por caso |

En el año 2008 se reutilizaban entre 400 y 450 hectómetros cúbicos sobre los 3.400 hectómetros cúbicos de aguas depuradas disponibles. Con las actuaciones derivadas de la aplicación del Real Decreto 1620/2007, se prevé que esta cantidad se triplique en el horizonte del año 2015, cuando se llegarán a utilizar alrededor de 1.200 hectómetros cúbicos cada año. Una prueba del interés despertado es que el Ministerio de Educación y Ciencia seleccionó en la convocatoria 2006 de programas CONSOLIDER-INGENIO el proyecto: “Tratamiento y Reutilización de Aguas Residuales para una Gestión Sostenible (TRAGUA)” donde un consorcio de más de 20 grupos de investigación de diferentes organismos nacionales desarrollan diferentes aspectos tecnológicos y de gestión en relación con la reutilización de las aguas procedentes de las estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas (TRAGUA, 2006). Por otra parte, en un país donde la escasez de agua es un problema cada vez mayor, el aumento de caudales disponibles para distintos usos, es una gran noticia para una gran variedad de sectores, desde la agricultura hasta la industria (Corrochano, 2008).

Por todas estas razones, resulta necesario conocer las diferentes técnicas disponibles y en desarrollo para la desinfección de las aguas residuales, necesarias para poder alcanzar los parámetros de calidad fijados por el Real Decreto.

2.3 TECNOLOGÍAS CONVENCIONALES DE DESINFECCIÓN DE AGUAS.

La desinfección consiste en la destrucción selectiva de los organismos que causan enfermedades. En el campo de las aguas residuales, las tres categorías de organismos entéricos de origen humano de mayores consecuencias en la producción de enfermedades son las bacterias, los virus y los quistes amebianos.

Una clasificación genérica de los métodos disponibles para llevar a cabo la desinfección se describe a continuación (Metcalf y Eddy):

- Medios mecánicos. En la tabla 2 se indican algunos rendimientos de eliminación típicos para diferentes procesos de tratamiento, los cuatro primeros son considerados procesos físicos. Las eliminaciones conseguidas se obtienen como subproducto de la función primaria del proceso.

Tabla 2: Eliminación de bacterias mediante diversos procesos de tratamiento.

| Procesos | Porcentaje de eliminación |
|-------------------------|---------------------------|
| Tamices de malla gruesa | 0-5 |
| Tamices de malla fina | 10-20 |
| Desarenadores | 10-25 |
| Sedimentación primaria | 25-75 |
| Sedimentación química | 40-80 |
| Filtros percoladores | 90-95 |
| Fangos activados | 90-98 |

- Agentes físicos. Los principales desinfectantes físicos son la radiación y el calor.
- Agentes químicos. Incluyen el cloro y derivados, el ozono y el agua oxigenada entre otros.

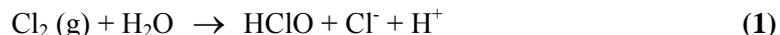
La mayoría de los agentes desinfectantes son especies fuertemente oxidantes o generan especies oxidantes como productos intermedios que reaccionan con compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en el agua. Estos compuestos provocan la inactivación de los microorganismos por medio de reacciones químicas con los componentes celulares o con la estructura molecular.

A continuación, se describirá brevemente algunos de los métodos con mayor implantación comercial para llevar a cabo la desinfección de aguas.

2.3.1 CLORACIÓN.

El cloro es el reactivo más utilizado para la desinfección del agua. Posee un poder oxidante remanente muy elevado que favorece la destrucción de la materia orgánica y elimina casi todos los patógenos microbianos. Se puede utilizar como cloro gas o en sus formas derivadas (hipoclorito de sodio en estado líquido, hipoclorito de calcio en estado sólido, cloroaminas y dióxido de cloro).

Cuando el cloro es introducido en el agua, bien sea en estado gas o en forma de hipoclorito, se requiere de un tiempo de contacto para asegurar la desinfección y controlar además el pH del agua. Las reacciones químicas que tienen lugar se muestran a continuación:



Utilizar este desinfectante nos asegura en buena medida la inactivación de una gran cantidad de patógenos encontrados en el agua (virus, bacterias y protozoos). Además, su efecto residual se puede medir y controlar fácilmente. Otra de las ventajas destacadas es su bajo coste.

Sin embargo, la utilización de este desinfectante también lleva asociado una serie de inconvenientes puesto que el cloro gaseoso requiere un tratamiento y medidas de seguridad especiales. Además, trabajar con altas dosis de cloro puede causar problemas de sabor y olor. Por último, y sin duda la limitación más importante, es la generación de subproductos halogenados. La utilización de cloro genera reacciones secundarias con la materia orgánica presente en el agua formando DBP's (*Disinfection By-Products*) y cloroaminas de carácter tóxico, carcinógeno y mutagénico, que consumen el cloro residual contribuyendo a un consumo de cloro adicional (EPA, 1999).

2.3.2 OZONIZACIÓN.

El ozono es un potente oxidante capaz de lograr una mejor desinfección en menores tiempos de contacto y con menor concentración que los desinfectantes más débiles, tales como el cloro, el

dióxido de cloro, y la cloramina. Es más efectivo en la inactivación de patógenos, incluyendo bacterias, protozoos y virus (Guimarães y col., 2004).

La investigación en química básica ha demostrado que el ozono se descompone espontáneamente durante el tratamiento de las aguas por un complejo mecanismo que involucra la formación de radicales libres hidroxilos, de manera que el ozono puede actuar por dos mecanismos distintos:

- Oxidación directa de los compuestos por el ozono molecular.
- Oxidación de compuestos por los radicales hidroxilos libres producidos durante la descomposición del ozono molecular.

Las reacciones implicadas en el proceso son:



El ozono no forma DBP's clorados cuando participa en reacciones de oxidación-reducción con la materia orgánica presente en el agua, pero sí una serie de subproductos orgánicos e inorgánicos (aldehídos y ácidos orgánicos principalmente). Sin embargo, si el ión bromuro está presente en el agua sin tratar se pueden formar DBP's bromados, siendo estos compuestos mucho más dañinos para la salud que los anteriores. El ozono puede ser usado también para aumentar la biodegradabilidad de los compuestos orgánicos responsables del olor y sabor, así como para reducir los niveles de los precursores de los DBP originados en la cloración (EPA, 1999).

Debido a la inestabilidad de la molécula de ozono, el gas debe ser generado in-situ y ser utilizado de inmediato. Los voltajes elevados que se manejan en los equipos los hacen técnicamente complejos en su mantenimiento y operación, y caros en su costo de operación. Adicionalmente, tiene la desventaja de que el ozono no mantiene un poder desinfectante residual en el agua una vez terminada la aplicación, por tanto, no puede ser utilizado como desinfectante primario (Leal, 2005).

En cualquier caso, la aplicación del ozono o su combinación con otros oxidantes se ha mostrado exitosa en el tratamiento de efluentes de plantas de aguas residuales con vista a su reutilización (Rosal y col., 2009).

2.3.3 RADIACIÓN ULTRAVIOLETA.

A diferencia de la mayoría de los desinfectantes, la radiación ultravioleta (UV) no inactiva los microorganismos mediante reacciones químicas de oxidación sino que la inactivación se produce debido a la absorción de la luz por parte de los organismos, desencadenándose una serie de reacciones fotoquímicas que alteran los componentes moleculares esenciales que intervienen en las funciones

celulares. Los rayos UV son capaces de penetrar en el interior de los microorganismos puesto que la pared celular es transparente a la radiación. Una vez en el interior, tienen lugar reacciones con los ácidos nucleicos y otros componentes vitales que conllevan al daño o muerte de la célula expuesta (EPA, 1999).

La luz ultravioleta destruye virus y bacterias, sin embargo, como en el caso del ozono, es necesario del uso posterior de cloro, para prevenir el recrecimiento de bacterias. La luz ultravioleta provee un método de operación y mantenimiento sencillo, es útil con tiempos cortos de contacto y no genera residuos tóxicos o subproductos.

Entre sus principales limitaciones se encuentran su incapacidad de inactivar protozoos, y su ineficiencia para tratar aguas turbias con sólidos suspendidos, color o materia orgánica soluble. En estos casos la radiación será absorbida por estas sustancias y la desinfección se verá seriamente limitada. La efectividad de la radiación ultravioleta con vistas a desinfectar agua depende de la dosis absorbida por los organismos, en función de la intensidad de la lámpara utilizada y el tiempo de exposición. Si la dosis no es suficiente, el material genético puede verse dañado pero no destruido, lo que permitirá el recrecimiento bacteriano una vez que cese el tratamiento (Leal, 2005).

2.4 TECNOLOGÍAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN.

La creciente demanda de la sociedad para la descontaminación de aguas procedentes de diversos orígenes, materializada en regulaciones cada vez más estrictas, ha impulsado en la última década al desarrollo de nuevas tecnologías de tratamiento del agua.

Los procesos avanzados de oxidación son especialmente útiles como pretratamiento antes de un proceso biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para efectuar un refinado de las aguas (Blanco y col., 2004b). Se basan en procesos fisicoquímicos capaces de eliminar contaminantes por oxidación, ya que generan especies transitorias con elevado poder oxidante, fundamentalmente el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$). Este radical se genera por medios fotoquímicos o por otras formas de energía y posee una alta eficacia en la oxidación de materia orgánica (Doménech y col., 2004; Litter, 2005). Las ventajas que presentan estas tecnologías sobre las convencionales (Litter, 2005) pueden resumirse en los siguientes puntos:

- Transforman químicamente al contaminante consiguiendo la mineralización completa del mismo en la mayoría de los casos.
- Normalmente no generan lodos que requieran un tratamiento posterior.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios en los métodos biológicos.
- Sirven para tratar concentraciones de contaminantes del orden de ppb.
- No se forman subproductos de reacción, o si se forman, en muy baja concentración.
- Generalmente mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.

- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados en pretratamientos alternativos, como la desinfección.

Entre las Técnicas de Oxidación Avanzadas, una de las que está cobrando mayor importancia es la fotocatalisis heterogénea usando TiO_2 como catalizador. Por un lado, no es una técnica selectiva y permite tratar mezclas complejas de contaminantes. Por otro, permite utilizar fuentes de radiación menos energéticas como puede ser la luz solar (Blanco y col., 2004a), sin olvidar que las condiciones de operación en las que se lleva a cabo dicha técnica son favorables puesto que se requiere trabajar tanto a presión como a temperatura ambiente y a pH natural, sin la necesidad de aportar reactivos adicionales aparte del aire.

2.5 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.

2.5.1 FUNDAMENTOS

La fotocatalisis heterogénea al igual que la catálisis heterogénea clásica pueden llevarse a cabo en fase líquida o gaseosa, y en ambos casos el proceso consta de las siguientes etapas:

- 1) Transferencia de los reactivos de la fase fluida a la superficie del catalizador.
- 2) Adsorción de al menos uno de los reactivos.
- 3) Reacción en la fase adsorbida bajo irradiación.
- 4) Desorción de los productos.
- 5) Transferencia de los productos a la fase fluida.

La única diferencia entre los procesos radica en la forma en la que se produce la activación del catalizador, sustituyéndose la activación térmica por la activación por medio de fotones (Hermann, 1999).

La fotocatalisis heterogénea se basa en la excitación de un sólido fotocatalizador (normalmente semiconductor de banda ancha, SC), mediante la absorción de energía radiante (visible o UV), lo que origina unas reacciones simultáneas de oxidación y reducción en diferentes zonas de la región interfacial existente entre las dos fases.

La etapa inicial del proceso consiste en la generación de pares electrón-hueco en las partículas de semiconductor. Cuando un fotón con una energía $h\nu$ que iguala o supera la energía del salto de banda del semiconductor, E_g , incide sobre éste, se promueve un electrón, e^- , de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), con la simultánea generación de un defecto de carga (hueco, h^+) en la banda de valencia.

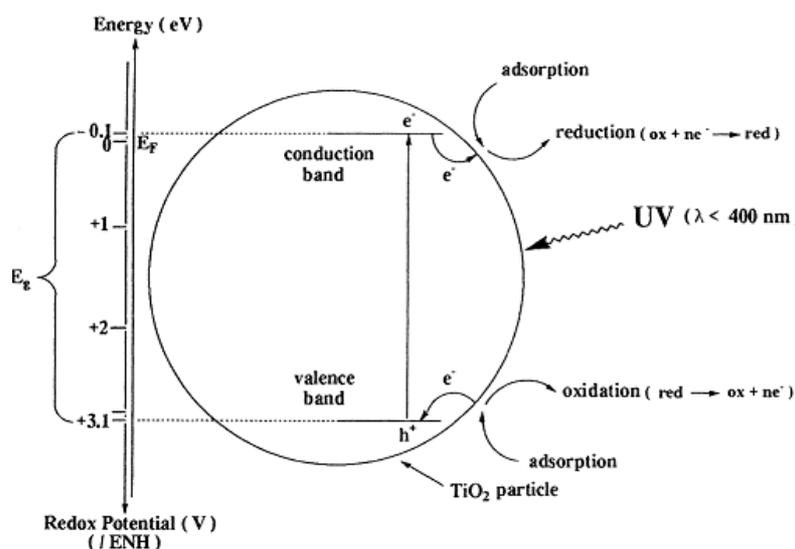


Figura 1: Esquema del proceso fotocatalítico sobre una partícula de TiO_2 (Hermann, 1999).

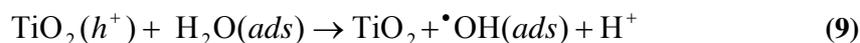
Estas especies fotogeneradas (e^- y h^+) deben migrar hacia la superficie y reaccionar con las especies adsorbidas allí. Sin embargo, también pueden recombinarse rápidamente entre sí liberando el exceso de energía en forma de calor, lo cual puede suceder tanto en la superficie como en el seno de la partícula, reduciéndose la actividad fotocatalítica.

La eficiencia del proceso se encuentra regida por la minimización de la recombinación electrón-hueco, así como por la potenciación de la transferencia electrónica en la interfase semiconductor-electrolito para capturar los electrones y/o huecos generados. Para satisfacer esta demanda, se introducen reactivos aceptores de electrones o de huecos que generan reacciones de oxidación y reducción. Las especiesceptoras (A) serán aquellas que presenten un déficit de electrones y las que se reduzcan por la captación de los electrones de la banda de conducción. Por otro lado, las especies donantes (D), con un exceso de electrones, se oxidan cediendo electrones a la banda de valencia.

En fotocatalísis heterogénea se han utilizado muchos catalizadores, entre los que destacan los siguientes óxidos y sulfuros: TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Sb_2O_4 , CdS , ZnS , etc. Se observa en general que la mejor actividad fotocatalítica, con máximos rendimientos, se obtiene siempre con dióxido de titanio cuya forma alotrópica más activa es la anatasa (Hermann, 1999), siendo el material P25 de la compañía Degussa, el fotocatalizador de dióxido de titanio más común en aplicaciones ambientales por su alta actividad fotocatalítica (Blanco y col., 2004).

Cuando el TiO_2 se encuentra en suspensión en una disolución acuosa y es irradiado con luz UVA, se producen reacciones de oxidación a partir del agua, generando radicales hidroxilo (ecuación 9), y reacciones de reducción a partir del oxígeno molecular (ecuaciones 10–15) formando otras especies oxigenadas reactivas, como iones superóxido (ecuación 11) y su forma protonada (ecuación

12), que pueden conducir a la formación de peróxido de hidrógeno (ecuación 13), y éste también, a la formación de más radicales hidroxilos (ecuación 14 y 15) (Rincón y Pulgarín, 2004).



Aunque la utilización de suspensiones de TiO_2 proporcionan elevado rendimiento, puesto que se dispone de mayor área superficial para la reacción, son sencillas de preparar y no requieren medidas especiales para su mantenimiento, presentan una desventaja importante puesto que es necesario la incorporación de una etapa de separación y recuperación del catalizador en el proceso de descontaminación, aumentando el tiempo, la complejidad y el coste del tratamiento (Candal y col., 2004a).

La etapa de separación puede eliminarse utilizando TiO_2 inmovilizado sobre un soporte sólido. El problema que se presenta ahora es la reducción de la efectividad del proceso debido a la disminución del área superficial expuesta a la luz y a las limitaciones en la transferencia de materia (Blanco y col., 2004b). El área interfacial es proporcional al espesor del catalizador cuando la capa es porosa, lo que lleva a que la oxidación catalítica se favorecería con el aumento del espesor de la capa. Sin embargo, la resistencia interna a la transferencia de masa para los contaminantes y las especies fotogeneradas (pares $e^- h^+$), también se incrementa con el espesor, lo que aumenta la posibilidad de recombinación del par y reduce la eficiencia (Dingwang y Ajay, 1999). Por último, ha de considerarse la configuración del soporte. Uno de los más utilizados es el vidrio puesto que asegura la adherencia del catalizador, evitar su pérdida de actividad, es transparente a la luz del UV cercano y su coste es bajo. Con vistas a aplicaciones prácticas y más próximo a sistemas reales, se están investigando otro tipo de soportes como son anillos de vidrio o fibra de vidrio donde se aprovecha mejor la luz pero presenta efectos de envenenamiento del catalizador por acumulación de subproductos de oxidación (Candal y col., 2004b).

2.5.2. PRINCIPALES VARIABLES DEL PROCESO.

Existen varios parámetros que influyen cualitativa y cuantitativamente en el proceso de óxido-reducción fotocatalítico. Algunos de los más importantes se describen a continuación:

2.5.2.1. MASA DE CATALIZADOR.

Independientemente del reactor utilizado, la velocidad inicial de reacción es directamente proporcional a la masa m de catalizador, hasta alcanzar cierto valor de m donde la velocidad de reacción se estabiliza y es independiente de la cantidad de catalizador. Este límite es función de la geometría y de las condiciones de operación del motorreactor. El valor óptimo será aquel que asegure una iluminación total de todas las partículas y una absorción eficiente de los fotones (Hermann, 1999).

2.5.2.2. DISEÑO DEL REACTOR.

La geometría, el tipo de flujo y la distribución de la luz en el interior deben ser las adecuadas para conseguir que el mayor número de fotones lleguen al sistema y sean aprovechados eficazmente (Cassano y col., 2004).

2.5.2.3. TEMPERATURA.

La variación de la temperatura no afecta significativamente a la velocidad de las reacciones fotocatalíticas, siendo el rango óptimo de trabajo entre los 20 y 80°C (Blanco y col., 2004a).

2.5.2.4. PH.

Normalmente, el proceso de fotocatalisis es más eficiente en medio ácido ($3 \leq \text{pH} \leq 5$). El pH afecta a las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador (Blanco y col., 2004a). El TiO_2 presenta en su superficie grupos titanol (TiOH) que le proporcionan un carácter anfótero, por ello, debe trabajarse a un pH diferente al punto isoeléctrico, 6,5 para el TiO_2 Degussa P25 (Rincón y Pulgarín, 2004). De modo que cuando nos encontramos a pH ácido (por debajo del valor del punto isoeléctrico) la superficie del catalizador se encuentra cargada positivamente por lo que la reacción se verá muy favorecida si en la disolución se tienen aniones. Sin embargo, a pH básico (por encima del punto isoeléctrico) la superficie del catalizador se encuentra cargada negativamente por lo que la reacción estará favorecida si las especies en disolución acuosa son cationes.

2.5.2.5. CONCENTRACIÓN INICIAL DEL CONTAMINANTE.

En general, la cinética sigue un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood que confirma el carácter catalítico heterogéneo del sistema:

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{inicial} = -\frac{k \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (16)$$

Esta ecuación considera un mecanismo de reacción en el que participan un pre-equilibrio de adsorción y una reacción superficial lenta. Esta ecuación es una función implícita de la concentración y representa una transición gradual desde un comportamiento de primer orden a otro de orden cero al aumentar la concentración C . Los factores discutidos anteriormente (pH, temperatura, el catalizador, etc.) influyen sobre los valores de k y K , las constantes cinética y de adsorción respectivamente.

La reacción puede hacerse más compleja debido a la existencia de compuestos intermedios que ralentizan la desaparición del reactivo. La ley cinética tiene en cuenta este hecho modificando el denominador que corresponde a la suma compuestos intermedios que aparecen en el proceso (Blanco y col., 2004a).

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = -\frac{k \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C + \sum K_i \cdot C_i} \quad (17)$$

2.5.2.6. LONGITUD DE ONDA.

Las variaciones de la velocidad de reacción como función de la longitud de onda siguen el espectro de absorción del catalizador, con un umbral correspondiente a la energía del *bandgap*, E_g . Para el TiO_2 con $E_g = 3,02$ eV, es necesario una longitud de onda inferior a 400 nm, es decir, longitudes de onda del UV cercano (UV-A) (Hermann, 1999).

2.5.2.7. INTENSIDAD DE LA RADIACIÓN.

La influencia de la intensidad de la radiación incidente sobre la velocidad de la reacción se muestra en la figura 2, donde se pueden diferenciar claramente 3 zonas. La primera de ellas corresponde a una baja intensidad de iluminación observándose una relación lineal entre ambas variables. Esto es debido a que en esta primera zona está favorecida la transferencia de carga, es decir, los pares electrón-hueco generados por los fotones incidentes son aprovechados para llevar a cabo las reacciones de oxidación-reducción que se producen en el proceso fotocatalítico. A medida que aumenta la intensidad de radiación las reacciones de recombinación comienzan a tomar importancia, ya que se trata de un proceso de segundo orden respecto de la concentración de cargas. Esto limita el aprovechamiento de los fotones disponibles transformando la dependencia de la velocidad de reacción en un orden 0.5. Finalmente, la velocidad de reacción tiende a una asíntota para intensidades de radiación suficientemente elevadas, ya que por mucho que se aumente la cantidad de fotones disponibles su aprovechamiento está limitado por la concentración de catalizador existente..

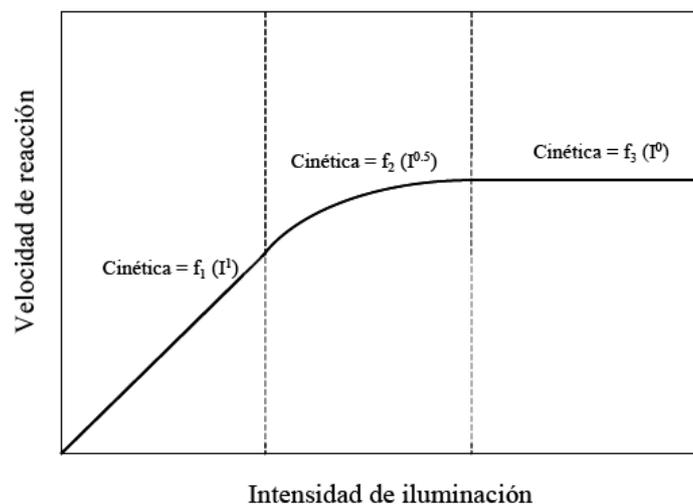


Figura 2: Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación (Blanco y col., 2004a).

2.5.2.8. ADITIVOS.

Determinadas sustancias pueden inhibir o acelerar la velocidad de reacción. La inhibición se relaciona con la adsorción de iones inorgánicos sobre el catalizador, que compiten con la adsorción del contaminante, especialmente cuando favorezcan la recombinación de pares electrón-hueco.

2.6 TRATAMIENTOS FOTOCATALÍTICOS DE AGUAS.

Como ya se ha mencionado anteriormente, la fotocatalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes. Por otro lado, la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medioambiental; el proceso, constituye un claro ejemplo de tecnología sostenible (Blanco y col., 2004a).

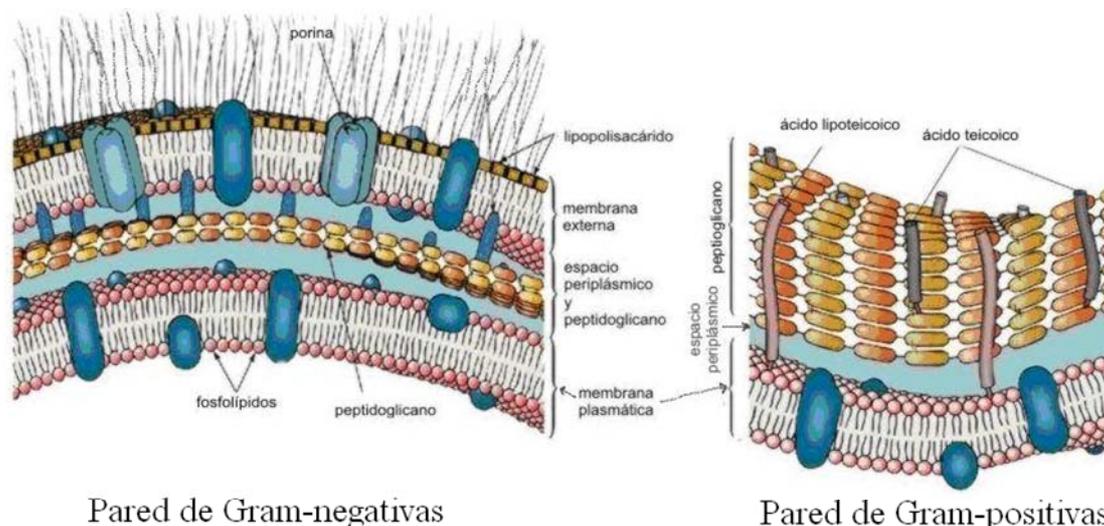
Dentro del campo del tratamiento de aguas, los procesos fotocatalíticos se han aplicado tanto a desinfección como a la oxidación de compuestos químicos.

2.6.1 DESINFECCIÓN.

La mayor parte de los estudios de desinfección se han realizado utilizando bacterias, las cuales pueden clasificarse en función de la tinción de Gram en Gram-negativas y Gram-positivas.

Como se observa en la figura 3, existen diferencias en la estructura de la pared celular de ambas bacterias. La pared celular de las bacterias Gram-positivas está formada por varias capas de peptidoglicano que conforman una estructura gruesa y rígida, al contrario que la pared celular de las Gram-negativas que contiene una capa delgada de peptidoglicano. Además, la pared celular de las bacterias Gram-positivas contiene ácidos teicoicos, polímeros constituidos principalmente alcoholes y

fosfatos, éste último le confiere a la pared carga negativa. Estos ácidos contribuyen al desarrollo celular al prevenir la ruptura de la pared celular y el riesgo de lisis.



Pared de Gram-negativas

Pared de Gram-positivas

Figura 3: Diferencias en la pared celular entre Gram-positiva y Gram-negativa.

En la mayoría de estudios se utiliza la bacteria *Escherichia coli*, microorganismo indicador de contaminación fecal. Es una bacteria Gram-negativa, con un tamaño del orden de micras. Su pared celular está formada por una membrana externa, una capa de peptidoglicano, el espacio periplásmico y una membrana plasmática (Guillard y col., 2007). La superficie externa de la bacteria está cargada negativamente, por esta razón, las reacciones de inactivación bacteriana están favorecidas a valores de pH inferiores al punto isoelectrico puesto que valores superiores de pH modificaría la carga superficial del TiO_2 transformándola en negativa y desfavoreciendo por tanto, el acercamiento entre el microorganismo y el catalizador (Gumy y col., 2006a).

Como ya se ha expuesto anteriormente, el proceso fotocatalítico consta de distintas reacciones químicas que generan especies reactivas (radical hidroxilo, peróxido de hidrógeno, superóxido, electrón de la banda de conducción y hueco de la banda de valencia) que pueden provocar daños mortales sobre diversos microorganismos. En la figura 4 se esquematiza el proceso de fotocatalisis sobre microorganismos.

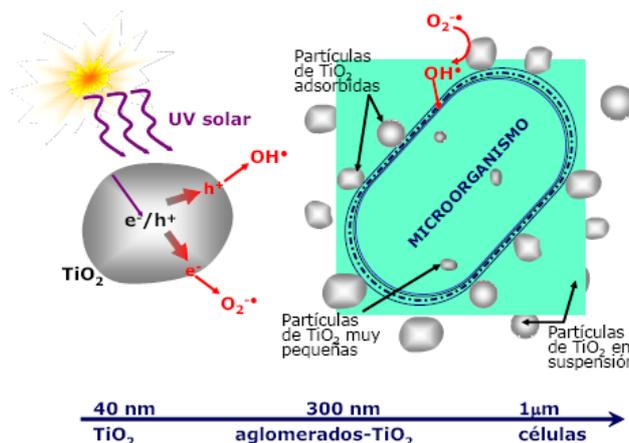


Figura 4: Diagrama de proceso de fotocatalisis con microorganismos (Fernández, 2004).

Los mecanismos de inactivación celular no se conocen demasiado. Lo más aceptado es que la membrana externa es el primer sitio de ataque de los radicales $\text{OH}\cdot$, dando lugar a una oxidación de los lípidos insaturados de la misma. Este ataque conduce a la destrucción de la membrana externa, pérdida de permeabilidad y ataque a componentes internos citoplasmáticos como la coenzima A, clave en la respiración, o el ADN y ARN, contribuyendo a la muerte celular (Fernández, 2004).

2.6.2 DEGRADACIÓN COMPUESTOS ORGÁNICOS.

En los últimos años, ha aumentado el interés por los procesos fotocatalíticos destinados a los tratamientos de efluentes industriales. Muchas industrias generan corrientes residuales con una alta carga de contaminación orgánica y de compuestos tóxicos.

En los procesos fotocatalíticos, las moléculas orgánicas que se van a degradar deben estar adsorbidas en la superficie del TiO_2 . Estas moléculas son oxidadas por las especies oxidantes generadas en la superficie del catalizador (radicales hidroxilo e iones superóxido) o por oxidación directa en el hueco fotogenerado en la banda de valencia. Estas reacciones de oxidación generan una serie de compuestos intermedios que participarán en otras reacciones de óxido-reducción hasta que se complete la mineralización del contaminante. Los productos finales generados suelen ser CO_2 , H_2O , NO_3^- y SO_4^{2-} (Gnaser y col., 2005).

La eficiencia del proceso de degradación puede verse influida por la presencia de otros compuestos (orgánicos e inorgánicos) o intermedios de reacción que compitan con el contaminante por los sitios activos.

Uno de los compuestos que se ha propuesto como estándar para evaluar la actividad fotocatalítica es el azul de metileno (AM) (Tschirch y col., 2008). Se trata de un compuesto aromático, heterocíclico y catiónico cuya fórmula molecular es $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ (Lachheb y col., 2002) y presenta un tamaño del orden de nanómetros (Lei y col., 2006). El hecho de que sea un compuesto catiónico implica que las reacciones de degradación sean más eficientes a pH básico, ya que en estas

condiciones el catalizador está cargado negativamente y el proceso de atracción se ve favorecido. Entre sus características destaca su alto poder contaminante.

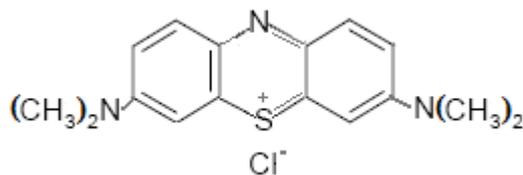


Figura 5: Estructura química del azul de metileno (Lachheb y col., 2002).

La aplicación comercial de los procesos fotocatalíticos está aún en desarrollo, especialmente en el ámbito de los procesos de desinfección, debido a los numerosos factores que todavía se encuentran en fase de estudio. Algunos de estos factores son las diferencias existentes entre las reacciones de inactivación de microorganismos y las de oxidación de compuestos químicos, la influencia de la estructura biológica de los microorganismos, el efecto de la composición química del agua, la dependencia del proceso respecto de la intensidad de la radiación incidente y el desarrollo de sistemas catalíticos inmovilizados que permitan aplicar esta tecnología en un proceso en continuo.

3. OBJETIVOS.

En base a lo expuesto en la introducción, los objetivos planteados en este trabajo de investigación son los siguientes:

- Determinar las diferencias y similitudes entre los procesos de desinfección fotocatalíticos y de oxidación de contaminantes químicos.
- Estudiar la influencia del flujo fotónico sobre ambos procesos fotocatalíticos.
- Determinar si la estructura de la bacteria a eliminar es significativa en la eficacia del proceso de desinfección fotocatalítico.
- Evaluar la eficacia de los procesos fotocatalíticos cuando se trabaja con efluentes de depuradoras, realizando una comparación con los resultados obtenidos en agua pura.
- Comparar la actividad fotocatalítica del catalizador en suspensión con catalizadores inmovilizados sobre distintos soportes.

4. METODOLOGÍA.

El reactor utilizado consta de dos cilindros de vidrio concéntricos por cuyo espacio anular circula el fluido. La radiación procede de la lámpara UV colocada en el eje central de ambos cilindros. Esta configuración asegura el aprovechamiento óptimo de la radiación.

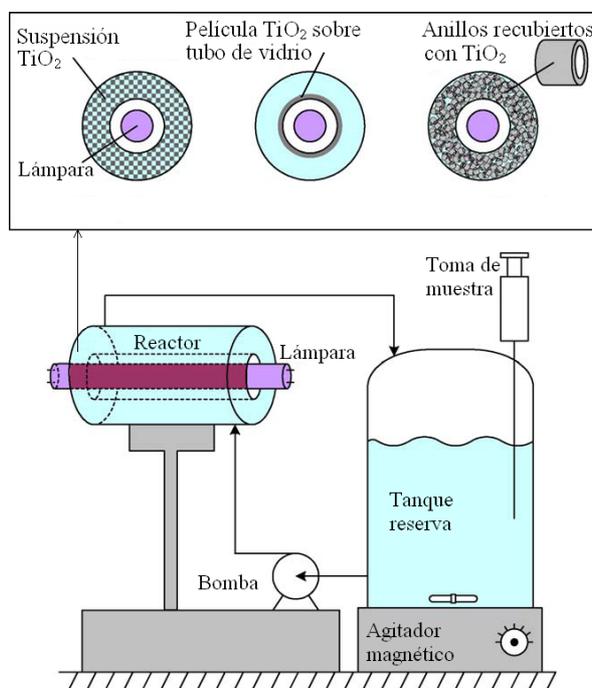


Figura 6: Representación esquemática de la instalación experimental (R. van Grieken y col., 2009).

Los elementos más importantes del sistema de reacción se describen a continuación:

- Depósito: recipiente de vidrio con 2 L de capacidad.
- Fotorreactor: sistema constituido por dos cilindros concéntricos de vidrio, uno externo y otro interno, con diámetros de 2,6 y 5,1 cm respectivamente.
- Sistema de iluminación: Se trata de una lámpara fluorescente de luz negra (Philips TL 6W) con diseño tubular. Emite radiación UVA con un espectro de emisión en un intervalo de entre 340 y 400nm (datos suministrados por la compañía Philips).
- Filtros: soporte polimérico con recubrimiento controlado de negro. Se utilizan 4 tipos de filtros en el estudio en función del % de recubrimiento (10%, 25%, 40% y 50%).
- Sistema de agitación: agitador magnético que asegura la homogenización de la suspensión y la difusión del oxígeno necesario para llevar a cabo los experimentos.
- Sistema de bombeo: Permite la recirculación de la suspensión del depósito hacia el reactor anular, para que ésta pueda ser expuesta a la radiación. El caudal de 5 L/min evita cualquier posible sedimentación del catalizador, y asegura un contacto eficiente entre el catalizador y el contaminante.

- *Catalizador*: Como catalizador se usó TiO₂ P25 proporcionado por la compañía *Degussa*. Dicho catalizador se utilizó tanto en suspensión como inmovilizado sobre tubos de vidrio y/o anillos *Raschig*. Para preparar el catalizador inmovilizado se siguió un procedimiento de recubrimiento por inmersión. Este proceso consiste en preparar una suspensión ácida del catalizador y someter los soportes a ciclos de inmersión, secado y calcinación hasta obtener el espesor buscado.

4.2. REACCIONES FOTOCATALÍTICAS DE DESINFECCIÓN.

4.2.1. ESTERILIZACIÓN DEL MATERIAL.

Para esterilizar el material se utilizaron 2 autoclaves, manual para recipientes líquidos con medios de cultivo y residuos sólidos en bolsas de seguridad, y programable para el material sólido y el agua desionizada. El trabajo experimental se realizó en una cabina de seguridad biológica modelo BIO-II-A, que mantiene una atmósfera de trabajo estéril. Para evitar entrada de contaminación exterior, las manos protegidas con guantes de laboratorio se rociaban con etanol al 70% de pureza antes de introducirlas en la campana.

4.2.2. MATERIAL BIOLÓGICO Y MEDIOS DE CULTIVO.

Se han estudiado dos microorganismos diferentes:

- La cepa bacteriana *Escherichia coli* CECT 4624, facilitada por la Colección Española de Cultivos Tipo, equivalente a ATCC 23631, derivada de la cepa K-12 liofilizada. Para su crecimiento se utilizó el medio de cultivo Luria según Miller cuya preparación aparece descrita a continuación:
 - Medio de cultivo líquido (L.Broth): se disuelven 5 g del mismo en 200 mL de agua destilada y se introducía en el autoclave manual.
 - Medio de cultivo sólido (L.Agar): se suspenden 40 g del mismo en 1 L de agua destilada y se introducía en el autoclave manual. A continuación, se vertía sobre placas Petri que se cerraban tras la solidificación del medio para evitar su contaminación.
- La cepa bacteriana *Enterococcus faecalis* CECT 5143, facilitada por la Colección Española de Cultivos Tipo, equivalente a ATCC 11700. Para el crecimiento apropiado de este microorganismo se utilizó el medio de cultivo Tryptic Soy (T.S) cuya preparación aparece descrita a continuación:
 - Medio de cultivo líquido (T.S.Broth): se disuelven 6 g del mismo en 200 mL de agua destilada y se introducía en el autoclave manual.

- Medio de cultivo sólido (T.S.Agar): se suspenden 40 g del mismo en 1 L de agua destilada y se introducía en el autoclave manual. A continuación, se vertía sobre placas Petri que se cerraban tras la solidificación del medio

Para preparar el cultivo madre utilizado durante toda la investigación, se prepara una suspensión bacteriana a partir de la cepa rehidratada. Se introducen en un matraz de 100 mL de capacidad 20 mL de medio de cultivo líquido *Luria Broth* (L.B) para el caso de *Escherichia coli*, o *Tryptic Soy Broth* (T.S.B) si es *Enterococcus faecalis* y se le añaden 100 µL de la disolución bacteriana característica en cada caso. A continuación, se cultiva en una estufa a 37 °C durante 24 h manteniendo la agitación constante mediante un agitador orbital.

4.2.3. AGUAS UTILIZADAS.

Puesto que uno de los objetivos a estudiar en este proyecto es la influencia de la composición del agua en la desinfección y oxidación de contaminantes orgánicos, se van a utilizar dos tipos de agua durante los experimentos:

- Agua desionizada con un valor de conductividad 18,2 MΩ·cm. Los experimentos realizados con este tipo de agua simulan condiciones ideales.
- Efluente de depuradora de aguas residuales está basado en el estándar de la OCDE cuya composición se recoge en la tabla 3. Como el efluente que se va a utilizar simula la salida de la EDAR, se diluye hasta un valor de carbono orgánico total de 15mg/L.

Tabla 3: Composición de un efluente de depuradoras, basada en el estándar de la OCDE (*Test-Aerobic Sewage Treatment 303A, 1999*) para el estudio de sistemas de tratamiento de aguas por lodos activados.

| Sustancia | Concentración (mg/L) |
|----------------------------------------------------|----------------------|
| Peptona | 160 |
| Extracto de carne | 110 |
| Urea | 30 |
| K ₂ HPO ₄ | 28 |
| NaCl | 7 |
| CaCl ₂ ·2H ₂ O | 4 |
| Mg ₂ SO ₄ ·7H ₂ O | 2 |

4.2.4. PROCEDIMIENTO DE REACCIÓN.

Para llevar a cabo las reacciones de desinfección bacteriana son necesarios tres días, en los cuales se realizan una serie de operaciones que se describen a continuación:

▪ **Día 1: Preparación del cultivo bacteriano**

Se introducen 20 mL de medio de cultivo líquido en un Erlenmeyer de 100 mL. A continuación, se añaden 100 μ L de su cultivo madre correspondiente y se tapa el matraz con una lámina de Parafilm para evitar su contaminación a la vez que se favorece las condiciones adecuadas de oxígeno, y se incuba en una estufa a 37 °C durante 24 h con agitación constante.

▪ **Día 2: Reacción fotocatalítica.**

Los pasos que hay que seguir para llevar a cabo la reacción son los siguientes:

- *Medida de la densidad óptica:* mediante una correlación establecida entre el número de bacterias viables y la absorbancia del cultivo, se comprueba que éste ha crecido correctamente, para ello, se mide la absorbancia a 600 nm.
- *Centrifugación:* se pipetea 5 mL del medio de cultivo a un tubo de centrifuga. El proceso de centrifugación tiene lugar a 3500 r.p.m durante 20 minutos. Transcurrido este tiempo se separa la fase sobrenadante por decantación y se resuspenden las bacterias en 5 mL de agua desionizada autoclavada.
- *Dilución:* el tubo de centrifuga se agita y se pipetea 1 mL de su contenido sobre un matraz aforado de 1 L que contiene agua desionizada o el efluente de la depuradora en función de la reacción que se vaya a llevar a cabo. De esta forma, se obtiene una concentración bacteriana de partida 10^6 UFC (Unidades Formadoras de Colonias)/mL.
- *Montaje del reactor:* en función del catalizador empleado en cada reacción, se procede de formas diferentes:
 - Catalizador en suspensión: se pesa 0,1 g de TiO_2 en una balanza analítica y se introduce en el depósito. Por otro lado, se ensamblan los cilindros de vidrio.
 - Catalizador soportado en tubos de vidrio: el TiO_2 se encuentra inmovilizado en la cara externa del tubo interno de vidrio, por ello, se ensamblan los cilindros procurando que se no se produzca pérdida de catalizador.
 - Catalizador soportado en anillos Raschig: el catalizador se encuentra en la superficie de los anillos, de modo que hay que procurar distribuir éstos uniformemente entre el espacio anular de los tubos de vidrio.
- *Colocación del filtro:* los filtros se diferencian en el grado de opacidad. Se colocan en la cara interna del tubo interno del reactor con la parte rugosa hacia el vidrio.

- *Reacción fotocatalítica de desinfección*, se lleva a cabo a través de una serie de pasos cuyo esquema aparece recogido en la figura 7:
 - Se añade la suspensión bacteriana de concentración 10^6 UFC/mL al depósito del reactor y se cubre el sistema con mantas negras para evitar la entrada incontrolada de radiación del laboratorio.
 - Se activa el sistema de bombeo que recircula la suspensión a través del sistema y se enciende el agitador magnético durante los 15 minutos previos al inicio de la reacción para que se produzca la homogenización de la mezcla y la climatización de las bacterias.
 - Durante este tiempo, se enciende la lámpara para que se caliente y proporcione un flujo de fotones constante, lo cual se comprueba con ayuda de un radiómetro.
 - Transcurrido ese tiempo, se procede a la primera toma de muestra de la reacción que marca la concentración inicial de bacterias en nuestro sistema. A continuación, se coloca la lámpara UV en el espacio central del reactor y se inicia la reacción. Se toman muestras manuales en intervalos de tiempo previamente establecidos mediante una jeringa cuyo contenido se deposita en un tubo Eppendorf. Entre muestra y muestra la jeringa se enjuaga con etanol al 70% y agua desionizada.
- *Diluciones seriadas*: Las muestras recogidas se colocan en un tubo Eppendorf y se las identifica como d_0 . A continuación, se toman 100 μ L de dicha muestra y se transfieren a otro tubo Eppendorf sobre el que se habían añadido anteriormente 900 μ L de agua desionizada, previamente esterilizada. De esta forma, se diluye la muestra un orden de magnitud hasta alcanzar una concentración máxima de 10^5 UFC/mL. El proceso se repite dos veces más alcanzando en el primer paso una concentración máxima de 10^4 UFC/mL y en el último paso se llega a una concentración máxima final de 10^3 UFC/mL. Las muestras se identifican como d_1 , d_2 y d_3 respectivamente.
- *Siembra de las muestras*: Para la siembra de las muestras se utilizan placas Petri con el medio de cultivo sólido correspondiente para cada bacteria. Se toman los tubos Eppendorf y se agitan vigorosamente para conseguir la homogenización de las muestras. A continuación, con ayuda de una micropipeta electrónica se toman 80 μ L de la muestra que se repartirán sobre las placas en forma de 8 gotas de 10 μ L cada una. De esta forma, se reduce la cantidad de bacterias lo suficiente para realizar de forma visual el conteo bacteriano. Puesto que el progreso de la inactivación no es conocido, se siembran para un mismo tiempo varias muestras con diferente concentración máxima inicial con el fin de asegurar el conteo en alguna de las

diluciones. En los tiempos en que la inactivación bacteriana es elevada y la cantidad de bacterias presentes mínima para poder detectar la presencia de alguna UFC, se siembran gotas de las muestras recogidas directamente del reactor de 100 μL o incluso de 1 mL, estas muestras son identificadas como d_1 y d_2 respectivamente.

- Una vez que las placas se han secado, se tapan y se introducen en la estufa a 37 °C para su incubación durante 24 horas.

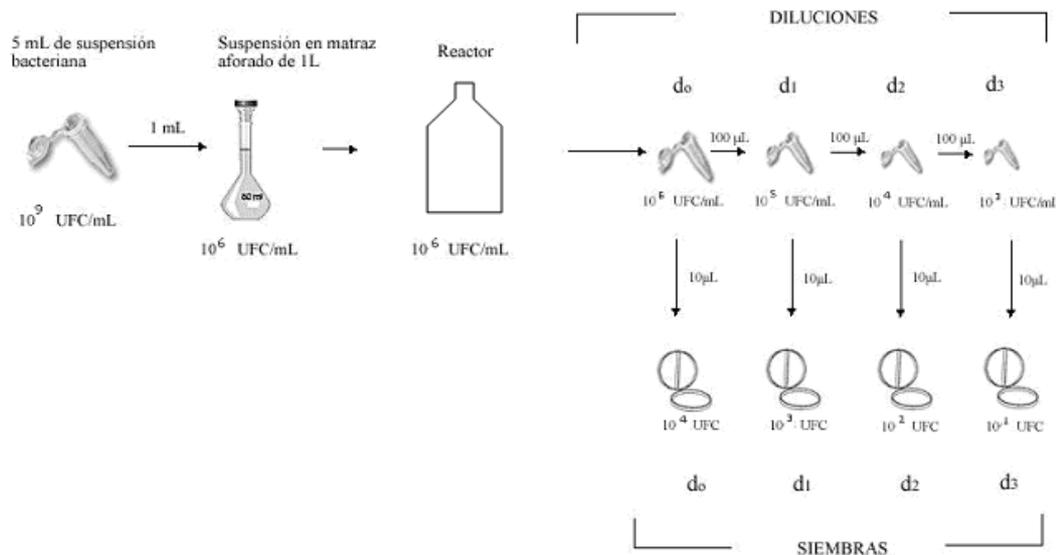


Figura 7: Modelo de las diluciones seriadas.

- *Parada, limpieza y desinstalación del reactor.* Finalizada la reacción, se vacía el depósito y se llena en primer lugar con una disolución de ácido nítrico que recircula 15 minutos eliminando los restos de materia orgánica, después se vacía el depósito y se llena con etanol al 70 % otros 15 minutos para asegurar la descontaminación bacteriana. Por último, se completa la limpieza con agua desionizada durante 10 minutos.

▪ **Día 3: Conteo de colonias.**

Transcurrido un período de incubación de 24 h en la estufa, se procede al recuento manual de bacterias viables con ayuda de una lupa. El número de UFC/mL varía como se observa en la figura 8.

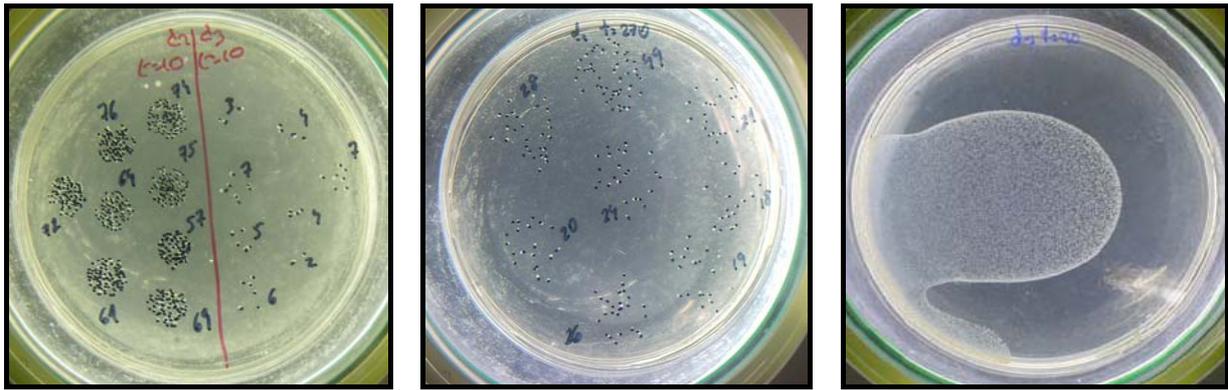


Figura 8: Cuento de colonias de *Escherichia coli*. De izquierda a derecha: conteo de d_3 y d_2 al mismo tiempo; conteo de d_{-1} y d_{-2} respectivamente.

4.2.5. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS DATOS.

Existe una clara diferencia en el estudio de los datos puesto que el trabajo realizado sobre microorganismos vivos es complicado siendo datos poco reproducibles. Sin embargo, en los resultados obtenidos en la oxidación de compuestos químicos como el AM las diferencias son apenas significativas.

Para poder tener valores representativos de los experimentos realizados sobre microorganismos es necesario calcular un promedio puesto que cada gota sembrada en la misma placa no da lugar a un número constante de UFC, lo cuál puede apreciarse en la figura 8. El valor promedio se acompaña del intervalo de confianza al 95%. Cuando este valor es bajo, la amplitud del intervalo también, reduciendo la variabilidad y aumentando la reproducibilidad.

El intervalo de error considerado es:

$$\%Error = \frac{IC(95\%)}{C_{promedio}} \cdot 100 \quad (18)$$

$$Error = \frac{C_{promedio}}{C_0 \text{ promedio}} \cdot \%Error \quad (19)$$

Estos errores aparecerán reflejados en las barras de error de los diferentes gráficos recogidos en la memoria.

4.3. REACCIONES FOTOCATALÍTICAS DE DEGRADACIÓN.

Para poder diferenciar los aspectos biológicos de los aspectos puramente fotocatalíticos se llevaron a cabo experimentos adicionales de degradación de azul de metileno (AM). El procedimiento experimental llevado a cabo se explica a continuación:

- *Preparación de la disolución:* se pesa en la balanza analítica la cantidad de azul de metileno necesaria para alcanzar una concentración de 10^{-4} M en un volumen de 1 L. Se toman 200 mL de esta disolución concentrada y se trasvasan a un matraz aforado de 1 L. Por último, se enrasa hasta volumen final con agua desionizada o con el efluente de la depuradora obteniéndose así una disolución con una concentración final $20 \mu\text{M}$ de AM.
- *Montaje del reactor:* tiene lugar de la misma forma que se ha explicado en el punto 4.2.4.
- *Reacción de degradación:* se lleva a cabo siguiendo los siguientes pasos.
 - Adición de la disolución de $20 \mu\text{M}$ de AM en el recipiente del reactor y envoltura del sistema con mantas para evitar la incidencia de radiación no deseada.
 - Se conecta el sistema de bombeo y se deja recircular la suspensión durante 15 minutos. Para asegurar que se alcanza el equilibrio de adsorción entre los compuestos orgánicos y el oxígeno disuelto sobre la superficie del catalizador y que se consigue una homogeneización completa de la mezcla, se conecta el agitador. Al igual que sucede con las reacciones de desinfección, se enciende la lámpara 15 minutos previos a la reacción para estabilizar su emisión.
 - Tras los 15 minutos, se produce la primera toma de muestra, que corresponde con el tiempo cero de la reacción. A continuación, se coloca la lámpara en el interior de los cilindros del reactor y da comienzo la reacción. También se llevan a cabo experimentos control sin catalizador para observar el efecto producido.
- *Toma de las muestras.* El contenido de la jeringa se deposita en una celdilla óptica de vidrio. Cuando el catalizador se encuentra en suspensión es necesario una centrifugación previa de las muestras a 3500 r.p.m durante 20 minutos para asegurar que su presencia no influye en los resultados. Tanto la celdilla como la jeringa se limpian con agua desionizada.
- *Parada, limpieza y desinstalación del reactor.* Finalizada la reacción, se vacía el depósito y se llena en primer lugar con agua desionizada durante 5 minutos, después se vacía el depósito y se introduce una disolución de ácido nítrico que recircula 15 minutos. Por último, se limpia con agua desionizada durante 10 minutos.
- *Análisis de los datos:* El método analítico utilizado para determinar la concentración de azul de metileno en cada instante de la reacción fue la espectroscopía de absorción UV/Visible. Esta técnica se basa en la relación que existe entre la concentración de una especie absorbente en disolución con la atenuación del haz de luz que incide sobre

la misma. Cuando la absorción tiene lugar en el intervalo de luz visible se produce una disminución de color al ser el AM un colorante, tal y como se observa en la figura 9.



Figura 9: Disminución de la concentración de AM.

- Para determinar la longitud de onda (λ) a la que se deben realizar las medidas de absorbancia, es necesario hacer previamente el espectro de absorción de la especie que se quiere cuantificar. Para el caso del azul de metileno, la longitud de onda correspondiente a su máximo de absorción es de 664 nm como se puede observar en la figura 10.

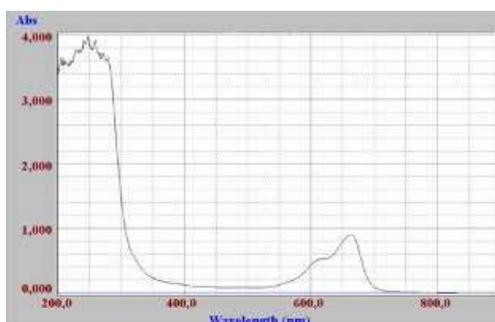


Figura 10: Espectro de absorción del AM.

- Conocidos los datos de absorbancia, por medio de la Ley de Lambert-Beer, se pueden hallar las concentraciones de AM. Hay que recordar que para poder usar esta técnica es necesario hacer un calibrado previo del espectrofotómetro. Para ello, se elabora una recta de calibrado a partir de disoluciones de concentración creciente y conocida de la especie a analizar y se ajustan los resultados por el método de mínimos cuadrados. La recta de calibrado obtenida se recoge en la figura 11:

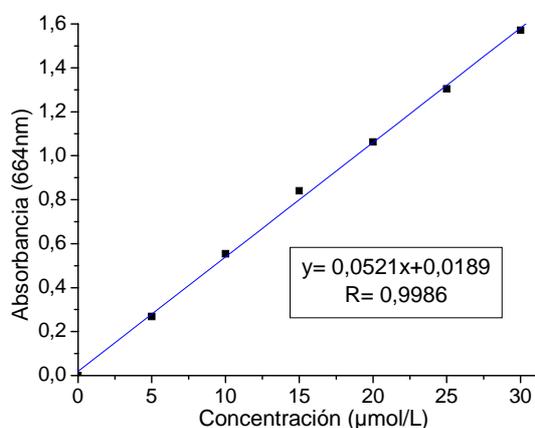


Figura 11: Recta de calibrado del AM.

4.4. ACTINOMETRÍAS.

Las actinometrías son experimentos basados en el seguimiento de una reacción fotoquímica cuyo rendimiento cuántico es bien conocido. Existen diferentes tipos como las basadas en la fotodegradación de disoluciones de ácido oxálico en presencia de sales de uranilo o las que emplean ferroxalato, persulfato o una sal de iodo (Primo, 2008).

En este caso, se realiza el estudio a través del ferroxalato potásico. La conversión de la reacción de reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} es proporcional al número de fotones incidentes, conocido el rendimiento cuántico, se calcula la cantidad de fotones incidentes para cada filtro utilizado a través del estudio de la conversión de la reacción. Por tanto, se necesita conocer la concentración de Fe^{2+} para cada filtro, utilizando para ello una curva de calibrado de Fe^{2+} . A partir de la concentración se determinan el número de fotones incidentes.

Para realizar las reacciones actinométricas se tienen que seguir los siguientes pasos:

- *Montaje del reactor:* los cilindros se ensamblan y se coloca el filtro tal y como se ha descrito previamente en el apartado 4.2.4. Es importante mantener toda la instalación a oscuras para asegurar que toda la radiación incidente proviene de la lámpara.
- *Preparación de la disolución:* la disolución de 1 L que se introduce en el reactor está constituida por los siguientes compuestos:
 - 2,269g de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).
 - 1,47g de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
 - 100mL de H_2SO_4 1N.
- *Reacción actinométrica:* Antes de comenzar la reacción se deja calentar la lámpara unos 15 minutos para alcanzar la máxima intensidad de radiación UV. Transcurrido este tiempo, comienza la reacción recogiendo las muestras a diferentes tiempos: 0, 2.5, 5, 7.5, 10, 15, 20, 25 y 30 minutos.
- *Análisis de las muestras:* Se mide la absorbancia de cada muestra a 510 nm, para ello, se utilizan 0,25 mL de muestra al que se le añaden 2,5 mL de buffer, 6,25 mL de H_2O y 1 mL de fenantrolina. A partir de la medida indirecta de la absorbancia se puede calcular la concentración de Fe^{2+} formado gracias la recta de calibrado de Fe^{2+} recogida en la figura 12:

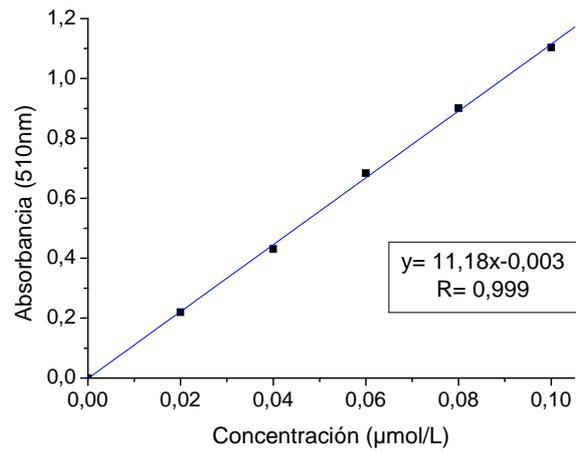


Figura 12: Calibrado de Fe²⁺.

- Conocida la absorbancia y el rendimiento cuántico, cuyo valor es de 1,21 para el Fe²⁺, se averigua el caudal de radiación incidente para cada filtro.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

5.1. CÁLCULO DEL FLUJO FOTÓNICO.

Antes de comenzar los experimentos con utilización de radiación ultravioleta, se realizó un estudio actinométrico para determinar el caudal de radiación que incide en el interior del reactor en función del filtro utilizado, variable que va a influir sobre la eficacia del proceso fotocatalítico.

Se realizaron medidas actinométricas para todos los filtros utilizados siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 4.4.2. Una vez que se ha medido la absorbancia de la muestra, se averigua la concentración de la misma mediante la recta de calibrado del Fe^{2+} y sabiendo que el rendimiento cuántico tiene un valor de 1,21, se calcula la cantidad de fotones incidentes en nuestro sistema (mE/l) para cada tiempo de reacción. Representando dicha cantidad de fotones frente al tiempo de reacción de la actinometría se obtiene una recta cuya pendiente corresponde al caudal de radiación incidente (mE/min).

En la siguiente figura, se representan los diferentes caudales de radiación obtenidos para cada uno de los filtros utilizados:

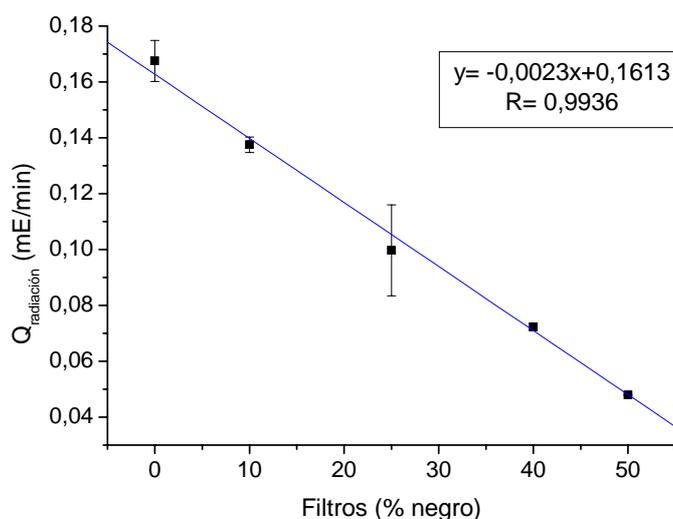


Figura 13: Caudal de radiación para cada filtro.

Se observa como existe una relación lineal decreciente entre el caudal de radiación incidente en el interior del reactor y el % de recubrimiento del filtro utilizado ya que cuanto mayor sea el grado de opacidad del filtro, menor será la cantidad de radiación transmitida por el mismo.

5.2. CATALIZADOR EN SUSPENSIÓN.

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en la determinación de la eficacia del catalizador TiO_2 en suspensión en procesos fotocatalíticos de desinfección bacteriana y degradación de contaminantes orgánicos.

Como ya se ha explicado anteriormente, se estudiarán dos bacterias con diferentes estructuras para ver como afecta el proceso fotocatalítico en cada una de ellas, escogiéndose como indicadores modelo *E.coli* y *E.faecalis*, mientras que como modelo de contaminante químico se ha escogido un colorante orgánico, Azul de Metileno (AM).

Dicho estudio se va a realizar en primer lugar en condiciones ideales utilizando para ello agua desionizada. Posteriormente, se estudiará la influencia de la composición química del agua llevando a cabo los experimentos con un efluente de una estación depuradora de aguas residuales, simulado a partir de un estándar que aparece recogido en el apartado 4.2.3.

5.2.1. EXPERIMENTOS CON AGUA DESIONIZADA.

5.2.1.1. DESINFECCIÓN BACTERIANA.

ESCHERICHIA COLI

- Experimento Control:

En primer lugar, se ha realizado un experimento control con luz UV y en ausencia de catalizador para poder determinar hasta que punto la desinfección es un proceso exclusivamente fotocatalítico o es adicional al proceso fotolítico.

En este apartado el experimento control se realiza sobre una suspensión de *Escherichia coli*, en ausencia de catalizador, para determinar el efecto bactericida de la luz UV por sí misma sobre esta bacteria. El resultado aparece en la figura 14.

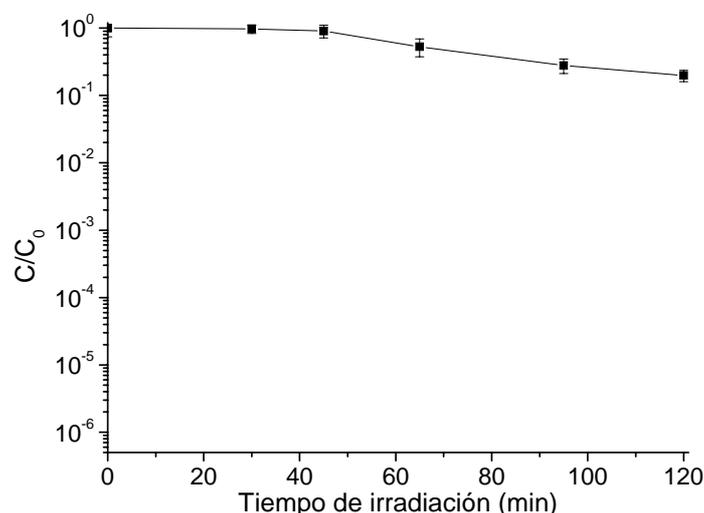


Figura 14: Experimento control sobre una suspensión de *E.coli* en ausencia de catalizador en agua desionizada.

No se observa una inactivación significativa de *E.coli* tras 2 horas de irradiación, en ausencia de TiO₂ en suspensión, por lo que se puede descartar el efecto bactericida de la luz UV empleada en este proceso, efecto contrario al observado por otros autores (Roberston, 2005) que sostiene que la inactivación de *E.coli* después de 2 horas utilizando únicamente radiación UVA es de 5 órdenes de

magnitud. Sin embargo, concuerdan con los realizados por van Grieken y col, (2009) e Ibáñez y col. (2003), entre otros, que mantienen que los blancos en ausencia de TiO_2 no afectan directamente a las células por la mera presencia de la radiación.

- Influencia del flujo fotónico y estudio cinético:

Se han realizado experimentos de desinfección fotocatalítica empleando los distintos filtros que proporcionan diferentes flujos fotónicos a la disolución de *Escherichia coli*, siguiendo el procedimiento explicado en el punto 4.2.4.

En la figura 15, se muestra la reacción fotocatalítica para una disolución de *Escherichia coli* sin filtro, con una concentración inicial de 10^6 UFC/mL, utilizando 0,1g de catalizador comercial TiO_2 Degussa P25 puesto que es el valor óptimo al que se ha llegado en estudios previos (van Grieken y col., 2009; Marugán y col., 2009) que optimiza la absorción de luz UV y, por tanto, el rendimiento de las reacciones.

Los valores representados en la figura 15 se han obtenido a partir del tratamiento estadístico de los datos, acompañados de su error asociado, tal y como se explicó en el apartado 4.2.5. Se ha añadido en todas las representaciones una línea discontinua en el valor de 10^{-6} para hacer referencia al límite de detección.

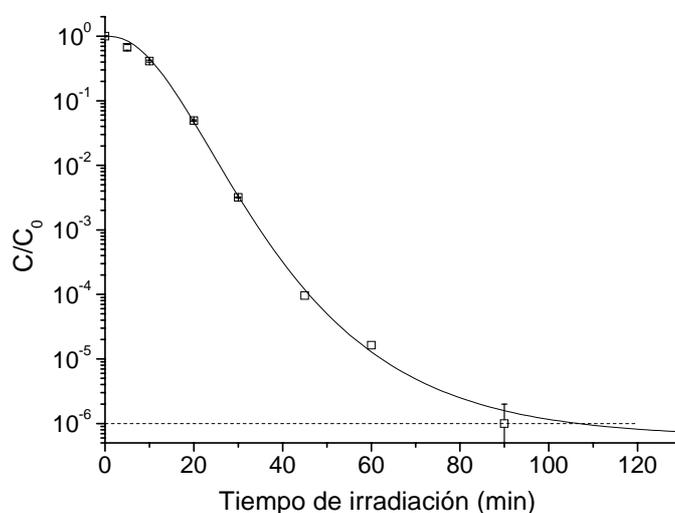


Figura 15: Desactivación fotocatalítica de una suspensión de *E.coli* en agua desionizada, con TiO_2 en suspensión y máximo flujo fotónico.

Se observa que la inactivación bacteriana tiene lugar en tres partes claramente diferenciadas, coincidiendo con resultados encontrados en la bibliografía. (Rincón y Pulgarín, 2003; Gummy y col., 2006a). Dichas regiones pueden describirse como:

- Una suave disminución al principio de la reacción, conocida como “hombro”. En este tramo es posible que las especies oxidantes generadas comiencen a atacar la

membrana celular pero dicho ataque no será suficiente para crear daños irreparables en la membrana celular externa que produzca la pérdida de permeabilidad.

- Inactivación lineal logarítmica que domina la mayor parte de la reacción. En este tramo intermedio la membrana celular es oxidada produciéndose daños irreversibles que conllevan una aceleración de la inactivación bacteriana. Este proceso puede estar favorecido por subproductos generados como ácidos o aldehídos que varían el pH de la reacción mejorando el contacto entre *E.coli* y TiO₂.
- Desaceleración del proceso y final de la reacción, conocido como “cola”. La forma de este último tramo de la reacción puede ser consecuencia de la competencia de los restos orgánicos de bacterias inactivadas y compuestos liberados durante su lisis con las bacterias todavía activas por los radicales hidroxilo.

El modelo cinético que se va a utilizar para el ajuste de los datos experimentales es el modelo de Hom modificado (Haas, 2002):

$$\text{Log}\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_1 \cdot \left[1 - e^{(-k_2 \cdot t)}\right]^{k_3} \quad (20)$$

En la figura 16 están recogidos los experimentos de desinfección fotocatalítica utilizando los distintos filtros que regulan el flujo fotónico que incide sobre la suspensión bacteriana de *Escherichia coli*.

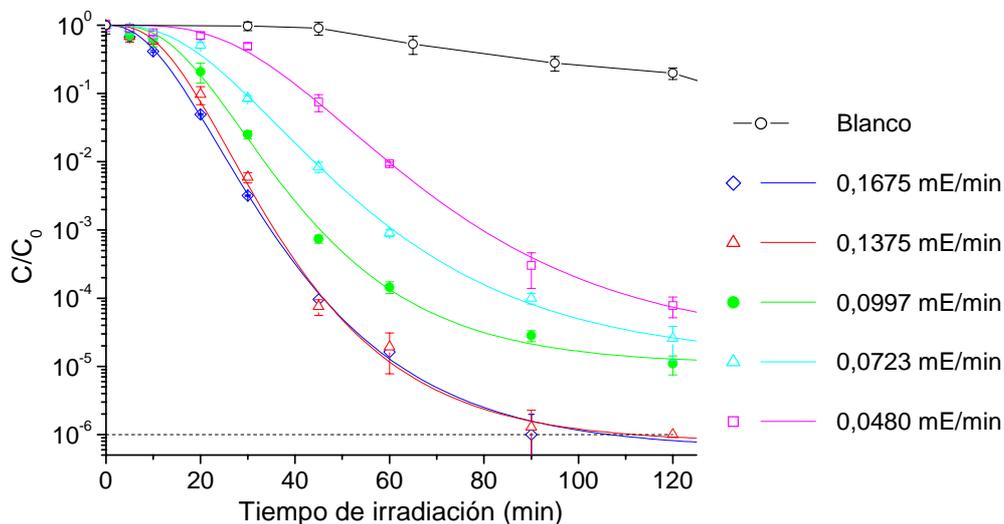


Figura 16: Inactivación de *E.coli* en agua desionizada con el TiO₂ en suspensión en función del flujo fotónico.

Se observa que la inactivación bacteriana está relacionada con el flujo fotónico puesto que cuanto mayor es la opacidad del filtro utilizado más suave es la desinfección fotocatalítica. De modo que el retardo inicial tiene mayor duración, la pendiente correspondiente a la inactivación lineal logarítmica es menor y la cola final también lo es.

Este comportamiento es debido a una menor incidencia de la intensidad de la luz sobre la suspensión lo que conlleva a un menor número de fotones en el interior del reactor. La energía de estos fotones es la encargada de promover electrones de la banda de valencia hacia la de conducción, generándose las especies reactivas en la superficie del catalizador que son las responsables de producir la desactivación bacteriana, por tanto, cuanto menor sea el flujo fotónico, menor cantidad de especies reactivas habrá.

Se observa como para un mismo tiempo de reacción de desinfección, por ejemplo, 60 minutos, se llega a una reducción de 4,79 órdenes logarítmicos cuando no se trabaja con filtro y con el filtro del 10% un 4,71, la diferencia entre ambos es apenas significativa. Para los filtros de 25%, 40% y 50% se obtienen una reducción de órdenes logarítmicos de 3,84; 3,05 y 2,03 respectivamente.

En la figura 17 se realiza un estudio de cómo influye el caudal de radiación incidente en la desinfección cuando han transcurrido 60 minutos de reacción:

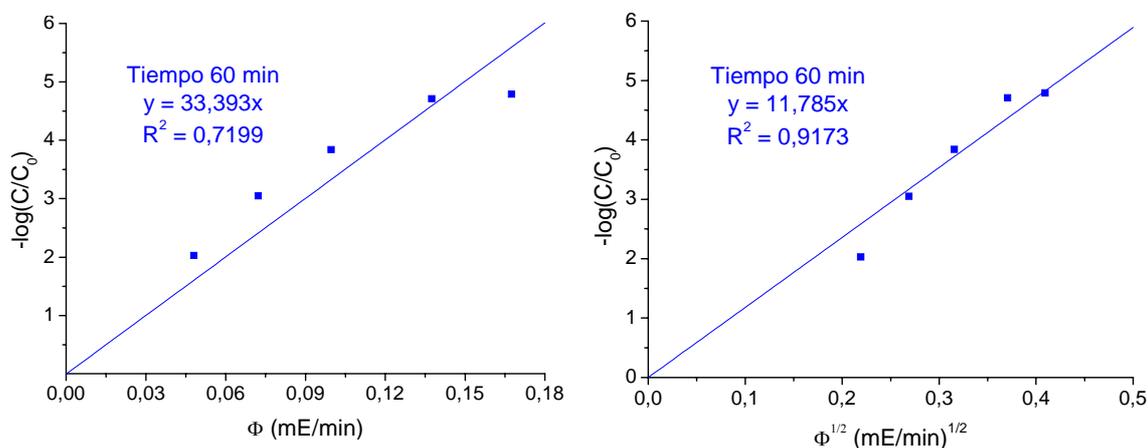


Figura 17: Reducción de órdenes logarítmicos de *E.coli* con TiO_2 suspensión en agua desionizada vs: izquierda caudal de radiación incidente; derecha raíz cuadrada del caudal de radiación.

Se puede observar como los ajustes lineales entre el grado de inactivación y el caudal de radiación incidente, figura izquierda, o la raíz cuadrada del caudal de radiación incidente, figura derecha, no es buena en ninguno de los casos. Así, la primera zona, correspondiente a los filtros de mayor recubrimiento, presentan una relación lineal respecto al caudal de radiación mientras que la zona final presenta mejor ajuste cuando se representan frente a la raíz del caudal de radiación. Esto indica que el reactor opera en un régimen de radiación intermedio, distinguiéndose zonas donde la radiación es elevada, y se corresponde al intervalo de la raíz cuadrada del caudal de radiación donde la recombinación del par electrón-hueco predomina, mientras que en otras zonas más alejadas de la lámpara le llega menos radiación lo que se corresponde con un comportamiento lineal, en el que se encuentra favorecida la transferencia de carga que da lugar a las reacciones de oxidación-reducción propias de la fotocatalisis.

ENTEROCOCCUS FAECALIS**- Experimento Control:**

En primer lugar, se realizó un experimento control sobre una suspensión con *Enterococcus faecalis*, en ausencia de catalizador, para determinar el efecto bactericida de la luz UV por sí sola sobre la bacteria. El resultado aparece en la figura 18.

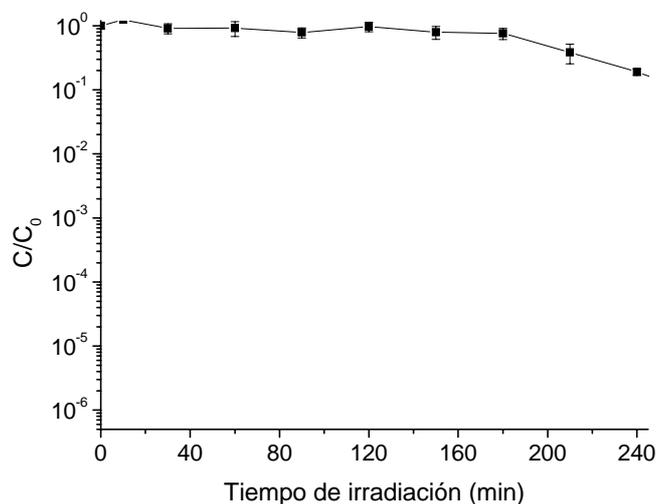


Figura 18: Experimento control sobre una suspensión de *E. faecalis* en ausencia de catalizador en agua desionizada.

Al igual que sucedía con *E. coli*, no se observa inactivación de *E. faecalis* en ausencia de TiO₂ en suspensión, por lo que se puede descartar el efecto bactericida directo de la luz UV empleada en el proceso.

- Influencia del flujo fotónico y estudio cinético:

En la figura 19 están recogidos los experimentos de desinfección fotocatalítica utilizando los distintos filtros que regulan el paso del flujo fotónico a la suspensión bacteriana de *Enterococcus faecalis*. Hay que señalar que la cantidad escogida de fotocatalizador corresponde a 0,1g/l, como ya se ha explicado anteriormente, reconsidera el valor óptimo para el aprovechamiento de la radiación en esta instalación. Aunque esta cantidad puede ser diferente para otros microorganismos, la reacción se ha llevado a cabo para la misma concentración de catalizador con el propósito de realizar la comparación.

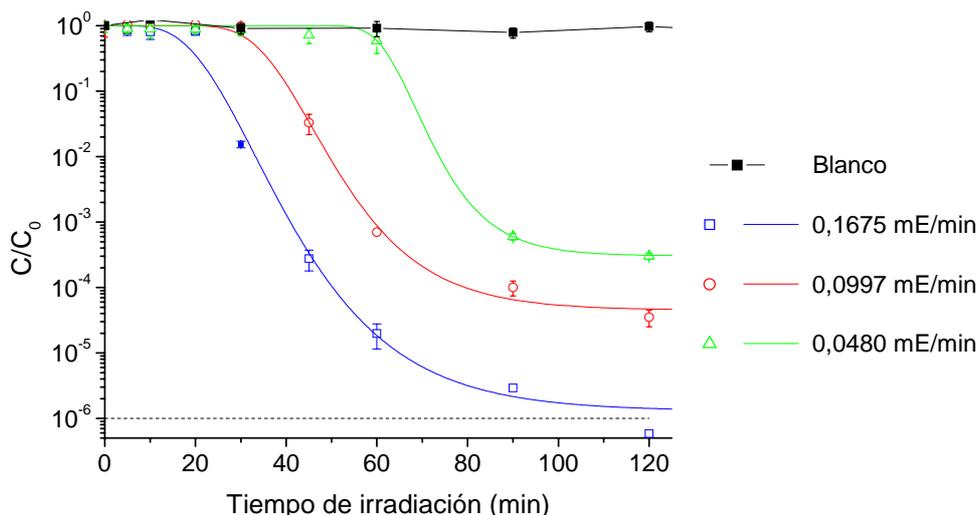


Figura 19: Inactivación de *E. faecalis* en agua desionizada con el TiO_2 en suspensión en función del flujo fotónico.

Se vuelve a apreciar el efecto del flujo fotónico, de modo que se consigue disminuir en 60 minutos 4,71 órdenes logarítmicos cuando se trabaja con todos los fotones disponibles mientras que en el mismo tiempo se obtiene una reducción de 3,15 y de 0,23 para los filtros con recubrimiento del 25% y 50% respectivamente. Además, las tres secciones en las que se divide la curva de desinfección, son más pronunciadas para *E. faecalis* que para *E. coli*. Este efecto es más notable en la longitud el hombro inicial, lo que indica que son necesarias un mayor número de especies oxidantes para que tenga lugar el comienzo de la inactivación irreversible.

En la figura 20 se realiza nuevamente el estudio de cómo influye el caudal de radiación incidente en la desinfección, utilizando ahora una suspensión de *E. faecalis*:

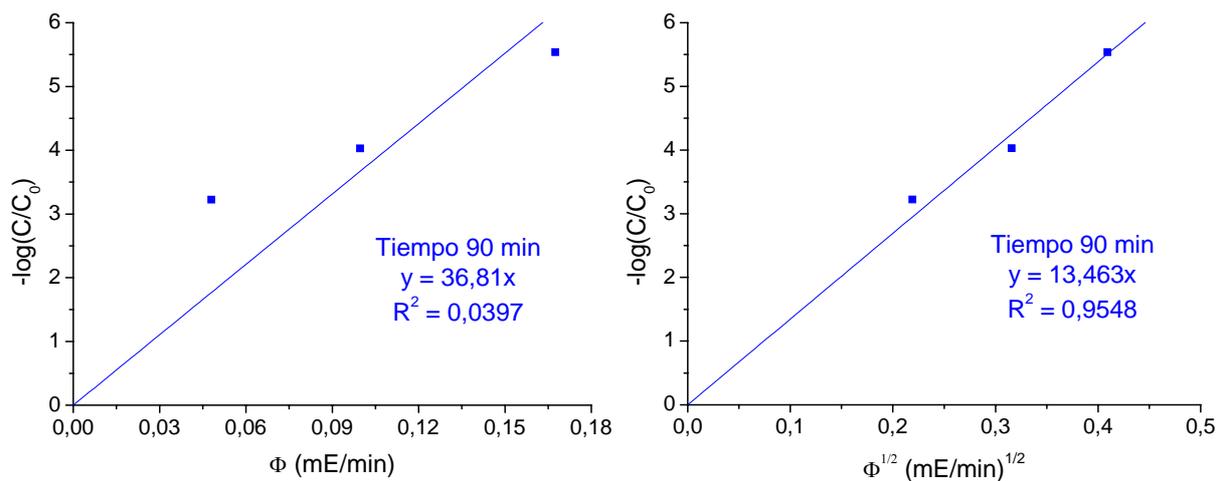


Figura 20: Reducción de órdenes logarítmicos de *E. faecalis* con TiO_2 suspensión en agua desionizada vs: izquierda caudal de radiación incidente; derecha raíz cuadrada del caudal de radiación.

Para *E. faecalis* la relación lineal se observa únicamente cuando se representa frente a la raíz del caudal de radiación incidente, por tanto, el aprovechamiento de los fotones será menor puesto que

en esta zona, tal y como se explicó en el apartado 2.5.2.7., predomina la recombinación electrón-hueco frente a la transferencia de carga.

La figura 21 muestra la comparación entre ambas bacterias:

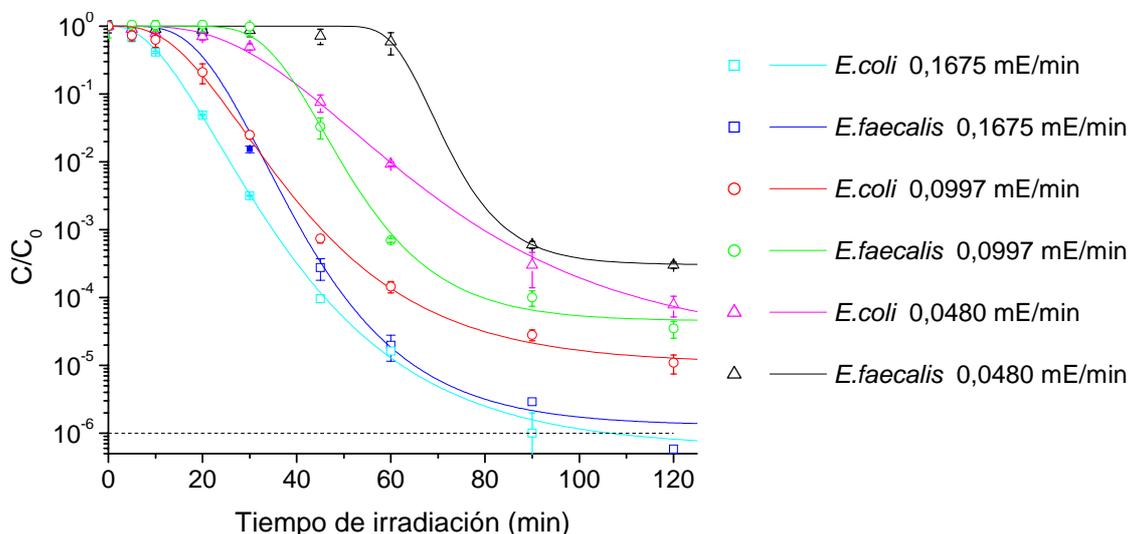


Figura 21: Desactivación de *E. coli* y *E. faecalis* en agua desionizada con el TiO_2 en suspensión en función del flujo fotónico.

Se observa como la inactivación de *E. coli* tiene una tendencia más suave que *E. faecalis*. La comparación entre bacterias ante un mismo filtro sigue siempre el mismo comportamiento. *E. faecalis* muestra un hombro más largo, una inactivación lineal logarítmica más pronunciada, es decir, una mayor pendiente y una cola más pronunciada al final de la reacción. Sin embargo, pese a las diferentes formas de ambas curvas, la inactivación conseguida a tiempos suficientemente largos es similar, siendo el proceso un poco más eficaz en *E. coli*. Este comportamiento se observa mejor cuanto menor es el flujo fotónico con el que se irradia y puede deberse a que las bacterias Gram-positivas presentan una mayor resistencia al ataque fotocatalítico debido a su estructura externa. Como ya se ha explicado en la introducción, las bacterias Gram-positivas tienen una pared celular más gruesa constituida por peptidoglicano y también contiene ácidos teitoicos que previenen la lisis celular, mientras que las bacterias Gram-negativas tienen una delgada pared celular hecha de una sola capa de peptidoglicano. Además de membrana interna también tienen una membrana externa, la cual contiene lípidos y se separa de la pared celular por el espacio periplásmico. Aunque la estructura de la pared celular de la bacteria Gram-negativa es relativamente más compleja que la Gram-positiva, las bacterias Gram-negativa parecen ser más sensibles a la inactivación fotocatalítica.

Este resultado está en consonancia con bibliografía consultada (Pal A. 2007 et al.). Este artículo sostiene que la inactivación de microorganismos en agua desionizada con una cantidad de fotocatalizador de 0,1 g/L es más eficaz en Gram-negativa que en Gram-positiva. Puesto que las Gram-negativas presentan una estructura más compleja es posible que no sea imprescindible la

destrucción de la pared celular para la inactivación. El daño de la membrana celular se mide por la pérdida de los iones potasio, las proteínas y el RNA de las células bacteriales o como el incremento de los iones calcio intracelulares. También es posible que los radicales reactivos sean absorbidos por la capa de peptidoglicano de las bacterias Gram-positivas sin producir ningún daño irreversible mientras que sí lo produzcan en las bacterias Gram-negativas.

5.2.1.2. OXIDACIÓN DE COMPUESTOS QUÍMICOS.

Con el objetivo de diferenciar los aspectos microbiológicos de los puramente fotocatalíticos, se va a realizar el proceso sobre un contaminante químico, escogiéndose como modelo el azul de metileno (AM).

- Experimento Control:

Se realiza un experimento control en ausencia de catalizador y en presencia de luz UV para determinar el efecto fotolítico sobre la degradación del azul de metileno. Los resultados se recogen en la figura 22.

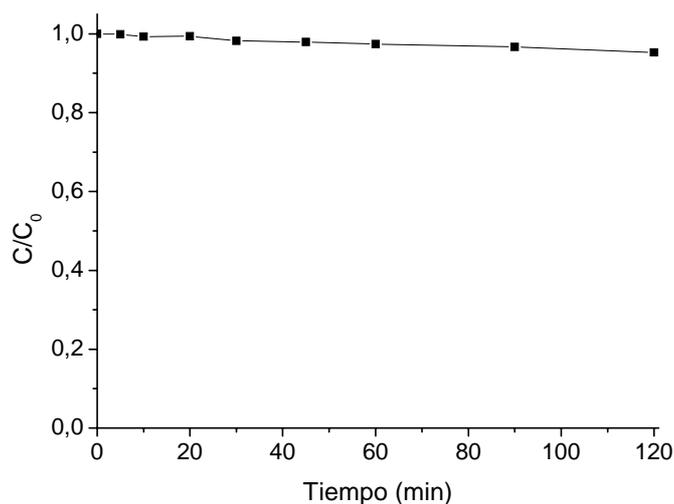


Figura 22: Experimento control sobre una disolución de AM en ausencia de catalizador en agua desionizada.

No se muestra una degradación considerable en el AM al someterse a la luz UV, por tanto, se descarta que las degradaciones conseguidas en los experimentos fotocatalíticos se deban al efecto fotolítico.

- Influencia del flujo fotónico y estudio cinético:

En la figura 23, se presentan los resultados de degradación del AM con una concentración inicial de 20 μM en presencia de 0,1 g/L de TiO_2 en suspensión, puesto que es el valor obtenido en estudios previos (Pablos, 2008) que optimiza el proceso, coincidiendo con el valor escogido para desinfección. También, se observa la influencia de los diferentes flujos fotónicos proporcionados para

cada filtro. La realización de estos experimentos se ha llevado a cabo siguiendo el procedimiento explicado en el punto 4.3.

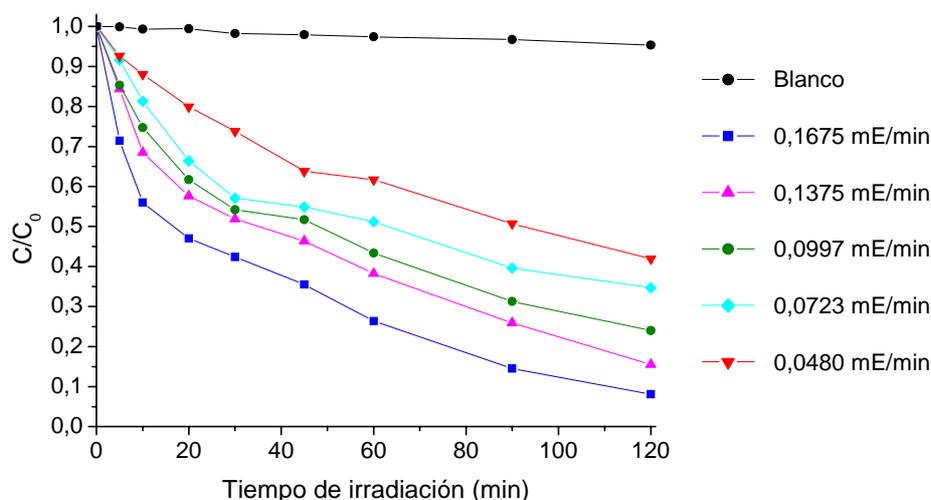


Figura 23: Oxidación del AM en agua desionizada con TiO_2 en suspensión en función del flujo fotónico.

Se puede observar, al igual que sucedía en la desinfección, que el flujo fotónico influye de forma significativa en la oxidación de compuestos químicos. Como ya se ha explicado anteriormente, un menor número de fotones disponibles origina un menor número de especies reactivas que son las responsables de la degradación de las especies en estudio.

Para realizar el ajuste cinético de las curvas, algunos autores (Herrmann, 1999; Lachheb y col., 2002) emplean el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H). En este caso, ni el modelo de L-H ni un modelo de pseudo primer orden son capaces de ajustar satisfactoriamente los datos. La explicación más probable es que el modelo de L-H no tiene en cuenta la generación de productos intermedios durante la degradación del AM que compiten con éste por los sitios activos del catalizador.

Para poder cuantificar la actividad del catalizador en los diferentes experimentos y realizar posteriormente una comparativa entre los mismos, se ha optado por analizar la conversión alcanzada en cada ensayo, utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{Conversión} = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100 \quad (21)$$

Siendo: C_0 , concentración inicial de AM en la solución; C , concentración final de AM en la solución.

Como se observa en la figura 24, en función del filtro empleado se producen diferencias significativas en la eficacia del proceso. Así, a un tiempo de 90 minutos se obtiene una conversión del 85% de AM cuando el experimento se realiza en ausencia de filtro mientras que cuando se utiliza un filtro con un recubrimiento del 50%, la conversión del AM no alcanza el 50%.

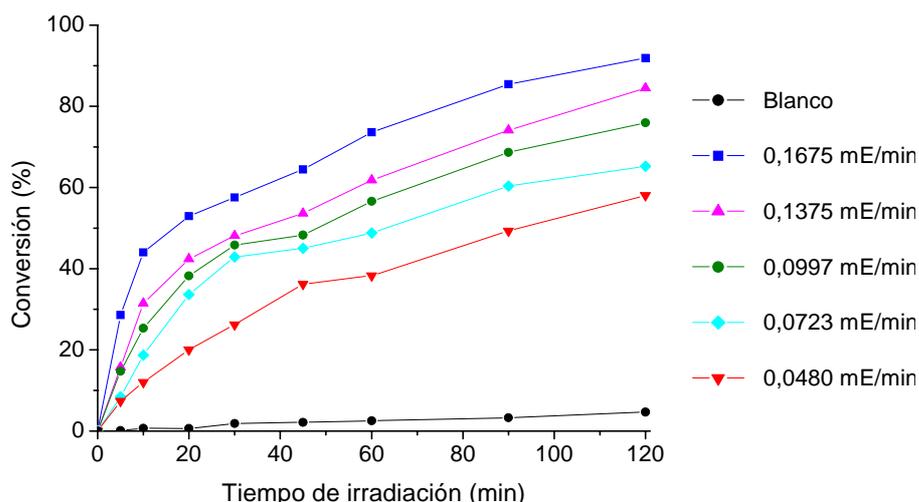


Figura 24: Conversión de AM en agua desionizada con TiO₂ en suspensión en función del flujo fotónico.

En la figura 25, se representa la relación existente entre la conversión de AM obtenida en 120 minutos y el caudal de radiación incidente.

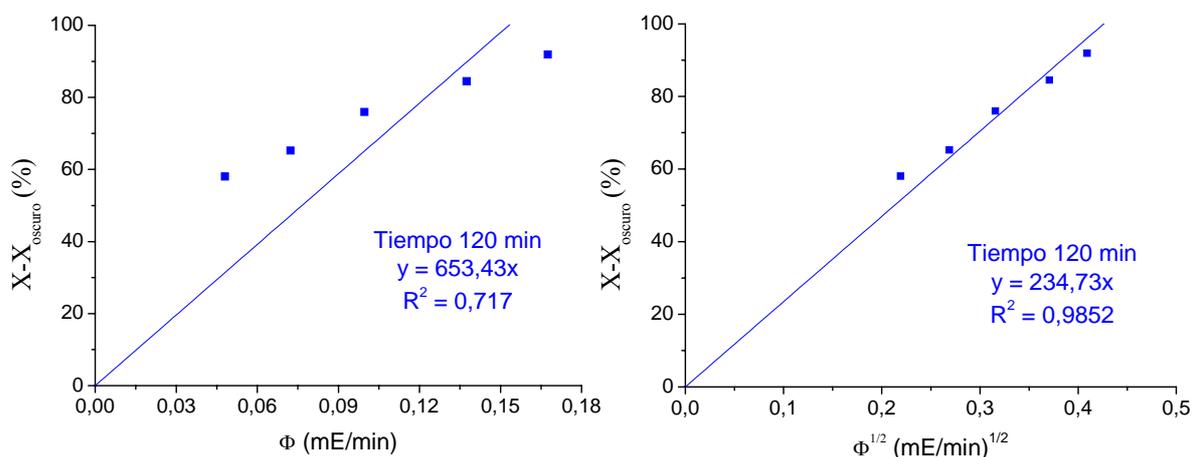


Figura 25: Conversión de AM con TiO₂ en suspensión en agua desionizada vs: derecha caudal de radiación incidente; izquierda raíz cuadrada del caudal de radiación.

A la vista de los resultados, la relación lineal se obtiene cuando se representa la conversión alcanzada en la reacción frente a la raíz del caudal de radiación incidente. El caudal de radiación es elevado para la cantidad de catalizador en la suspensión por lo que habrá un menor aprovechamiento de los fotones que llegan al medio puesto que los pares fotogenerados se recombinan en mayor extensión en esta zona.

Señalar que el resultado obtenido en oxidación de compuestos químicos es extrapolable para desinfección cuando trabajamos con agua desionizada y el catalizador en suspensión, únicamente en la inactivación de *E.coli* se ha producido una variación sobre este comportamiento.

5.2.2. EXPERIMENTOS CON EFLUENTES DE DEPURADORA.

El uso de agua desionizada puede suponer un problema a la hora de trabajar con suspensiones de bacterias y otros microorganismos ya que, aunque elimina la posible interferencia de iones y compuestos orgánicos en el proceso fotocatalítico, supone un escenario irreal que induce estrés para los organismos vivos. La ausencia de especies iónicas en el agua provoca a la larga un debilitamiento de la pared celular debido a la pérdida de iones de calcio y magnesio de su superficie. Cuando las paredes de las células se hallan resentidas es más difícil que éstas soporten su presión osmótica interna, resultado de la diferencia de concentraciones de soluto entre el interior celular y el agua externa. Todo esto provoca un debilitamiento de la pared de las células que las hace más fáciles de atacar y dañar (Fernández, 2004). Por otro lado, en el estudio del AM, implica una ausencia de competencia del contaminante con iones y compuestos orgánicos por los sitios activos del catalizador, que además existirá en el tratamiento de aguas reales.

En la bibliografía se pueden ver los diversos estudios que se han realizado en agua desionizada sobre el efecto de la adición de diferentes concentraciones de sales inorgánicas y orgánicas. De forma general, se obtiene un efecto positivo en la desinfección al añadir sales que contengan cloruros mientras que el efecto es negativo al añadir bicarbonatos, fosfatos y materia orgánica en forma de ácidos húmicos (Rincón y Pulgarín, 2004; Rincón, 2004).

Puesto que uno de los objetivos es determinar el efecto de la fotodesinfección en aguas residuales regeneradas para poder determinar su uso posterior, se va a estudiar el proceso fotocatalítico utilizando una matriz que simula un efluente de una estación depuradora de aguas residuales urbanas cuya composición se encuentra recogida en el apartado 4.2.3. Además, se estudiará el efecto de la eficacia del proceso fotocatalítico en este tipo de aguas tanto para suspensiones bacterianas como para disoluciones de compuestos orgánicos.

5.2.2.1. DESINFECCIÓN BACTERIANA.

El procedimiento a seguir es el mismo que en el caso de agua desionizada. En primer lugar, se estudiará el efecto fotocatalítico en el sistema para poder determinar la eficacia del proceso fotocatalítico sobre las diferentes suspensiones bacterianas.

ESCHERICHIA COLI

- Experimento Control:

Se estudia una suspensión de un efluente inoculado con una concentración inicial de *E.coli* correspondiente a 10^6 UFC/mL en ausencia de catalizador. El resultado se muestra en la figura 26.

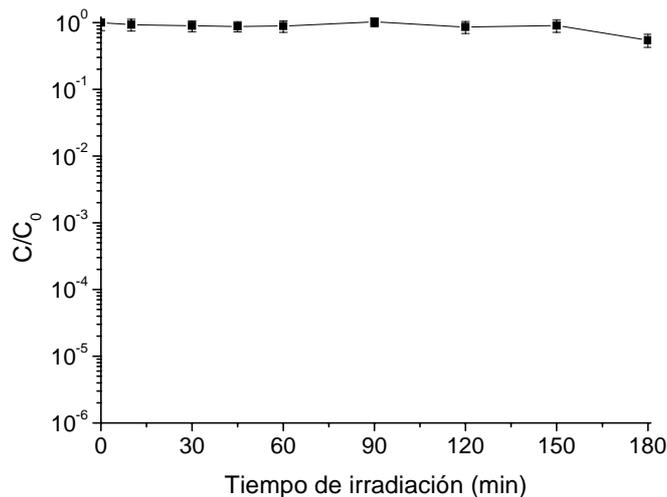


Figura 26: Experimento control sobre una suspensión de *E.coli* en ausencia de catalizador en efluente inoculado.

No se observa una inactivación significativa de *E. coli* en el efluente inoculado en ausencia del TiO_2 en suspensión, por lo que podemos descartar el efecto bactericida de la luz UV. Dicho comportamiento es el observado también para suspensiones en agua desionizada.

- Influencia del flujo fotónico y estudio cinético:

Siguiendo el procedimiento explicado en el punto 4.2.4, se colocarán los diferentes filtros en estudio que nos proporcionarán distintos flujos fotónicos sobre la suspensión de *E.coli* que tiene una concentración inicial de 10^6 UFC/mL con 0,1 g/L de TiO_2 , las mismas condiciones que para suspensiones en agua desionizada para poder realizar una comparación. En la figura 27 aparecen recogidas las inactivaciones descritas por la suspensión de *E.coli*, también se ha añadido la inactivación descrita por dicha bacteria cuando se encuentra en agua desionizada con el fin de visualizar mejor las diferencias.

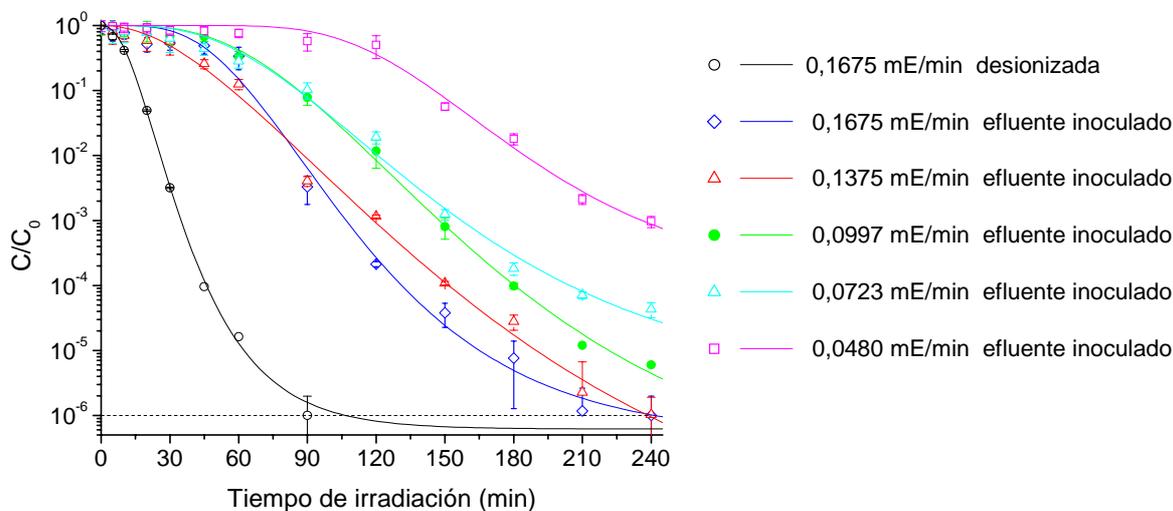


Figura 27: Inactivación de *E.coli* en efluente inoculado con el TiO_2 en suspensión en función del flujo fotónico.

El tiempo necesario para llevar a cabo una correcta desinfección consiguiendo alcanzar valores en la relación de desinfección por debajo del límite de detección es de 4 horas. Este incremento en el tiempo de desinfección respecto al tiempo necesario para llegar al mismo valor de inactivación en agua desionizada puede explicarse por varios motivos. Uno de ellos es debido el estrés osmótico al que están sometidas las bacterias cuando se encuentran en agua desionizada, pero también hay que tener en cuenta la competencia que se establece por los radicales hidroxilo entre las bacterias y los compuestos orgánicos e inorgánicos que forman parte del efluente de depuradora.

Se aprecia, como sucedía con agua desionizada, que en función del filtro empleado la inactivación es más o menos pronunciada. Para un tiempo de reacción de 180 minutos, se consigue una reducción de órdenes logarítmicos de 5,12 cuando no se utiliza filtro, se alcanza 4,56 al trabajar con el filtro que tiene un recubrimiento del 10%, 4,01 para el filtro del 25%, 3,74 para el filtro del 40% y, por último, tan solo un 1,74 cuando se utiliza el filtro del 50% de opacidad.

En la figura 28 se realiza un estudio de cómo influye el caudal de radiación incidente en la desinfección de *E.coli* en efluentes de depuradoras:

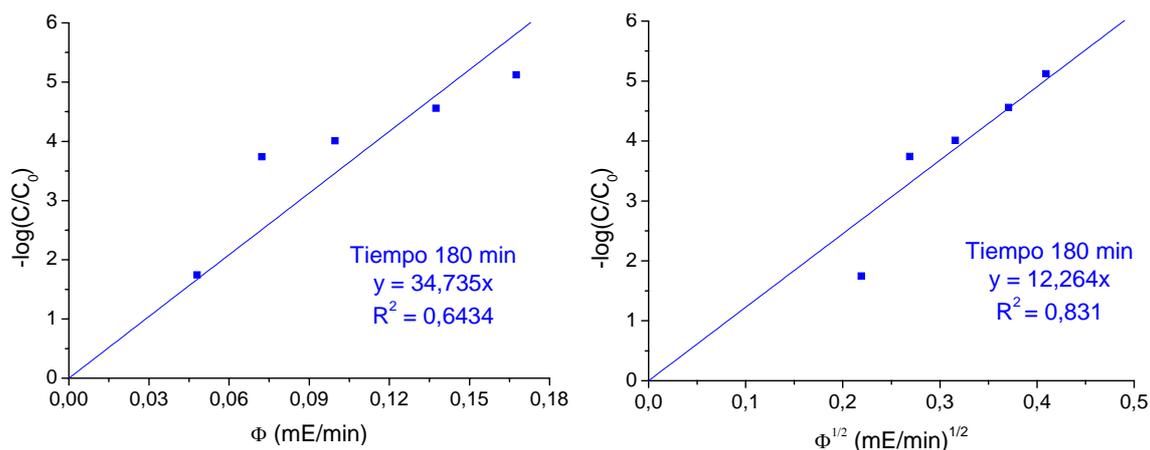


Figura 28: Reducción de órdenes logarítmicos de *E.coli* con TiO₂ suspensión en efluente inoculado vs: izquierda caudal de radiación incidente; derecha raíz cuadrada del caudal de radiación.

El comportamiento es similar al obtenido en agua desionizada. En este caso, la zona correspondiente a bajas intensidades de radiación es menor, estando más favorecido el proceso de recombinación de los pares electrón-hueco que tiene lugar cuando se trabaja con elevadas intensidades de radiación.

ENTEROCOCCUS FAECALIS

- Experimento Control, influencia del flujo fotónico y estudio cinético:

La figura 29 muestra el efecto fotolítico sobre una suspensión con una concentración inicial de *E.faecalis* correspondiente a 10⁶ UFC/mL en ausencia de catalizador. Por otro lado, se estudia el

efecto de los diferentes filtros empleados tal y como se ha explicado anteriormente y su comparación con la inactivación descrita por *E.faecalis* cuando se encuentra en agua desionizada.

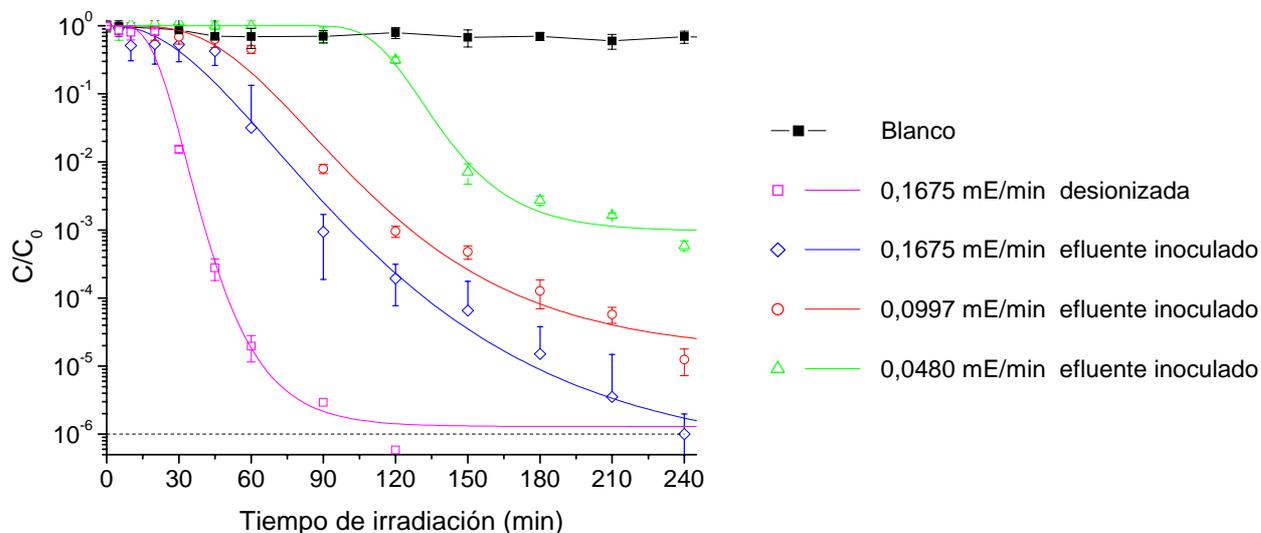


Figura 29: Experimento control en el efluente inoculado (blanco). Inactivación de *E. faecalis* en un efluente inoculado con el TiO_2 en suspensión en función del flujo fotónico.

No se aprecia efecto fotolítico por lo que se puede descartar el efecto bactericida de la luz UV empleada en el proceso. Este comportamiento es el que se ha observado en todos los experimentos control realizados en todas las suspensiones de *E. coli* y *E. faecalis* tanto en agua desionizada como en efluentes de una estación depuradora de aguas residuales urbanas.

Se obtiene resultados diferentes en función del filtro empleado, por tanto, en este proceso también es significativo el número de fotones que inciden en el reactor. Para un tiempo de reacción de 180 minutos, se consigue una reducción de 4,82 órdenes logarítmicos cuando no se utiliza filtro, 3,9 órdenes logarítmicos si es con un recubrimiento del 25% y 2,56 órdenes logarítmicos cuando se trabaja con el recubrimiento del 50%. Al igual que sucedía con la suspensión de *E. coli*, el tiempo necesario para conseguir la inactivación de *E. faecalis* es el doble que cuando se utilizan suspensiones en agua desionizada, como ya se ha explicado, el estrés osmótico y la competencia por los radicales hidroxilo son los factores clave que justifican este comportamiento.

En la figura 30 se realiza un estudio para ver la relación entre la reducción de los órdenes logarítmicos, es decir, la desinfección conseguida para *E. faecalis* en efluentes de depuradoras con el caudal de radiación incidente:

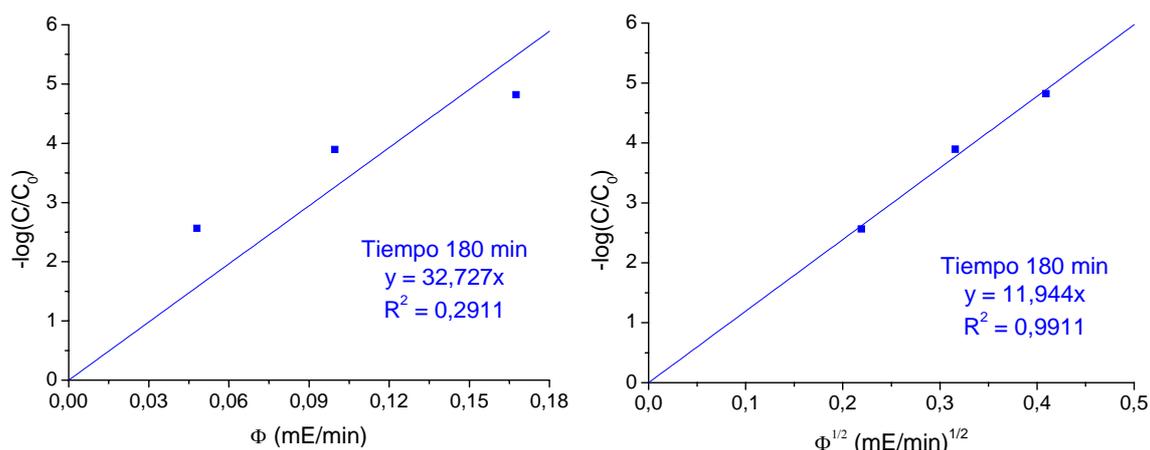


Figura 30: Reducción de órdenes logarítmicos de *E.faecalis* con TiO_2 suspensión en efluente inoculado vs: izquierda caudal de radiación incidente; derecha raíz cuadrada del caudal de radiación.

El comportamiento coincide con el realizado en agua desionizada. El reactor opera en un régimen de irradiación elevado donde se ven favorecidos los procesos de recombinación de las especies fotogeneradas frente a los de transferencia de carga, por ello, no tiene lugar el aprovechamiento óptimo de los fotones incidentes.

La figura 31 muestra la comparación entre ambas bacterias:

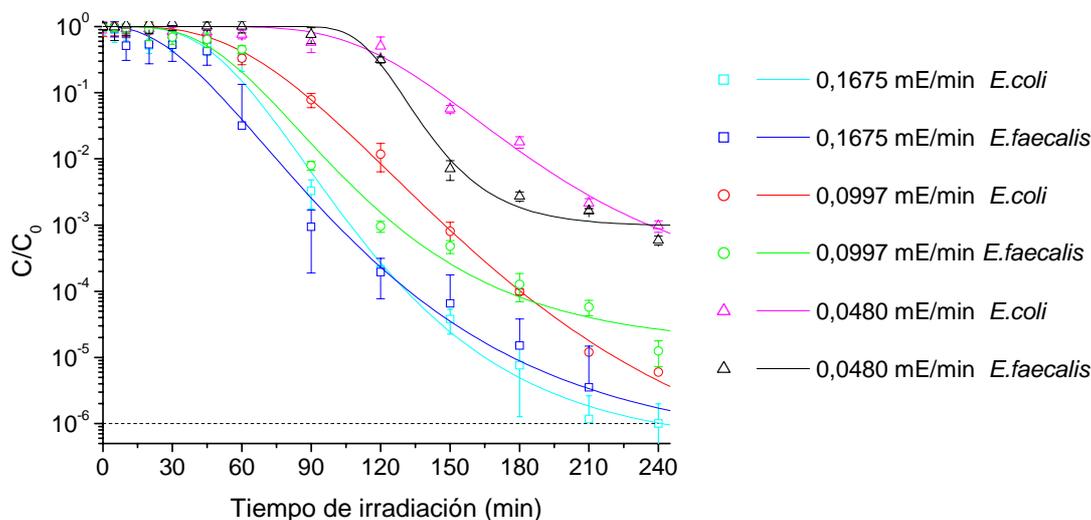


Figura 31: Comparación de ambas bacterias en el efluente inoculado con el TiO_2 en suspensión en función del flujo fotónico.

Las diferencias observadas entre ambas bacterias al trabajar en un efluente inoculado no son tan significativas como cuando se trabajaba con agua desionizada puesto que las tres zonas de la curva de desinfección no son tan pronunciadas (ver figura 21), aunque la inactivación alcanzada en ambas bacterias es la misma, tal y como sucedía en el agua desionizada.

A continuación, se representa en la figura 32, un breve resumen de los estudios realizados con el catalizador en suspensión para desinfección con los dos tipos de bacterias y los dos tipos de aguas utilizadas, eligiendo el máximo caudal de radiación incidente.

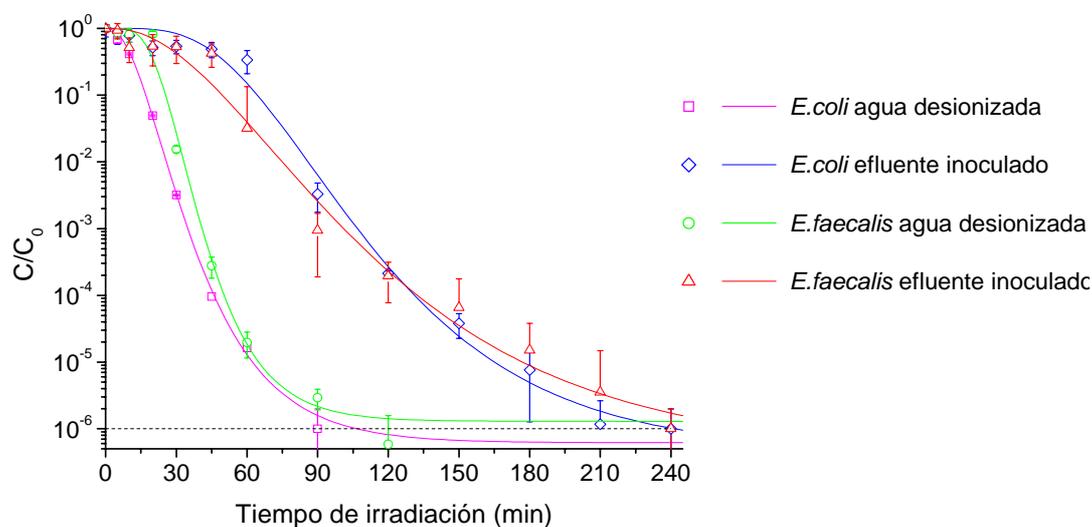


Figura 32: Comparación de ambas bacterias en los dos tipos de agua en estudio con el TiO₂ en suspensión con un $Q_{\text{radiación}}=0,1675$ mE/min.

Se puede asegurar con los estudios realizados que la desinfección es más rápida empleando agua desionizada que efluentes inoculados, coincidiendo con otras referencias de la bibliografía (Fernández, 2004), donde atribuye este comportamiento al estrés al que están sometidos los microorganismos en ausencia de determinados iones y compuestos orgánicos que si están presentes en los efluentes de depuradoras. Esta diferencia de concentración entre el interior de la bacteria y el agua desionizada exterior conlleva a que la bacteria no sea capaz de soportar la presión osmótica interna lo que finaliza en el debilitamiento de la pared celular siendo más sencillas de atacar. Otra de las conclusiones a las que se llega es que para el caso del catalizador en suspensión apenas existe diferencia entre la desinfección de una bacteria Gram-positiva y una bacteria Gram-negativa, lo cual, no coincide con la bibliografía (Cushnie y col., 2009).

5.2.2.2. OXIDACIÓN DE COMPUESTOS QUÍMICOS.

- Influencia del flujo fotónico y estudio cinético:

En este apartado se han realizado una serie de experimentos fotocatalíticos de degradación de AM con una concentración inicial conocida del mismo correspondiente a 20 μM , con 0,1 g/L de TiO₂ en suspensión en una disolución de efluente inoculado cuya composición aparece reflejada en el apartado 4.2.3. En la figura 33 se recogen los resultados al utilizar los diferentes filtros:

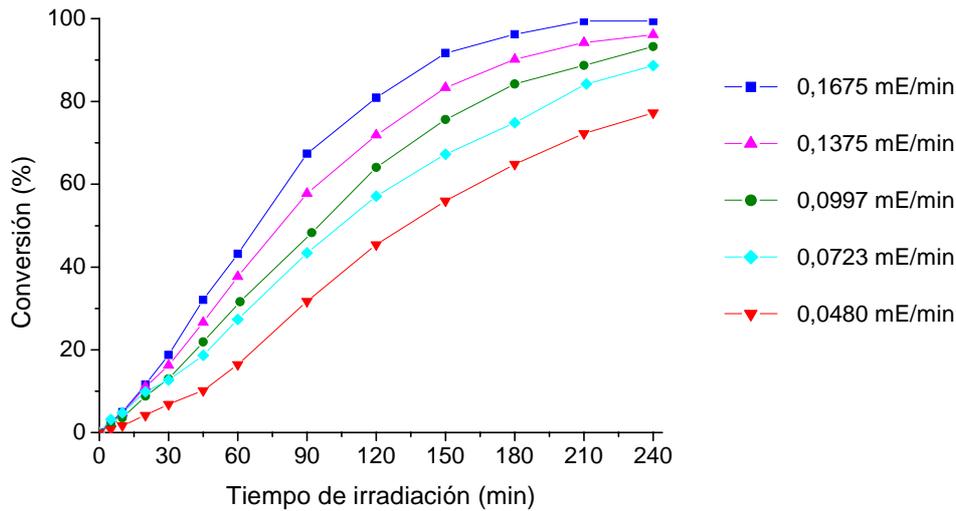


Figura 33: Degradación del AM en efluente inoculado en función del flujo fotónico.

Se observa como al trabajar con disoluciones de efluentes de depuradora también existe una variación en la eficacia del proceso de degradación en función del filtro empleado. Fijándonos, por ejemplo, para un tiempo de reacción 90 minutos, se alcanza una conversión del 67% cuando no se utiliza filtro, dicho valor disminuye a 58%, 48%, 43% y 31% según aumentamos el recubrimiento utilizado en cada filtros respectivamente.

En la figura 34, se representa la relación existente entre la conversión de AM obtenida en 120 minutos de reacción y el caudal de radiación incidente, para estudiar si al tratar efluentes de depuradora se aprovechan mayor número de fotones incidentes en la oxidación de compuestos químicos.

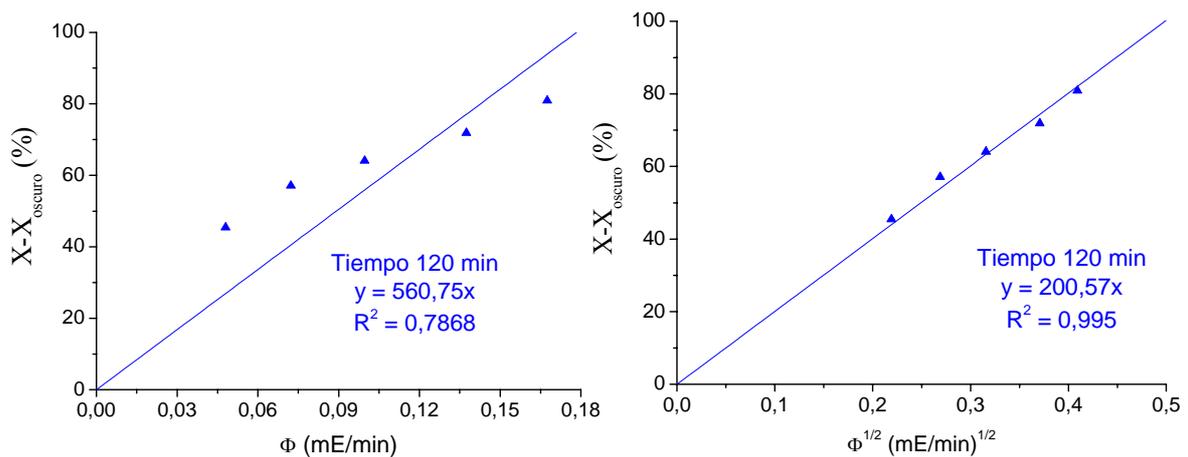


Figura 34: Conversión de AM con TiO₂ en suspensión en efluente inoculado vs: derecha caudal de radiación incidente; izquierda raíz cuadrada del caudal de radiación.

El comportamiento que se observa es el mismo que para la disolución de AM en agua desionizada. La conversión presenta una relación lineal respecto a la raíz cuadrada del caudal de

radiación incidente debido a que la radiación es muy intensa y no se aprovechan todos los fotones que llegan al medio debido a los fenómenos de recombinación.

A la vista de los últimos experimentos, el resultado obtenido en oxidación de compuestos químicos también es extrapolable para desinfección cuando trabajamos con efluentes de depuradoras y el catalizador en suspensión.

En la figura 35 se realiza una comparación de la oxidación del AM en los distintos tipos de agua cuando se trabaja con el catalizador en suspensión.

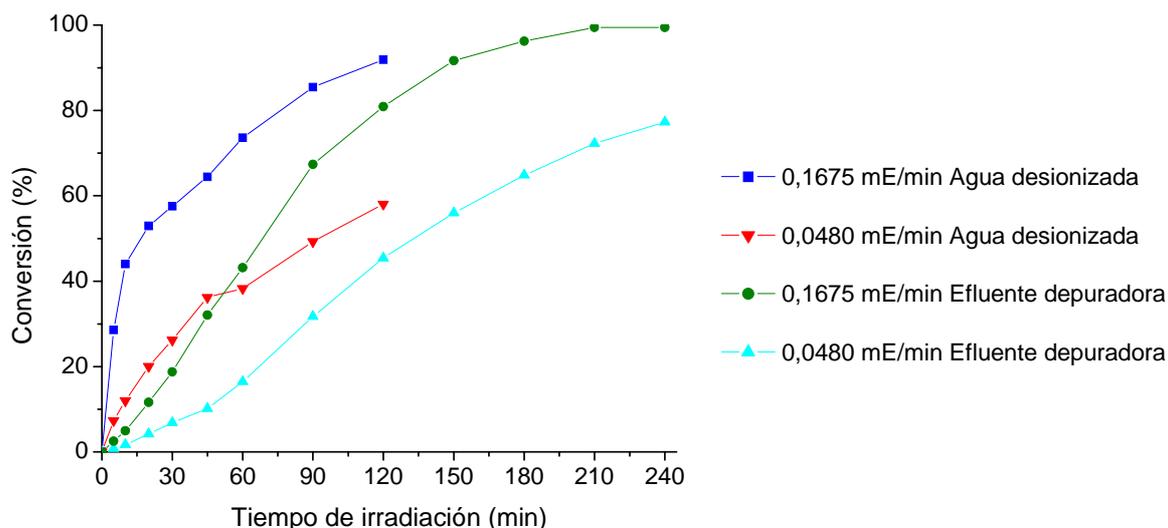


Figura 35: Comparación de la oxidación de AM con el TiO_2 en suspensión en las diferentes aguas y el máximo y mínimo caudal de radiación disponible.

En este caso, al igual que sucedía en los ensayos de desinfección, el tiempo necesario para obtener unos resultados de conversión similares es mayor cuando se tratan efluentes de depuradora que cuando se utiliza agua desionizada. En este caso, la causa más importante para explicar este comportamiento radica en la competencia por los radicales hidroxilo.

La utilización de filtros con 5 recubrimientos de negro diferentes no aporta mucha información adicional sobre el proceso, por ello, los próximos experimentos que se realizan para el estudio de la oxidación de contaminantes se emplean únicamente 3 filtros para poder observar diferencias más significativas.

5.3. CATALIZADOR SOPORTADO SOBRE TUBOS.

Como ya se ha explicado anteriormente, la utilización de sistemas con catalizadores en suspensión requieren de una etapa de separación y recuperación del catalizador tras el proceso fotocatalítico, lo que supone un incremento en los costes del proceso. Por ello, como solución para

evitar esta etapa, se propone como alternativa la utilización de catalizadores inmovilizados que consiguen mejorar el rendimiento del sistema facilitando así su aplicación a gran escala.

El objetivo de este apartado es conocer la eficiencia del proceso fotocatalítico de desinfección y degradación de compuestos orgánicos, utilizando el catalizador de TiO_2 inmovilizado sobre uno de los tubos de vidrio que constituye el reactor. La preparación de dicho tubo se realizó mediante un proceso de recubrimiento por inmersión explicado en el apartado 4.1. El grosor del recubrimiento fue el óptimo para absorber la radiación, garantizando así la máxima actividad fotocatalítica.

Al igual que en el caso del catalizador en suspensión, en primer lugar se determinó el comportamiento del catalizador en condiciones ideales, utilizando agua desionizada y después se estudió su comportamiento en sistemas reales, utilizando el efluente de depuradora de aguas residuales. En los diferentes experimentos realizados, se continúa utilizando *E. coli* y *E. faecalis* con una concentración de 10^6 UFC/mL y Azul de Metileno con una concentración de $20 \mu\text{M}$ para los estudios de desinfección y degradación de contaminantes orgánicos, respectivamente.

5.3.1. EXPERIMENTOS CON AGUA DESIONIZADA.

5.3.1.1. DESINFECCIÓN BACTERIANA.

ESCHERICHIA COLI

Como el experimento control sin catalizador ya se ha realizado en el apartado 5.2.1.1, figura 14, se procede al estudio de la cinética del proceso y a la evaluación de la utilización de los filtros en este nuevo sistema.

Los resultados obtenidos tras la aplicación conjunta de luz UV, catalizador soportado y la utilización de los diferentes filtros se muestran en la figura 36.

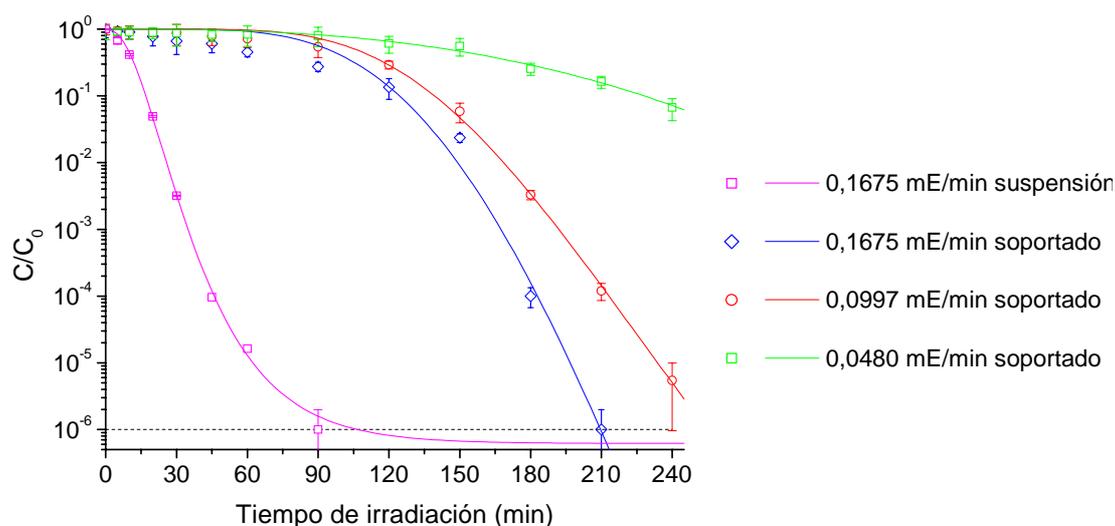


Figura 36: Inactivación de *E. coli* en agua desionizada con el TiO_2 inmovilizado sobre tubo en función del flujo fotónico.

Se observa una disminución en la concentración de *E.coli* hasta el límite detectable, es decir, desinfección total (disminución de 6 órdenes logarítmicos) tras 210 minutos de tratamiento fotocatalítico cuando no se emplea filtro en el proceso. La desinfección total no se alcanza cuando se utilizan cualquiera de los dos filtros. Para un mismo tiempo de reacción, se consigue una reducción de 3,9 órdenes logarítmicos con el recubrimiento del 25% y tan solo se reduce 0,79 al emplear un recubrimiento del 50%.

Aunque en el apartado 5.5 se estudiará más en detalle las diferencias existentes en el proceso fotocatalítico en función de la configuración del reactor, se observa como la inactivación de *E.coli* en agua desionizada cuando el catalizador está soportado sobre tubo requiere más tiempo que cuando se encuentra en suspensión. La explicación más clara ante este comportamiento es la reducción del área superficial disponible cuando el catalizador se encuentra soportado, lo que conlleva a una menor superficie activa que interaccione con la bacteria y a una menor superficie accesible a la luz, generándose menos especies oxidantes.

ENTEROCOCCUS FAECALIS

Se procede de la misma manera que en el estudio de *E.coli*. En este caso, el experimento control sin catalizador se realizó en el apartado 5.2.1.1, figura 18. Los resultados obtenidos tras la aplicación conjunta de luz UV, catalizador soportado y la utilización de los diferentes filtros se muestran en la figura 37.

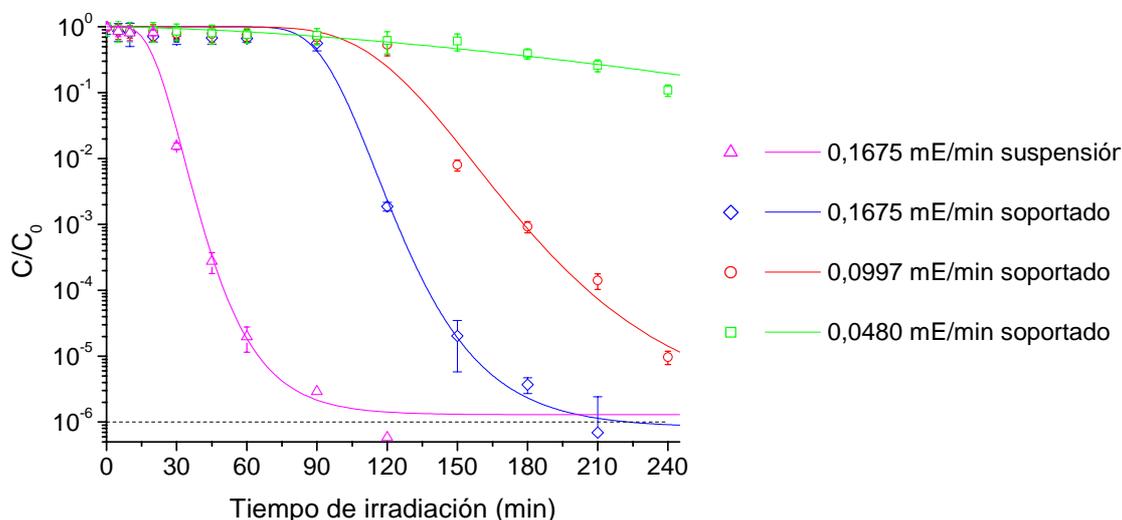


Figura 37: Inactivación de *E.faecalis* en agua desionizada con el TiO₂ inmovilizado sobre tubo en función del flujo fotónico.

Se observa una completa desinfección de *E.faecalis* tras 210 minutos de tratamiento fotocatalítico sin filtro. Los órdenes de magnitud alcanzados a ese mismo tiempo de reacción para cada uno de los filtros son de 3,85 órdenes logarítmicos y 0,58 para los filtros con recubrimientos del 25% y 50% respectivamente. La inactivación que sufre *E.faecalis* cuando el catalizador se encuentra en suspensión es mucho más rápida que cuando se encuentra soportado ya que como se observa en la

figura 37 tan solo son necesarios poco más de 100 minutos para conseguir una desinfección completa. La razón principal ya se ha explicado con anterioridad, se debe al hecho de que cuando el catalizador está en suspensión tiene mayor superficie activa disponible para reaccionar con los fotones procedentes de la lámpara, lo que conduce a la generación de mayor número de radicales hidroxilo.

A continuación, se muestra en la figura 38 que una comparativa de ambas bacterias en agua desionizada.

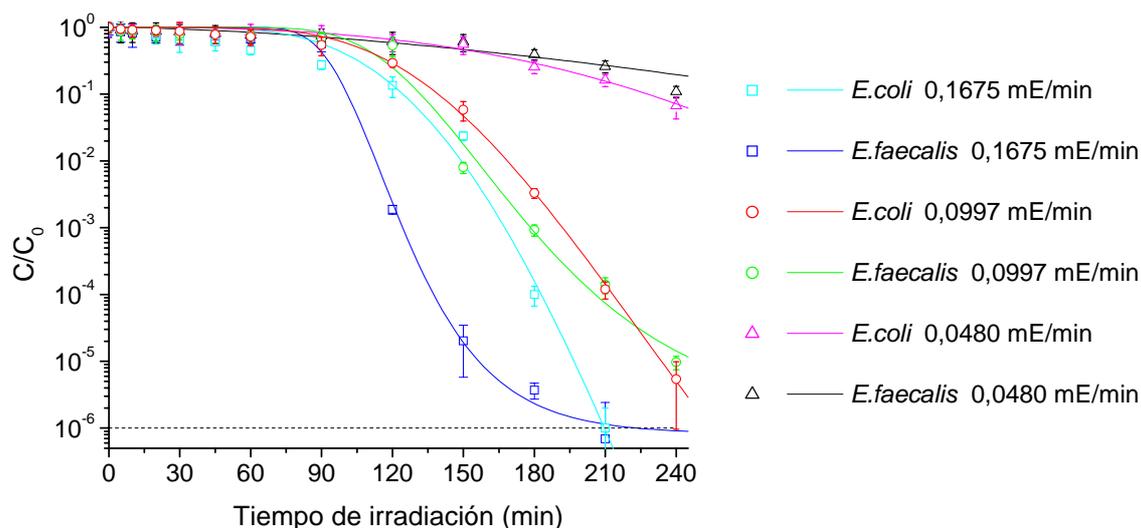


Figura 38: Inactivación de *E. coli* y *E. faecalis* en aguas desionizadas con el TiO_2 inmovilizado sobre tubo en función del flujo fotónico.

La influencia del caudal de radiación sobre ambas bacterias es significativa. La desinfección final obtenida para cada filtro es similar en ambas bacterias pero se observan claras diferencias en la trayectoria cuando se trabaja sin filtro, puesto que el retardo inicial es más evidente para la *E. faecalis* tal y como se observaba también cuando el catalizador se encontraba en suspensión.

5.3.1.2. OXIDACIÓN DE COMPUESTOS QUÍMICOS.

- Influencia del flujo fotónico y estudio cinético:

En la figura 39 se evalúa la utilización de los filtros en esta nueva configuración para la oxidación del AM partiendo de una concentración inicial de $20\mu\text{M}$ en una solución de agua desionizada.

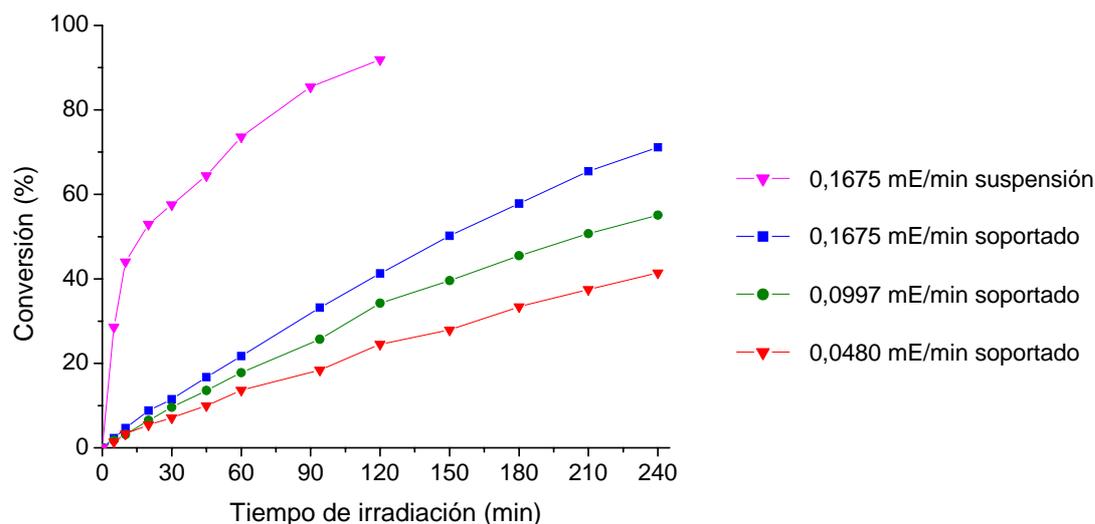


Figura 39: Conversión de AM en agua desionizada con TiO_2 inmovilizado sobre tubo en función del flujo fotónico.

La figura muestra que cuando el catalizador se encuentra en suspensión, a los 120 minutos de reacción se logra alcanzar un 92% de conversión, mientras que con el catalizador inmovilizado sobre tubo tan solo se llega a un 41%. Esto hace necesario tener que prolongar el tratamiento hasta 240 minutos, momento en el que los valores finales de conversión corresponden al 71%, 55% y 41,5% al utilizar los filtros con los recubrimientos del 0%, 25% y 50% respectivamente.

Estas menores conversiones pueden ser debidas al hecho de que el catalizador al encontrarse soportado, presenta menor superficie activa accesible a la luz disminuyendo la cantidad de radicales hidroxilo disponibles para oxidar el colorante, por tanto, se puede concluir que los resultados obtenidos en la degradación de contaminantes orgánicos son extrapolables a desinfección y viceversa puesto que se observa el mismo comportamiento.

5.3.2. EXPERIMENTOS CON EFLUENTES DE DEPURADORA.

Al trabajar con agua desionizada no se tiene en cuenta la presencia común de iones y materia orgánica en agua, causantes de una posible desactivación de la superficie del catalizador y la disminución de la eficacia final del sistema. El objetivo de este apartado es conocer el rendimiento del proceso fotocatalítico cuando se tratan aguas procedentes de un efluente de depuradora utilizando TiO_2 inmovilizado sobre tubos.

5.3.2.1. DESINFECCIÓN BACTERIANA.

ESCHERICHIA COLI

El experimento control sin catalizador ya se ha realizado en el apartado 5.2.2.1, figura 26, por lo que se procede al estudio de la cinética del proceso y a la evaluación de la utilización de los filtros tal y como se ha estudiado para el agua desionizada.

Los resultados obtenidos tras la aplicación conjunta de luz UV, catalizador soportado y la utilización de los diferentes filtros se muestran en la figura 40.

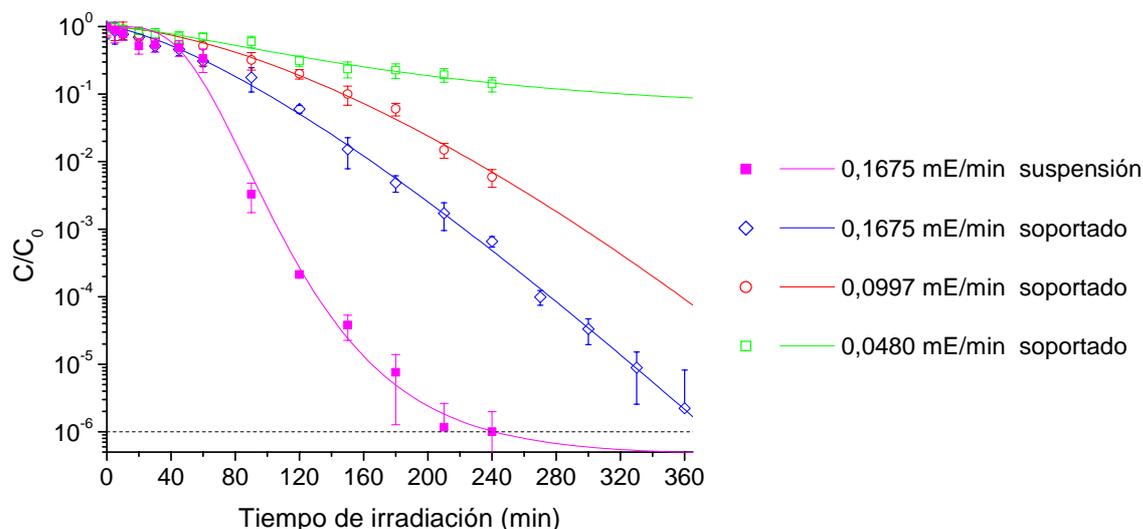


Figura 40: Inactivación de *E.coli* en efluente inoculado con TiO_2 inmovilizado en tubo en función del flujo fotónico.

Analizando las relaciones de desinfección para los diferentes caudales de radiación, se tiene que se alcanza 6 órdenes logarítmicos de reducción a los 360 minutos cuando se dispone de todo el caudal de radiación incidente, 2,23 órdenes logarítmicos con el filtro que tiene un recubrimiento del 25% tras 240 minutos de reacción y tan solo se consigue una reducción de 0,85 órdenes logarítmicos con el filtro del 50% de recubrimiento para el mismo tiempo.

Se observa que el tiempo necesario para conseguir la inactivación de una suspensión de *E.coli* en un efluente de depuradora cuando se trabaja con el catalizador soportado sobre tubo es mucho mayor que cuando el catalizador se encuentra en suspensión, son necesarias 2 horas más de reacción. Esta comparación es idéntica a la observada entre ambas configuraciones cuando el estudio se realiza en aguas desionizadas para *E.coli* puesto que como se observa en la figura 36 también son necesarias 2 horas más de reacción para conseguir el mismo valor de desinfección, aunque hay que destacar que el tiempo empleado para conseguirlo es menor. Por tanto, el menor aprovechamiento de los fotones incidentes en el medio de reacción por estar trabajando con el catalizador soportado sumado a la competencia existente entre las bacterias y los compuestos orgánicos que forman parte del efluente son las causas que hace que esta configuración necesite de mayores tiempos para que la desinfección alcance el límite de detección.

ENTEROCOCCUS FAECALIS

Siguiendo el mismo procedimiento que para el estudio de *E.coli* y, sabiendo que el experimento control se recoge en la figura 29, se muestran en la figura 41 los resultados obtenidos tras la aplicación conjunta de luz UV, catalizador soportado y la utilización de los diferentes filtros sobre una suspensión de *E.faecalis* en aguas procedentes de un efluente de depuradora.

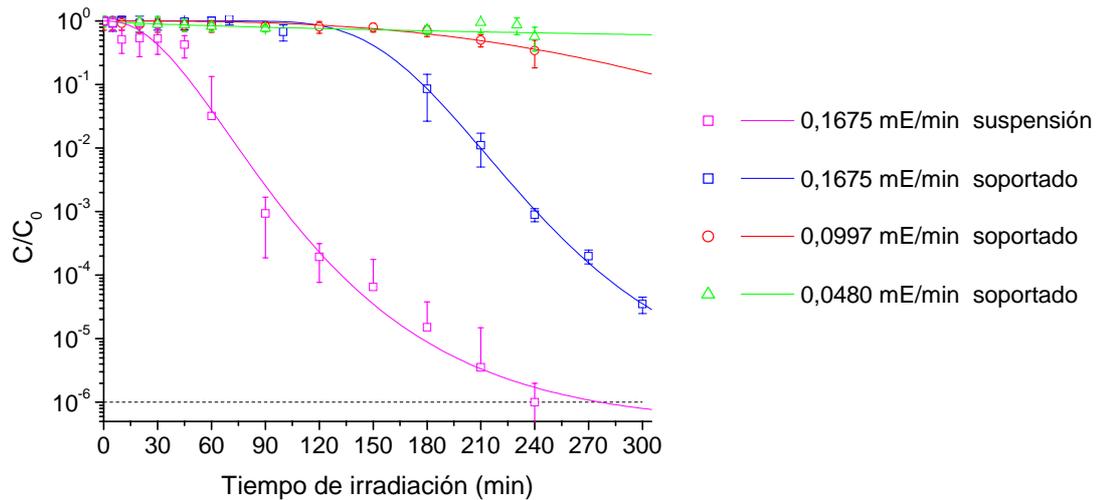


Figura 41: Inactivación de *E. faecalis* en efluente inoculado con TiO_2 inmovilizado en tubo en función del flujo fotónico.

La inactivación descrita por *E. faecalis* no es tan significativa como en el resto de experimentos realizados con anterioridad. Se obtienen reducciones de órdenes logarítmicos de 4,45 a los 300 minutos cuando se trabaja con todo el caudal de radiación incidente, 0,47 con el filtro del 25% de recubrimiento tras 240 minutos de reacción y únicamente se alcanza una reducción de 0,25 con el filtro de 50% de recubrimiento para el mismo tiempo. El resultado de una inactivación tan insuficiente puede deberse a dos motivos, la configuración de la pared celular de la bacteria Gram-positiva junto con la utilización del catalizador inmovilizado.

Cuando el catalizador se encuentra en suspensión la inactivación consigue alcanzar el límite de detección tras 240 minutos de tratamiento, por tanto, este resultado coincide con lo observado a lo largo de este apartado ya que el tiempo necesario para la inactivación aumenta al trabajar con el catalizador inmovilizado.

Se muestra en la figura 42 una comparación de la inactivación de ambas bacterias cuando se trabaja en el efluente de depuradora con el catalizador inmovilizado sobre tubo.

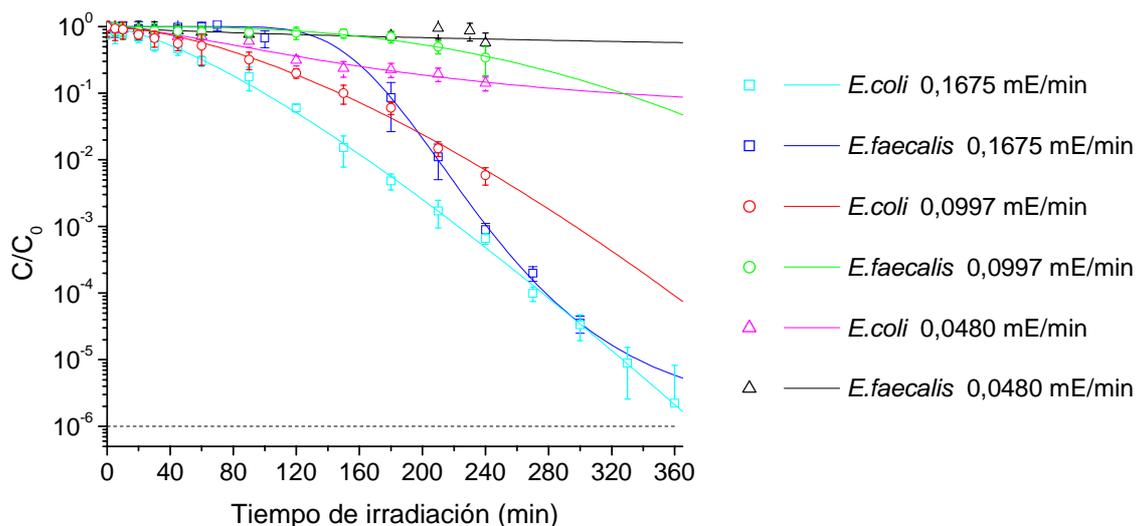


Figura 42: Inactivación de *E. coli* y *E. faecalis* en efluente inoculado con el TiO_2 inmovilizado sobre tubo en función del flujo fotónico.

Se observa que si existen claras diferencias en la inactivación de las bacterias puesto que cuando se trabaja con un $Q_{\text{radiación}} = 0,1675 \text{ mE/min}$ se tiende a alcanzar el mismo grado de inactivación pero la trayectoria descrita por la *E. faecalis* muestra la mayor resistencia que ofrece dicha bacteria ya que son necesarias mayor número de especies oxidantes para dañar la pared celular, lo que se traduce en la mayor duración del hombro, hasta los 130 minutos de tratamiento no se observan signos de desinfección.

A continuación, se representa en la figura 43, un breve resumen de los estudios realizados con el catalizador soportado para desinfección con los dos tipos de bacterias y los dos tipos de aguas utilizadas, eligiendo el máximo caudal de radiación incidente.

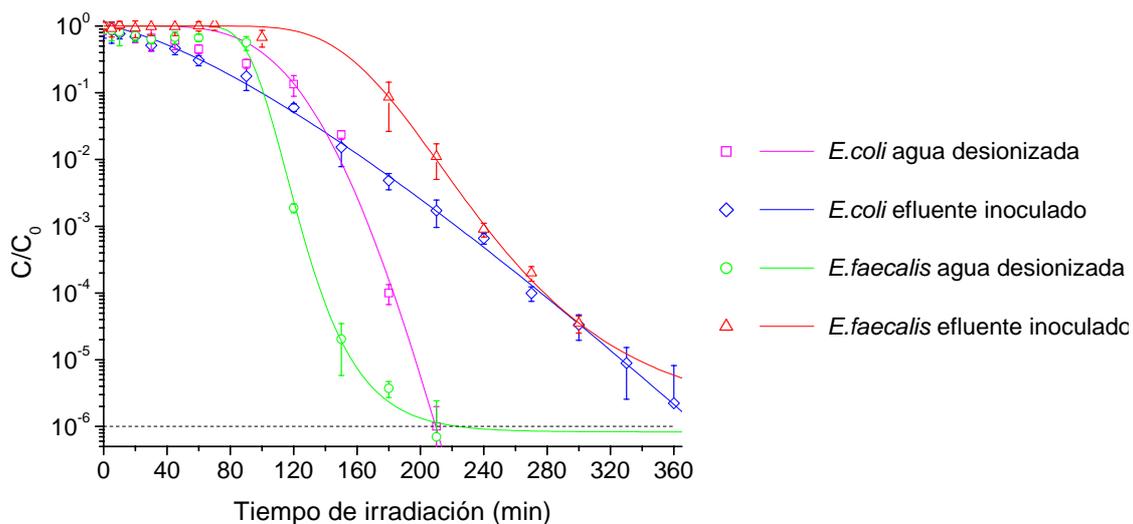


Figura 43: Comparación de ambas bacterias en los dos tipos de agua en estudio con el TiO_2 soportado sobre tubos con un $Q_{\text{radiación}} = 0,1675 \text{ mE/min}$.

Observando la figura, se puede afirmar que el proceso de fotocatalisis es más rápido empleando agua desionizada que efluentes inoculados, lo cual coincide con los resultados obtenidos en suspensión, por lo que la explicación ante este comportamiento es análoga (Fernández, 2004), se debe al estrés al que están sometidos los microorganismos en ausencia de determinados iones y compuestos orgánicos que se encuentran en las aguas residuales, lo cual conlleva al debilitamiento de la pared celular siendo más fáciles de atacar.

Por otro lado, si se observa la inactivación descrita por *E.faecalis* en ambos casos, se remarca la mayor resistencia que presenta la bacteria Gram-positiva frente a la Gram-negativa al comienzo de la desinfección, alcanzándose los mismos valores de inactivación para tiempos elevados.

5.3.2.2. OXIDACIÓN DE COMPUESTOS QUÍMICOS.

Se parte de una concentración inicial de 20 μM de AM en un efluente de depuradora. La figura 44 recoge los resultados obtenidos tras la aplicación conjunta de luz UV, catalizador soportado y la utilización de los diferentes filtros.

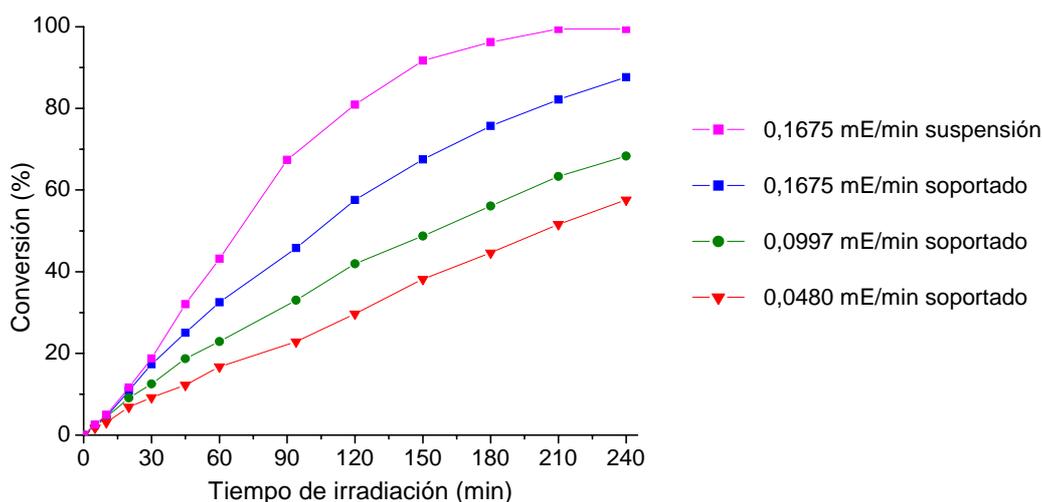


Figura 44: Conversión de AM en efluente inoculado con TiO_2 soportado sobre tubo en función del flujo fotónico.

Las conversiones alcanzadas en estos ensayos en el tiempo final de reacción corresponden a 87% cuando no se utiliza filtro, 68% al utilizar el filtro con un 25% de recubrimiento y, por último, se obtiene un 57% cuando se trabaja con el filtro del 50% de opacidad. La conversión que se registra para ese mismo tiempo cuando se trabaja con el catalizador en suspensión es del 99%. Sin embargo, si comparamos este comportamiento con el descrito en aguas desionizadas, figura 39, las diferencias no son tan evidentes.

A continuación, para poder comparar la influencia del tipo del agua en la oxidación del AM cuando el catalizador se encuentra inmovilizado sobre tubo de vidrio, se presentan en la figura 45 los resultados obtenidos cuando no se emplea filtro y cuando se utiliza el de mayor recubrimiento.

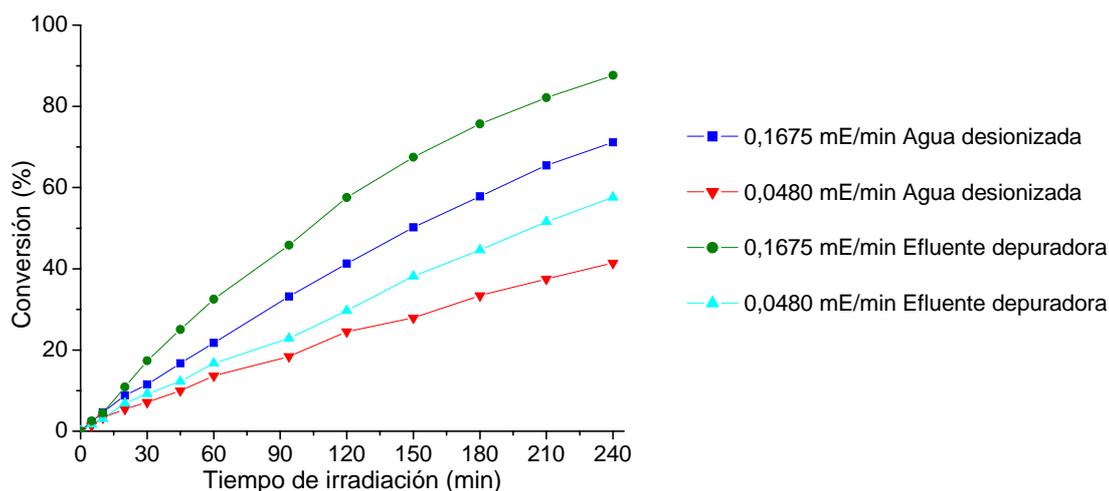


Figura 45: Comparación de la oxidación de AM con el TiO_2 soportado sobre tubo en las diferentes aguas y el máximo y mínimo caudal de radiación disponible

Se aprecia un comportamiento diferente al observado en desinfección puesto que en el caso de oxidación de contaminantes orgánicos, se obtienen mayores conversiones al tratar aguas procedentes de efluentes de depuradora que cuando se estudia el caso ideal que tiene lugar en agua desionizada. Esto puede ser debido a que el efluente de la depuradora tiene un pH más básico que el agua desionizada, favoreciéndose la adsorción del colorante sobre el catalizador inmovilizado lo que supondría una elevada mejora en el proceso debido a la baja eficacia que presenta el catalizador inmovilizado por tener menor área superficial activa.

Por otro lado, destacar que el AM sigue la misma tendencia que el microorganismo al disminuir el caudal de radiación ya que este es un parámetro físico-químico al que no afecta el tipo de contaminante.

5.4. CATALIZADOR SOPORTADO SOBRE ANILLOS.

Como ya se mencionó en los apartados anteriores, la utilización de catalizadores inmovilizados evita tener que hacer una etapa posterior de separación y recuperación del catalizador, reduciéndose de esta manera los costes del proceso. Sin embargo, el rendimiento de la reacción se ha visto que disminuye como consecuencia de la reducción del área superficial al utilizar como soporte el tubo de vidrio. Se determinará en este apartado, la influencia en el proceso de fotocatalisis en desinfección y oxidación de compuestos orgánicos, el empleo del catalizador soportado sobre anillos Raschig, analizando posteriormente las diferencias entre los diferentes catalizadores empleados.

La preparación de los catalizadores inmovilizados sobre anillos Raschig, se realizó mediante un proceso de recubrimiento por inmersión explicado en el apartado 4.1. El grosor del recubrimiento fue el óptimo para absorber la radiación, garantizando así la máxima actividad fotocatalítica. Este valor fue hallado en estudios previos. (Martínez, 2008).

En este caso, se determinó el comportamiento del catalizador en condiciones ideales, utilizando agua desionizada y después, se estudió su comportamiento en sistemas reales, utilizando un efluente de depuradora de aguas residuales. En los diferentes experimentos realizados, se continúa utilizando *E.coli* y *E.faecalis* con una concentración de 10^6 UFC/mL y Azul de Metileno (AM) con una concentración de $20 \mu\text{M}$ para los estudios de desinfección y degradación de contaminantes orgánicos, respectivamente. Señalar que para este tipo de configuración, no se ha realizado el estudio del flujo fotónico sobre el sistema.

5.4.1. DESINFECCIÓN BACTERIANA.

Los resultados obtenidos tras la aplicación conjunta de luz UV, catalizador soportado sobre anillos y la utilización de las diferentes bacterias en los distintos tipos de aguas se muestran en la figura 46.

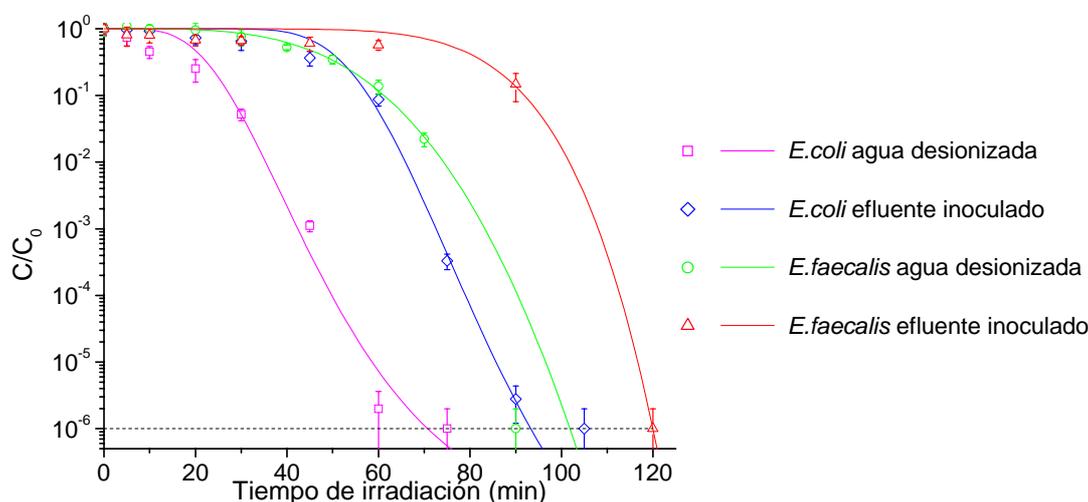


Figura 46: Inactivación de ambas bacterias con el catalizador soportado sobre anillos Raschig con un $Q_{\text{radiación}}=0,1675 \text{ mE/min}$.

Se observa como se alcanza la completa desinfección en ambas bacterias en los dos tipos de aguas, por tanto, se puede determinar que la actividad que presenta el TiO_2 soportado sobre los anillos Raschig es buena.

En primer lugar, centrándonos en las reacciones llevadas a cabo en agua desionizada, se observa una disminución en la concentración de *E.coli* de 6 órdenes logarítmicos en tan solo 75 minutos mientras que para conseguir dicha disminución en *E.faecalis* son necesarios 90 minutos de reacción. En segundo lugar, fijándonos en las realizadas para efluentes de depuradora, el comportamiento es el mismo puesto que la inactivación completa de *E.coli* se realiza a los 90 minutos de reacción mientras que para *E.faecalis* son necesarios 120 minutos.

En este sistema, la resistencia que ofrece la bacteria Gram-negativa a la inactivación es menor que la Gram-positiva, por ello, se elimina antes.

5.4.2. OXIDACIÓN DE COMPUESTOS QUÍMICOS.

Se llevaron a cabo experimentos de degradación del AM para el catalizador inmovilizado sobre anillos en los distintos tipos de aguas en estudio. Los resultados se muestran en la figura 47.

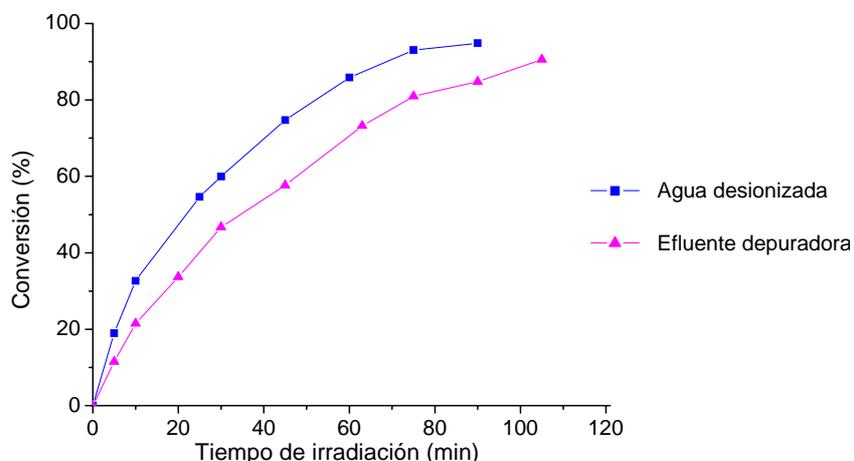


Figura 47: Comparación de la oxidación de AM con el catalizador soportado sobre anillos Raschig con un $Q_{\text{radiación}}=0,1675 \text{ mE/min}$.

Se observa la elevada actividad fotocatalítica puesto que se alcanzan conversiones superiores al 90% en 75 minutos de reacción cuando se estudian aguas desionizadas y son necesarios 105 minutos al trabajar con aguas procedentes de efluentes de depuradora. Por tanto, esta elevada actividad justifica que la desinfección también tenga lugar en tiempos tan bajos.

5.5. COMPARATIVA CONFIGURACIÓN REACTOR.

5.5.1. DESINFECCIÓN BACTERIANA.

La comparación de los resultados experimentales obtenidos para los dos tipos de bacterias, con el máximo flujo de fotones, usando catalizador en suspensión e inmovilizado sobre los diferentes soportes utilizados aparecen recogidos en las figuras 48 y 49. Destacar que en todos los casos la concentración de catalizador utilizada fue optimizada, permitiendo la absorción completa del flujo de fotones y garantizando la máxima actividad fotocatalítica.

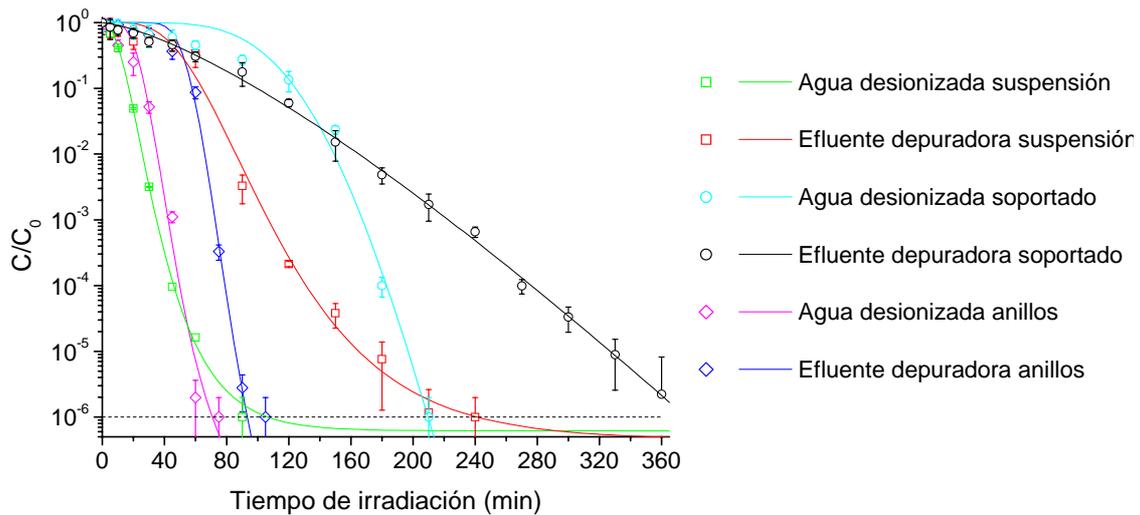


Figura 48: Inactivación de *E.coli* en los dos tipos de aguas con las distintas configuraciones de catalizador y un $Q_{\text{radiación}}=0,1675$ mE/min.

Se puede afirmar que los resultados obtenidos cuando el catalizador se encuentra soportado sobre anillos son equiparables a los del catalizador en suspensión, requiriendo la inactivación de la bacteria hasta el límite detectable el menor tiempo.

Atendiendo a los experimentos realizados con el catalizador en suspensión y soportado sobre tubos, los resultados obtenidos coinciden con los estudios realizados por otros autores (Rincón y Pulgarín, 2003, 2004; Gummy y col., 2006b) puesto que cuando utilizan TiO_2 inmovilizado el tiempo necesario para la inactivación de la bacteria aumenta. Para dar una explicación a la menor eficacia de los procesos fotocatalíticos que emplean catalizador soportado se han barajado varias hipótesis:

- La bacteria debe adsorberse sobre el catalizador, no estando este proceso favorecido. En el caso del catalizador en suspensión, era éste el que se adsorbería sobre la bacteria.
- El catalizador soportado presenta una reducción del área superficial, por tanto, se tiene una menor superficie activa accesible a la luz para generar especies oxidantes que ataquen a la bacteria, así como una menor superficie activa de interacción con la bacteria.
- La llegada de oxígeno a las capas más profundas de catalizador se ve limitada.
- Puesto que el catalizador está fijo, no es posible que pequeñas partículas de TiO_2 (30-50 nm) penetren en el interior de la bacteria ($\sim 1 \mu\text{m}$) y causen mayor daño intracelular.

Todas estas situaciones llevan a un aumento del tiempo de demora inicial necesario para que las bacterias se adsorban en el catalizador y que los radicales $\cdot\text{OH}$ consigan que la bacteria deje de ser viable. Por ello, la eficacia del proceso se ve disminuida a la vez que aumenta el tiempo necesario para llevarla a cabo.

Otra de las diferencias significativas existentes entre el catalizador en suspensión e inmovilizado, es la presencia de una cola a tiempos finales cuando se trabaja con el catalizador en suspensión y que no está presente en inmovilizado. Una posible explicación a este hecho radica en la liberación de los compuestos orgánicos e inorgánicos que tienen lugar durante el ataque de los radicales $\cdot\text{OH}$ a las bacterias. La concentración de estos subproductos aumenta con el tiempo dificultando así la incidencia de la radiación sobre las partículas de catalizador más lejanas, lo que conlleva a una disminución de los radicales oxidantes, relanzándose el proceso en los tiempos finales. Sin embargo, cuando se trabaja con TiO_2 inmovilizado, la capacidad para generar los radicales $\cdot\text{OH}$ no se ve influenciada con el tiempo puesto que al encontrarse soportado sobre la pared del tubo interno del reactor, no existiría competencia por el caudal de radiación entre el catalizador y los subproductos generados en la lisis bacteriana.

La comparación entre el catalizador soportado sobre anillos Raschig y las otras dos configuraciones estudiadas no se ajusta a la explicación anteriormente dada puesto que el comportamiento del proceso fotocatalítico varía en función del soporte elegido. Así, la mejor eficacia fotocatalítica se registra cuando el catalizador se encuentra soportado sobre anillos.

Este comportamiento es coherente puesto que el área interfacial disponible para realizar la fotocatalisis es mucho mayor cuando el TiO_2 se encuentra sobre este soporte. Otro hecho que se debe tener en cuenta es el patrón de flujo en función de la configuración estudiada puesto que podría influir en la eficacia de la desinfección. Así, la presencia de anillos en el interior del reactor, lo que se puede extrapolar a un reactor de lecho fijo, provoca un aumento en la pérdida de carga que puede influir en el régimen de circulación y, por tanto, en el contacto entre catalizador y microorganismo. Se tendría que llevar a cabo un estudio más profundo para determinar si la inactivación que tiene lugar es debida únicamente a fotocatalisis o si el simple hecho de transitar con un régimen de circulación elevado es significativo en la desinfección.

Observando la figura 49, podemos determinar que el comportamiento descrito por *E.faecalis* es similar a *E.coli*, puesto que la configuración más eficiente es el TiO_2 soportado sobre anillos seguido del catalizador en suspensión y, por último, se obtienen peores eficacias en la desinfección en los soportados sobre tubos.

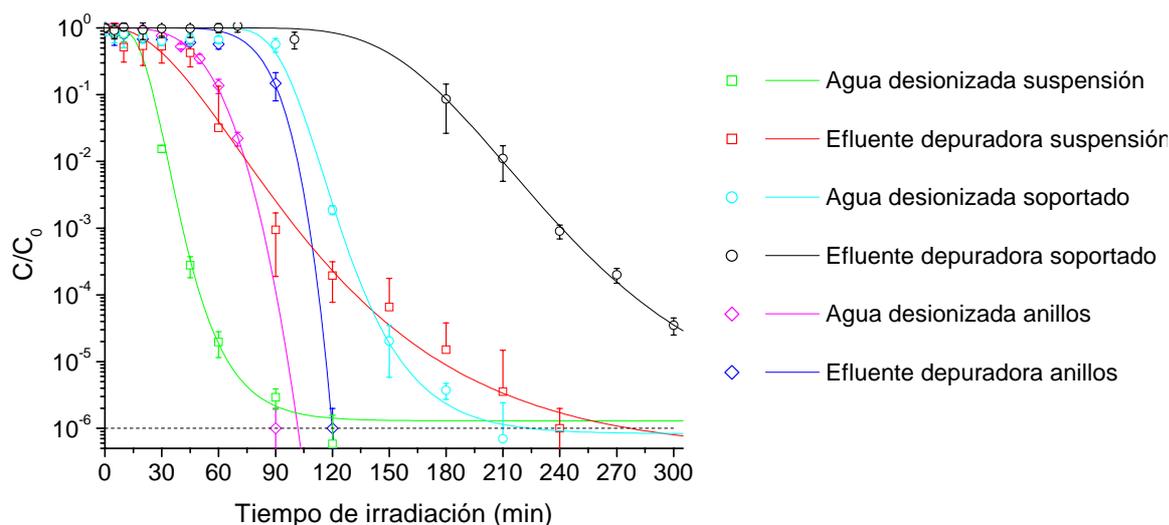


Figura 49: Inactivación de *E.faecalis* en los dos tipos de aguas con las distintas configuraciones de catalizador y un $Q_{radiación}=0,1675$ mE/min.

5.5.2. OXIDACIÓN DE COMPUESTOS QUÍMICOS.

Se procede a realizar la misma comparación hecha para desinfección. Las figuras 50 y 51 muestran los resultados obtenidos en la oxidación del azul de metileno para los dos tipos de agua en estudio por separado, con el máximo flujo de fotones, usando catalizador en suspensión e inmovilizado sobre los diferentes soportes.

Observando la figura 50, se puede afirmar que el orden de eficacia de los distintos soportes del catalizador obtenidos en la oxidación del AM coincide con los resultados derivados del estudio de desinfección. Así, el catalizador que presenta mayor eficacia es el que se encuentra soportado sobre anillos puesto que es el que requiere menor tiempo para alcanzar elevadas conversiones, en 90 minutos la conversión es próxima al 95%, seguido por el catalizador en suspensión que requiere 120 minutos de reacción para conseguir un 90% y, por último, el catalizador inmovilizado sobre tubos de vidrio puesto que tras 4 horas de reacción se llega a tan solo a un 70% de conversión.

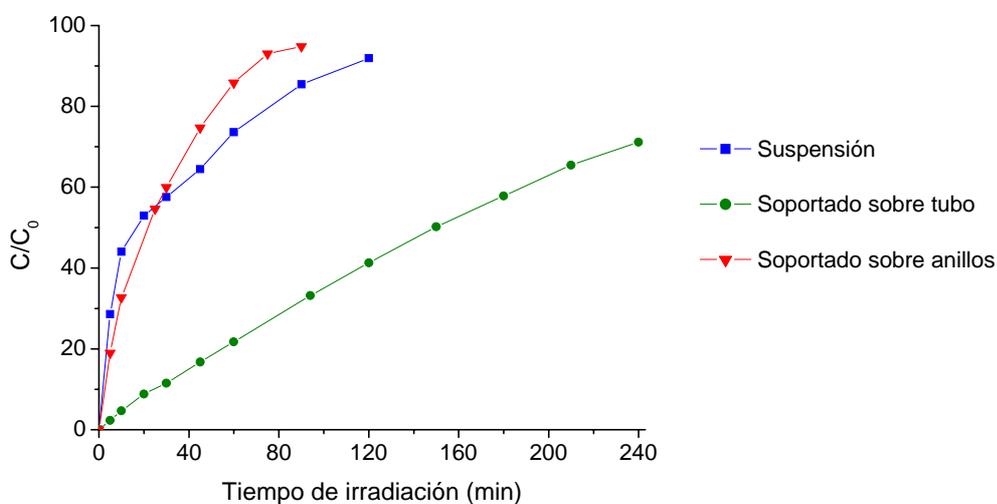


Figura 50: Comparación de las tres configuraciones del reactor en agua desionizada con un $Q_{radiación}=0,1675$ mE/min.

Atendiendo a los experimentos realizados con el catalizador en suspensión y soportado sobre tubos, vemos como existe una clara diferencia de actividad catalítica. Como ya se ha mencionado a lo largo de este proyecto, el catalizador en suspensión posee mayor superficie activa que cuando se encuentra soportado sobre tubos, por ello, se generan más especies oxidantes responsables de la oxidación del azul de metileno. Por otro lado, cuando se utiliza catalizador en suspensión, éste está disponible en todo el volumen de reacción aumentando la posibilidad de interacción con el AM.

Si nos centramos en los resultados obtenidos para el catalizador soportado sobre anillos Raschig vemos como coinciden con el comportamiento observado para desinfección puesto que es la configuración que presenta mayor eficacia. La explicación de esta conducta se explica por la elevada área interfacial disponible al encontrarse el TiO_2 sobre este soporte, sin olvidar la posible influencia que tendría que ser estudiada, del régimen de circulación que se da en esta configuración.

En la figura 51 se observa el mismo comportamiento al descrito en la oxidación de azul de metileno en agua desionizada puesto que el que mayor eficacia presenta es el catalizador soportado sobre anillos consiguiendo una conversión del 90% en 105 minutos de reacción, seguido del catalizador en suspensión que tiene una conversión del 92% en 120 minutos y, finalmente, el catalizador soportado sobre tubos que son necesarios 240 minutos para alcanzar el 88%.

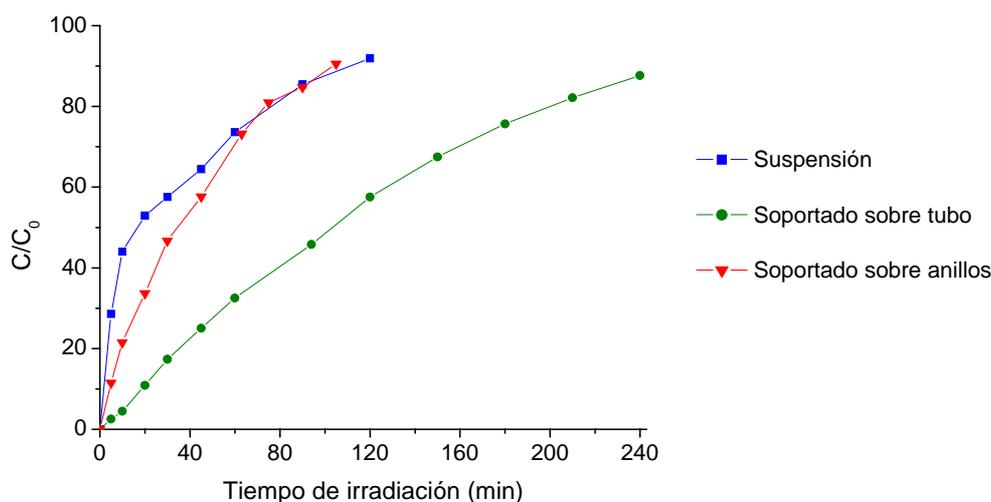


Figura 51: Comparación de las tres configuraciones del reactor en un efluente de depuradora con un $Q_{\text{radiación}}=0,1675 \text{ mE/min}$.

6. CONCLUSIONES.

Las principales conclusiones derivadas del estudio llevado a cabo son las siguientes:

- Los resultados obtenidos en la evaluación de la actividad de procesos fotocatalíticos de oxidación de contaminantes nos siempre pueden extrapolarse a procesos de desinfección fotocatalítica, ya que aunque algunas variables solo tienen efecto sobre las etapas fisicoquímicas del proceso (p.ej. la intensidad de radiación), otros factores influyen sobre aspectos microbiológicos que condicionan la sensibilidad de los microorganismos al tratamiento (p.ej. la composición del agua).
- La influencia del flujo de radiación es equivalente tanto en los procesos de desinfección como en los del oxidación de contaminantes químicos, por lo que el diseño y optimización del campo de radiación del reactor fotocatalítico puede realizarse utilizando un contaminante modelo fácil de seguir (p. ej un colorante) en vez de tener que trabajar directamente con modelos biológicos.
- La composición química del agua a tratar tiene un gran impacto en los tiempos de tratamiento requeridos, por lo que es fundamental que el diseño del proceso se realice teniendo en cuenta el efluente real sobre el que se va a aplicar.
- Pese a que los resultados muestran que las bacterias Gram-positivas son más resistentes a la inactivación que las bacterias Gram-negativas, esto no se traduce en diferencias significativas en los tiempos necesarios para alcanzar la inactivación total, por lo que es posible utilizar *E.coli* como único indicador de la evolución del proceso.
- La mayor actividad catalítica se obtiene en el reactor de lecho fijo, probablemente debido al efecto del estrés mecánico de las bacterias que sufren las bacterias al atravesar el lecho y a la mayor superficie activa del catalizador en lecho fijo en comparación con soportado en el tubo del reactor. Teniendo en cuenta que la utilización del catalizador inmovilizado suprime la etapa de recuperación del catalizador una vez finalizado el proceso, esto hace que el lecho fijo sea la mejor opción para llevar a cabo la desinfección de las aguas en un proceso continuo.

Como conclusión global del proyecto, se puede decir que la aplicación de los procesos fotocatalíticos a la inactivación de microorganismos permite alcanzar los requisitos impuestos por el Real Decreto 1620/2007 para la reutilización de aguas siendo necesario estimar el tiempo necesario para el tratamiento en función de la intensidad de radiación disponible, el tipo de catalizador utilizado y las características del efluente a tratar.

7. BIBLIOGRAFÍA.

- Blanco Gálvez J.; Malato Rodríguez S.; Estrada Gasca C.A.; Bandala E.R.; Gelover S.; Leal T. (2004a). “*Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte*”. En: Blesa M.A y Sánchez B. (eds.) Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea; 51-76. Ciemat. Madrid.
- Blanco Gálvez J., Malato Rodríguez S., Peral J., Sánchez B. y Cardona A.I. (2004b). “*Diseño de reactores para fotocátalisis: evaluación comparativa de las distintas opciones*”. En: Blesa M.A y Sánchez B. (eds.) Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea: 243-266. Ciemat. Madrid.
- Candal R.J., Bيلمes S.A. y Blesa M.A. (2004a). “*Semiconductores con actividad fotocatalítica*”. En: Blesa M.A y Sánchez B. (eds.) Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea: 79-102. Ciemat. Madrid.
- Candal R.J, Rodríguez J., Colón G., Gelover S., Vigil Santos E., Jimenez González A. y Blesa M.A. (2004b). “*Materiales para fotocátalisis y electrofotocatálisis*”. En: Blesa M.A y Sánchez B. (eds.) Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea: 143-164. Ciemat. Madrid.
- Cassano A.E., Orlando M.A., Brandi R.J. y Martín C.A. (2004). “*Diseño de reactores para fotocátalisis: Conceptos fundamentales*”. En: Blesa M.A y Sánchez B. (eds.) Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea: 201-242. Ciemat. Madrid.
- Consejo de la Tierra, Universidad para la paz, Agencia de cooperación técnica alemana (GTZ), Centro internacional de defensoría para el ambiente y el desarrollo (OmCED), Instituto interamericano de cooperación para la agricultura (IICA), San José, Costa Rica (Agosto 2002). “*La Cumbre de la Tierra ECO 92 Visiones diferentes*”. 337-338
- Corrochano Codorniz A.; (Abril 2008). “*Reutilización de aguas depuradas*”. *Ambienta*: 38-42.
- Cushnie T.P.T., Roberston P.K.J., Officer S., Pollard P.M, McCullagh C., Roberston J.M.C. (2009). “*Variables to be considered when assessing the photocatalytic destruction of bacterial pathogens*”. *Chemosphere* 74: 1374-1378.
- Dingwang C.; Ajay K.R. (1999). “*Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂*”. *Applied Catalysis B: Environmental* 23: 143-157
- Doménech X.; Jardim W.F.; Litter M.I. (2004) “*Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*”. En: Blesa M.A y Sánchez B. (eds.) Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea: 3-26. Ciemat. Madrid.
- EPA Guidance Manual (Abril 1999). “*Alternative Disinfectants and Oxidants. Guidance Manual*”. United States Environmental Protection Agency. Office of Water 4607.
- Fernández Ibáñez P. (2004). *Desinfección con reactores solares: experiencia operativa*. En: Blesa M.A y Sánchez B. (eds.) Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea: 259-276. Ciemat. Madrid.
- Gnaser H.; Savina M.R.; Calaway W.F., Tripa C.E.; Veryowkin I.V.; Pellin M.J. (2005). “*Photocatalytic degradation of methylene blue on nanocrystalline TiO₂: Surface mass spectrometry of reaction intermediates*”. *Int. Journal of Mass Spectrophotometry* 245: 61-67.

- Guillard C.; Bui T-H. ; Felix C.; Moules V.; Lina B.; Lejeune P. (2007). “*Microbiological disinfection of water and air by photocatalysis*”. C.R. Chimie XX: 1-7.
- Guimarães J.R., Ibáñez J., Litter M.I. y Pizarro R. (2004). “*Desinfección de agua*”. En: Blesa M.A y Sánchez B. (eds.) Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea: 305-316. Ciemat. Madrid.
- Gumy D.; Morais C.; Pulgarín C.; Giraldo S.; Hajdy R.; Kiwi J. (2006a). “*Catalytic activity of commercial TiO₂ powders for the abatement of the bacteria (E. coli) under solar simulated light: Influence of the isoelectric point*”. Applied Catalysis B: Environmental 63: 76-84.
- Haas C.N. (2002). Desinfección. En: Letterman R.D. (ed.) Calidad y tratamiento del agua, manual de suministros de agua comunitaria: 917-940. McGraw-Hill Profesional. Madrid.
- Hermann J.M. (1999). “*Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*”. Catalysis Today 53: 115-129.
- Ibáñez Jorge A.; Litter Marta I.; Pizarro Ramón A. (2003). “*Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ on Enterobacter cloacae. Comparative study with other Gram(-) bacteria*”. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 157: 81-85.
- Iglesias R.; (Agosto 2005). “*Escenarios existentes y propuestas para el avance de la regeneración y reutilización de aguas en España*”. Jornadas Técnicas: La integración del agua regenerada en la gestión de los recursos.129-152
- Lachheb H.; Puzenat E.; Houas A; Ksibi M.; Elaloui E.; Guillard C.; Herrmann J.M. (2002). “*Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania*”. Applied Catalysis B: Environmental 39: 75-90.
- Leal Ascencio, M.T. (2005). “*Tecnologías convencionales de tratamiento de aguas y sus limitaciones*”, Libro del curso "Posibilidades para la Provisión de Agua Segura Usando Nuevas Tecnologías", Capítulo 4: 63-72, Proyecto SOLAR SAFE WATER. Disponible en: <http://www.psa.es/webesp/projects/solarsafewater/documents/libro/04Capitulo04.pdf>.
- Lei S.; Miyamoto J.; Kanoh H.; Nakahigashi Y.; Kaneko K. (2006). “*Enhancement of the methylene blue adsorption rate for ultramicroporous carbon fiber by addition of mesopores*.” Carbon, 44: 1884-190.
- Litter M.I. (2005); “*Tecnologías avanzadas de oxidación: tecnologías solares*”, Libro del curso "Posibilidades para la Provisión de Agua Segura Usando Nuevas Tecnologías", Capítulo 5: 73-90, Proyecto SOLAR SAFE WATER. Disponible en: <http://www.psa.es/webesp/projects/solarsafewater/documents/libro/05Capitulo05.pdf>.
- Martínez Llave P. (2008). *Fotodesinfección de aguas con TiO₂ en suspensión e inmovilizado: comparación entre distintos soportes y modificación de los catalizadores por incorporación de plata*. Memoria del Trabajo Fin de carrera, URJC.
- Marugán J.; van Grieken R.; Cassano A.E.; Alfano O.M.; “*Kinetic modelling of the photocatalytic inactivation of bacteria*”. Proceedings of the 5th International Conference on Oxidation Technologies for water and wastewater Treatment, Berlín, Marzo 2009.

- Metcalf y Eddy. (1995). *“Ingeniería de aguas residuales. Tratamiento, vertido y reutilización”*. En: García Brage A. McGraw-Hill, Madrid.
- Pablos Carro C. (2008). *Fotodesinfección de aguas con TiO₂ en suspensión y soportado: estudio cinético, comparación con fotodetoxicación, influencia de la composición del agua y aplicación e aguas residuales*. Memoria del Practicum, URJC.
- Pal A.; Pehkonen Simo O.; Yu Liya E.; Ray Madhumita B. (2007). *“Photocatalytic inactivation of Gram-positive and Gram-negative bacteria using fluorescent light”*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 186: 335-341.
- Primo Martínez O. (2008). *“Mejoras en el tratamiento de lixiviados de vertedero de RSU mediante procesos de oxidación avanzada”*. Tesis Doctoral, Universidad de Cantabria.
- Ramírez Rodríguez R. *“Problemática global del agua”*. Disponible en: www.solociencia.com/ecologia/problematika-global-agua.htm. Consultado septiembre 2009.
- Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas*. BOE núm.294. Sábado 8 de diciembre de 2007. 50639-50661
- Rincón A.G.; Pulgarín C. (2003). *“Photocatalytical inactivation of E. coli: effect of (continuous/intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO₂ concentration”*. Applied Catalysis B: Environmental 44: 263-284.
- Rincón A.G.; Pulgarín C. (2004). *“Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H₂O₂ on E coli K12 photocatalytic inactivation by TiO₂. Implications in solar water disinfection”*. Applied Catalysis B: Environmental 51: 283-302.
- Roberston Jeanette M.C.; Roberston Peter M.C.; Lawton Linda A. (2005) *“A comparison of the effectiveness of TiO₂ photocatalysis and UVA photolysis for the destruction of three pathogenic micro-organisms”*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 175: 51-56.
- Salgot M.; Folch M., Laboratorio de Edafología (2003). Capítulo 19: *“La reutilización de aguas residuales”*. 212-223. Libro: Agua potable para comunidades rurales, reuso y tratamientos avanzados de aguas residuales domésticas. Disponible en: http://tierra.rediris.es/hidrored/ebooks/ripda/pdfs/Capitulo_19.pdf.
- TRAGUA (2006). *Tratamiento y Reutilización de Aguas Residuales para una Gestión Sostenible*. Ministerio de Ciencia e Innovación, Consolider-Ingenio 2010. www.consolider-tragua.com
- Tschirch J.; Dillert R.; Bahnemann D.; Proft B.; Biedermann A.; Goer B. (2008). *Photodegradation of methylene blue in water, a standard method to determine the activity of photocatalytic coatings?*. Research on Chemical Intermediates 34: 381-392
- van Grieken R.; Marugán J.; Sordo C.; Pablos C. (2009). *“Comparison of the photocatalytic disinfection of E.coli suspensions in slurry, wall and fixed-bed reactors”*. Catalysis Today 144: 48-54.