

Aplicación de nano-fotocatálisis con TiO₂ como tratamiento final de agua de salida de depuradora

Escuadra S.^a, Gómez J.^b, Altabás L.^a, Lasheras A.M.^b, Bezdicek J.^c, Ormad M.P.^a

^a Grupo de Investigación Calidad y Tratamiento de Aguas del Instituto Universitario de Investigación en Ciencias Ambientales de Aragón. Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente. Escuela de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de Zaragoza

^b Navarra de Infraestructuras Locales, S.A. NILSA.

^c Levenger, S.L.

1. Introducción

La incorporación al ordenamiento jurídico español de la Directiva 91/271/CEE, relativa al tratamiento de aguas residuales urbanas, supuso la construcción y puesta en marcha de un elevado número de Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales Urbanas (EDARs) en España. Para reducir la contaminación presente, la mayor parte de las EDARs disponen de pretratamiento, tratamiento primario y tratamiento biológico secundario, los cuales aseguran una calidad del vertido final que se adecua a los límites permitidos por la legislación vigente. Algunas EDARs deben disponer de tratamiento terciario para mejorar la calidad del agua tratada. Para llevar a cabo el tratamiento (Metcalf y Eddy, 2002), la planta puede disponer de operaciones físicas (desbaste, homogeneización, flotación, filtración...), procesos químicos (precipitación química, adsorción, oxidación, neutralización...) o procesos biológicos (tratamientos aerobios, anaerobios...). La contaminación de las aguas se reduce en la línea de aguas y en la mayoría de las EDARs es necesario tratar o acondicionar los fangos que se generan como consecuencia del tratamiento. Dicho tratamiento constituye la línea de fangos.

Además de los contaminantes típicos presentes en las aguas residuales domésticas (sólidos, materia orgánica biodegradable, nutrientes y microorganismos), las aguas residuales urbanas pueden contener una gran variedad de sustancias químicas, tanto orgánicas como inorgánicas, que pueden ser peligrosas para la salud y el medio ambiente, por su toxicidad, persistencia y bioacumulación. Algunos estudios de caracterización realizados por Hernando et al., (2006); Muñoz et al.,(2008, 2009) y Jelic et al., (2011), indican que, en grandes municipios, las aguas residuales urbanas pueden contener una gran variedad de sustancias peligrosas de distintos orígenes, pero sobre todo industrial, como metales, disolventes, fitosanitarios, plaguicidas, restos de medicamentos, drogas, etc. Sin embargo, en medios rurales con agricultura intensiva la presencia de sustancias peligrosas en aguas residuales se asocia principalmente a los plaguicidas, debido fundamentalmente al lavado de productos agrícolas, a vertidos de la industria agroalimentaria presente en estos municipios, a escorrentías de aguas de riego que van a colector así como al lavado de recipientes y envases de plaguicidas.

Sin embargo, la presencia de estas sustancias en los efluentes no siempre se debe a su emisión al alcantarillado; en algunas ocasiones proceden del agua de captación del municipio las cuales resisten al tratamiento al que son sometidas en la Estación de Tratamiento de Aguas Potables (ETAP) y posteriormente en la EDAR por su carácter persistente. La presencia de estas sustancias en distintos puntos del ciclo del agua ha sido demostrada en investigaciones previas (Ormad et al., 1996; Ormad et al., 2008, Ormad et al., 2011c)

Generalmente las EDARs se diseñan para reducir la contaminación relativa a materia orgánica biodegradable, sólidos y en algunas ocasiones nutrientes (Directiva 91/271) pero no para eliminar en su totalidad sustancias peligrosas, contaminantes emergentes, ni microorganismos (Petrovic et al., 2003), (Mosteo et al., 2013). En consecuencia, estos contaminantes se introducen al medio ambiente a través del vertido directo de estas instalaciones o a través de los fangos en los que han sido concentrados y que son utilizados como abono en prácticas agrícolas.

La presencia de estos contaminantes puede limitar no sólo el vertido al cauce por incumplimiento de las Normas de Calidad Ambiental (NCAs) en el medio receptor (RD 60/2011, RD 1541/94 y Directivas 2006/7/CE, 2006/44/CE, 2006/118/CE Y 2006/113/CE) sino que también puede limitar su reutilización para diversos fines, como son usos agrícolas, urbanos, industriales, recreativos o ambientales. En concreto, el Real Decreto (RD) 1620/2007 por el que se establece el régimen jurídico de reutilización de aguas depuradas, limita la presencia de metales, sustancias orgánicas peligrosas, *Escherichia coli*, *Salmonella* sp., *Legionella* sp. etc., en las aguas imponiendo NCAs o concentraciones máximas admisibles en función del uso concreto que se les vaya a dar.

En consecuencia, las aguas de salida de depuradora que van a ser reutilizadas se someten procesos de filtración (convencional y procesos de membrana), precipitación química, desinfección (cloración, luz ultravioleta), adsorción con carbón activo, intercambio iónico, lagunajes, humedales y otros sistemas biológicos (Ormad, 2011b), con el fin de adecuar la calidad a los criterios establecidos en el RD 1620/2007.

Sin embargo, otros contaminantes que puedan estar presentes pero para los que no se establecen NCAs en el citado RD, no son controlados y por tanto se desconoce su comportamiento ante los procesos de tratamiento utilizados. En relación a la utilización de indicadores de contaminación microbiológica, se considera interesante el control adicional de *Enterococcus* sp. (bacteria grampositiva), que al contrario que *Escherichia coli* (bacteria gramnegativa), cuenta con una gruesa capa de peptidoglicano en su pared celular que la hace más resistente a los tratamientos de desinfección convencionalmente utilizados (Rodríguez-Chueca J. et al., 2013, 2014 y 2015; Lanao M. et al., 2012)

Lo mismo ocurre con los denominados contaminantes emergentes, cuyo estudio está adquiriendo una gran importancia en los últimos años. Estos contaminantes son compuestos orgánicos de distinto origen, procedentes principalmente de productos farmacéuticos, productos para el cuidado personal o de uso diario, aditivos industriales, esteroides, hormonas y subproductos de todas ellas (Marques et al., 2013; Barense et al., 2015) así como drogas de abuso. La cafeína se considera un contaminante emergente e indicador de contaminación doméstica que está presente en efluentes de salida de depuradora y en lixiviados de vertederos urbanos, debido a su elevada persistencia y solubilidad (Rosal et al., 2009; Fundación Tekniker, 2012; Barense et al., 2015).

Como consecuencia de los problemas identificados en la aplicación de procesos de desinfección y oxidación actualmente utilizados a escala real, como son la cloración (principalmente por la generación de sustancias organocloradas altamente tóxicas y cancerígenas) así como la radiación UV (pérdida de eficacia por la presencia de sólidos en suspensión y turbidez así como de ensuciamiento de las lámparas) se está investigando la aplicación de los denominados "procesos de oxidación avanzada", basados en la generación de

especies reactivas del oxígeno (ROS), altamente reactivas y de ataque poco selectivo, que son capaces de mineralizar los contaminantes inorgánicos y orgánicos incluso los más refractarios y de desinfectar el agua (Glaze et al., 1987; Peyton y Glaze, 1988; Maness et al., 1999; Cortés et al., 1996). Estos procesos se han aplicado tanto a la eliminación sustancias peligrosas (Ormad et al., 1996, 1997, 2001, 2010; Cortes et al., 2000; Consejo et al., 2005; Sarasa et al., 2006; Mosteo et al., 2009, 2010a; Durango et al., 2010; Sarasa et al., 2011, Miguel et al., 2010, 2012), contaminantes emergentes como antibióticos y otros fármacos (Elmolla y Chaudhuri, 2009, 2010), reducción de la contaminación por materia orgánica (Mosteo et al., 2006, 2007, 2008a, 2008b; Lucas et al., 2009), como en la eliminación de contaminación biológica por *Enterococcus* sp., *Clostridium perfringens*, esporas y células vegetativas y *E.coli* (Ibarz, 2008, Lanao et al., 2008, 2010, 2012; Rodríguez-Chueca, 2011a, 2011b; Blake et al., 1999; Rincón y Pulgarin 2003, 2007; Chong et al., 2010).

Entre los tratamientos de oxidación avanzada, destaca la fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio como catalizador, debido fundamentalmente a que es un semiconductor con baja toxicidad, resistencia a la fotocorrosión, disponibilidad, efectividad y relativo bajo coste (Blanco et al., 2001).

El principal campo de aplicación del dióxido de titanio es el sector de los pigmentos por presentar un intenso color blanco, destinándose a tal uso más del 95% de la producción mundial. También se utiliza en otros campos, como colorante industrial (E 171), en cosmética (CI 77891), y como catalizador en tratamientos superficiales, industria textil, y depuración de agua y aire.

En la última década, los avances de la nanotecnología han permitido desarrollar nuevos productos con base de TiO_2 que ha aumentado significativamente la efectividad del mismo. Esto ha permitido reducir los costes, posicionándolo de forma muy competitiva en el mercado. El desarrollo de nuevas suspensiones y revestimientos aportan un nuevo escenario de desarrollo industrial para sus distintos usos.

El dióxido de titanio en medio acuoso y en presencia de luz solar es capaz de excitarse, con una energía equivalente al salto energético, de esta forma los electrones de la banda de valencia migran a la banda de conducción dejando su correspondiente hueco en la banda de valencia, y generándose los denominados pares hueco-electrón (h^+e^-). La energía necesaria para excitar el dióxido de titanio es de 3,2 V y como consecuencia sólo es capaz de absorber luz ultravioleta ($\lambda < 385 \text{ nm}$). Los pares hueco-electrón pueden recombinarse o bien desplazarse a la superficie de catalizador. Para que no se produzca la recombinación de los pares h^+e^- es importante que exista un oxidante que actúe como aceptor de electrones. Generalmente este papel lo desempeña el O_2 produciéndose el ion superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$). Por otro lado, moléculas de agua son adsorbidas en los huecos produciéndose radicales hidroxilo. También se puede producir la oxidación de una molécula M (por ejemplo un contaminante orgánico) adsorbida en los huecos mediante transferencia de electrones, tal y como se muestra en la Figura 1. (Ibarz, 2008; Martin et al., 1996). Dependiendo del equilibrio de adsorción/desorción de un contaminante, la oxidación fotocatalítica de un sustrato orgánico adsorbido puede influir en la eficiencia de su degradación oxidativa (Gomez et al., 2000; Zhou y Smith, 2002).

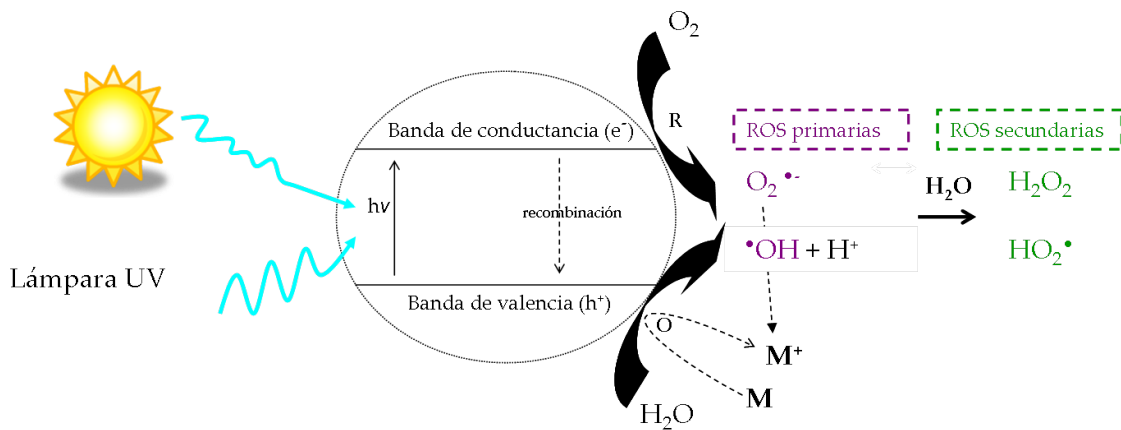


Figura 1.-Mecanismo de activación fotoinducida del dióxido de titanio con presencia de contaminantes (M)
(Oppenländer, 2003)

El TiO_2 puede utilizarse en la desinfección fotocatalítica en suspensión o fijo. Si se usa suspendido se hace necesario añadir una etapa posterior después del tratamiento para separarlo del agua, puesto que no puede ser emitido al medio ambiente acuático; lo mismo ocurre si quiere ser reutilizado. Existen estudios basados en catalizadores inmovilizados sobre soportes pero en general presentan bajos rendimientos y costes elevados; algunos de ellos muestran que la inmovilización del TiO_2 disminuye su actividad fotocatalítica (Malato et al., 2009; Gumy et al., 2006).

En relación a la eliminación de contaminantes mediante TiO_2/UV , una de las ecuaciones más sencillas y usadas para describir la cinética del proceso fotocatalítico es la de Langmuir-Heinshenlwod (Blanco et al., 2001) (Ecuación 1):

$$(dC/dt)_{\text{inicial}} = -kKC/(1+KC) \quad \text{[Ecuación 1]}$$

donde:

C es la concentración del sustrato (M) a un tiempo t

K es la constante de adsorción de Langmuir-Hinshelwood (M^{-1})

k es la constante de velocidad de la reacción superficial ($\text{M}\cdot\text{s}^{-1}$)

Las constantes k y K se ven influidas por variables como pH, temperatura, tipo y dosis de catalizador, intensidad de radiación, degradabilidad del contaminante, etc. (Blanco et al., 2001).

La ecuación (1) modela originalmente 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 de una cinética de primer orden a bajas concentraciones (Ecuación 2) y de orden cero al aumentar la concentración C:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k't \quad \text{[Ecuación 2]}$$

donde

k' representa a la constante aparente de primer orden que engloba el coeficiente de velocidad del ataque directo a los huecos y a los radicales hidroxilos además de la adsorción sobre la superficie del catalizador.

El conocimiento de las velocidades de reacción y de la influencia de los diferentes parámetros estudiados es importante para el diseño y la optimización de un sistema a escala industrial (superficie y volumen de reactor).

El presente trabajo de investigación, realizado en colaboración entre el grupo de investigación "Calidad y Tratamiento de Aguas" perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza y NILSA, Navarra de Infraestructuras Locales, S.A., sociedad pública del Gobierno de Navarra, cuya misión es la depuración de aguas residuales urbanas y gestión de residuos, tiene por objeto investigar la aplicación a escala de laboratorio del tratamiento fotocatalítico UVA/VIS en suspensión en la degradación de cafeína y en la inactivación de *Escherichia coli* y *Enterococcus sp*, con el fin de evaluar su posible aplicación en efluentes de depuradora, como fase preliminar a su utilización a escala piloto. Para la realización del trabajo se utiliza una nanosuspensión de TiO_2 comercializado por Levenger, con el fin de analizar no solo su actividad fotocatalítica y su cinética de degradación sino también sus propiedades de sedimentación para luego conseguir su separación posterior del agua y su reutilización. Para analizar sus propiedades durante su reutilización se comparan los resultados con los obtenidos realizando el mismo tratamiento con el dióxido de titanio de referencia Degussa P25 (Evonik P25) comercializado en polvo.

2. Metodología Experimental

Muestras

Para la realización de este trabajo se utilizan distintos tipos de muestras:

- Cafeína disuelta en agua ultrapura
- Suspensión bacteriana (*Escherichia coli* y *Enterococcus sp.*) en NaCl al 0,9%, en concentraciones de 10^7 - 10^8 UFC/100ml, de ambas bacterias
- Agua de salida de depuradora (EDAR), cuya caracterización se recoge en la Tabla 1, fortificada con cafeína, *Escherichia coli* o *Enterococcus sp.*

Tabla 1: Caracterización del agua de salida de la EDAR utilizada

Parámetro	Valor
pH	7
Conductividad	1023 μ S/cm
Turbidez	8.5 UNT
Oxígeno disuelto	7.5 mg O ₂ /l
Sólidos suspendidos totales	40 mg/l
DQO	35.5 mg O ₂ /L
Carbono total (TC)	32 mg/l
Carbono inorgánico total (IC)	23 mg/l
Carbono orgánico total (TOC)	9 mg/l
Fósforo	0.25 mg P/l
Nitrato	16.7 mg NO ₃ ⁻ /l
Nitrógeno amoniacal	1 mg N/l
Cloruro	195 mg Cl ⁻ /l
Sulfato	148.8 mg SO ₄ ²⁻ /l
Fluoruro	< 0.03 mg F ⁻ /l
Bromuro	< 0.2 mg Br ⁻ /l
Nitrito	N.D
Fosfato	N.D

N.D: No detectado

Dióxido de Titanio

La suspensión de TiO₂ comercial FN2 utilizada es una suspensión de nano-TiO₂ y aglutinantes inorgánicos en agua (100-150 g/l) fabricado por Advanced Materials-JTJ s.r.o. y se comercializa con el nombre de FN2 por Levenger. La concentración experimental de sólidos totales es de 87 \pm 14 g/l.

El TiO₂ Degussa P25 (EVONIK P25) utilizado se comercializa en polvo con una pureza superior a 99% y una estructura cristalina de 80% anatasa - 20% rutilo (según datos del fabricante).

Llevando a cabo una caracterización del dióxido de titanio mediante difracción de RX (Figura 2) en la composición del FN2 se distinguen como catalizadores las fases cristalinas del TiO_2 anatasa (83.9%) y rutilo (7.5%). En el dióxido de titanio P25 se observan las fases cristalinas del dióxido de titanio en la siguiente proporción: anatasa (87%) y rutilo (13%).

Mediante Difracción y Fluorescencia de RX se determina el tamaño de partícula promedio de ambos catalizadores. Los valores obtenidos se recogen en la Tabla 2.

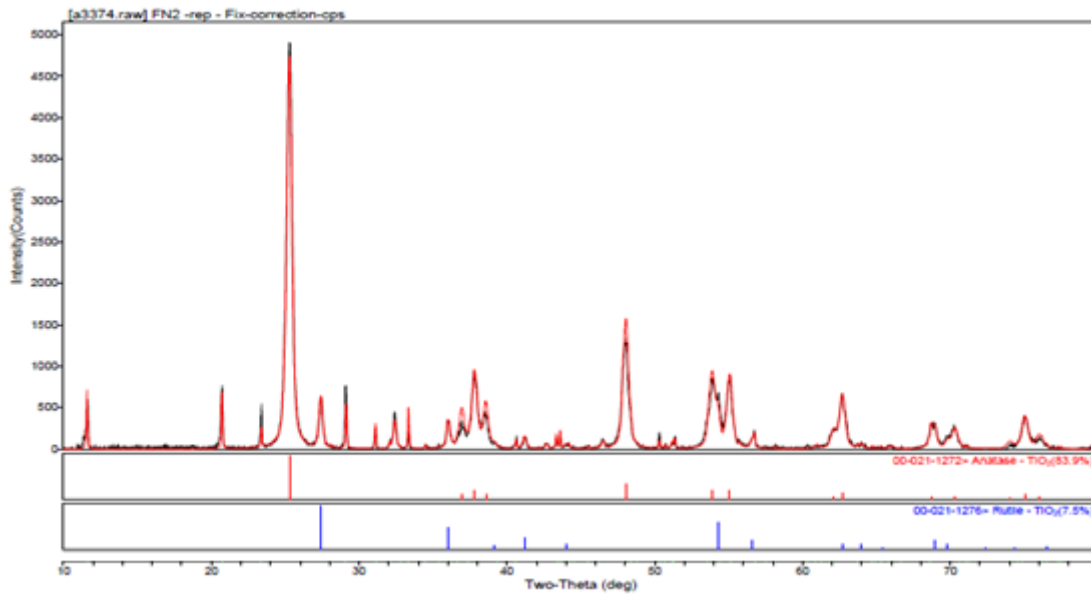


Figura 2.- Difractograma de RX de una muestra de TiO_2 de FN2.

Tabla 2 .- Tamaño de partícula promedio (D) de ambas muestras de TiO_2 .

	Anatasa D(nm)	Rutilo D(nm)
TiO_2- P25	25	42
TiO_2-FN2	22	35

Metodología analítica

Para llevar a cabo la caracterización de las muestras se utiliza la metodología que se presenta en la tabla 3.

Tabla 3. Metodología analítica.

Parámetro	Método Normalizado	Descripción metodología	Instrumentación	Referencia
Cafeína		Medida por absorción molecular a 272,5nm	Espectrofotómetro Helios UV-VIS ThermoSpectronic	
<i>Escherichia-coli</i>	9308-1:2001/AC:2008	Recuento Unidades		UNE-EN ISO
<i>Enterococcus sp.</i>	UNE-EN ISO 7899-2:2001 método normalizado 9215.C	Formadoras de Colonias (UFC) mediante siembra en superficie o filtración		Clesceri et al., 2005
Turbidez	7027:1999		Turbidímetro Hanna	ISO
Carbono Orgánico Total	SM 5310-B	Tubo de combustión	Analizador de COT SHIMADZU, TOC-V _{CSH}	Standard Methods Edición 17
Radiación		Sensor UV	Medidor de radiación UVA-B PCE-UV34	
Caracterización TiO ₂		Microscopía electrónica (FESEM)	Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) Carl Zeiss MERLINTM	
		Difracción RX Fluorescencia RX	- Difractómetro RIGAKU - Espectrómetro secuencial de Fluorescencia de rayos X de ThermoElectron, serie ARL, modelo ADVANT'XP	

Fuente de radiación

Los ensayos se realizan utilizando dos fuentes de radiación distintas; una cámara solar y un reactor fototubular.

La cámara solar, modelo CPS Atlas +, está equipada con una lámpara de xenón con una irradiación de longitud de onda de 320-800nm e intensidad de 500 W/m², que corresponde con el 50% de AM1 (AM1 se refiere a la intensidad de la radiación solar natural en el mediodía ecuatorial) (Mosteo et al., 2006; Yuranova et al., 2006). A baja T^a (<35°C) y longitud de onda superior a 320 nm, no se consigue desinfección mediante fotólisis (Chueca, 2013).

La radiación recibida por las muestras en el rango del ultravioleta es de 45 W/m² (medida experimental mediante el sensor UV).

La figura 3 muestra una fotografía del equipo utilizado.



Figura 3. Cámara solar

El reactor fototubular (figura 4), cuyo volumen es de 1100 ml, tiene en su interior un fluorescente de luz negra, blacklight blue BLB (UVA de 340 a 400 nm) de 36W de PHILLIPS. La radiación recibida por las muestras en el rango del ultravioleta es de 16 W/m^2 (medida experimental mediante el sensor UV).



Figura 4. Reactor fotocatalítico con un fluorescente de luz BLB de 36W

Descripción general del procedimiento experimental

Se adiciona a las muestras una dosis determinada del dióxido de titanio. El catalizador se mantiene en suspensión mediante agitación magnética continua durante el tratamiento en la cámara solar.

En los ensayos de oxidación y desinfección se analizan la influencia de diversas variables de operación como son el tiempo de tratamiento (30-240 minutos), dosis de TiO_2 (0 a 4 g/l) y la matriz (agua ultrapura y agua de salida de depuradora). Así mismo, en los ensayos de oxidación se analizan además variables como la concentración inicial de contaminante orgánico (30-500 mg/l de cafeína), la temperatura y la reutilización del dióxido de titanio.

Para evaluar la capacidad de reutilización del dióxido de titanio, se utiliza la concentración de cafeína como parámetro indicador y se sigue el procedimiento descrito en la figura 5.

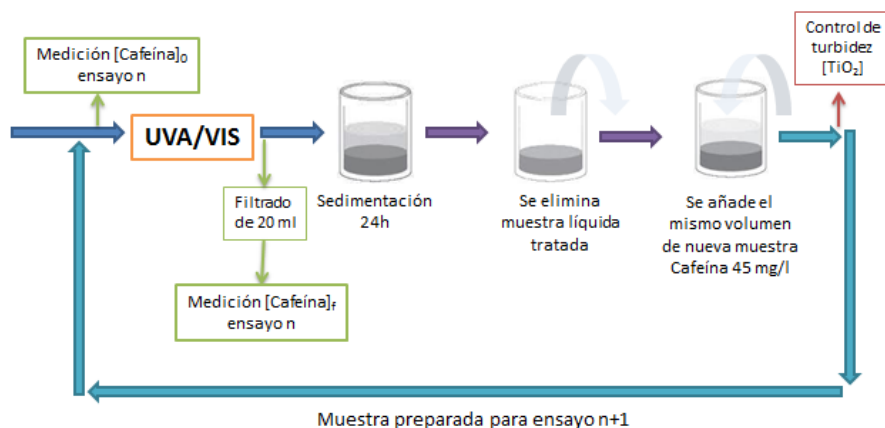


Figura 5. Procedimiento de reutilización del dióxido de titanio

3. Resultados y Discusión

Análisis del poder oxidante: estudio del efecto de la concentración de TiO_2 utilizado y/o tiempo de tratamiento

El estudio del poder oxidante del dióxido de titanio FN2 en presencia de luz UVA/Vis se realiza utilizando muestras sintéticas de cafeína (45 mg/l) en agua ultrapura.

Las figuras 6 y 7 muestran los resultados obtenidos con dióxido de titanio FN2 en las muestras sometidas a un tratamiento en la cámara solar, utilizando diferentes dosis de TiO_2 y tiempos de tratamiento.

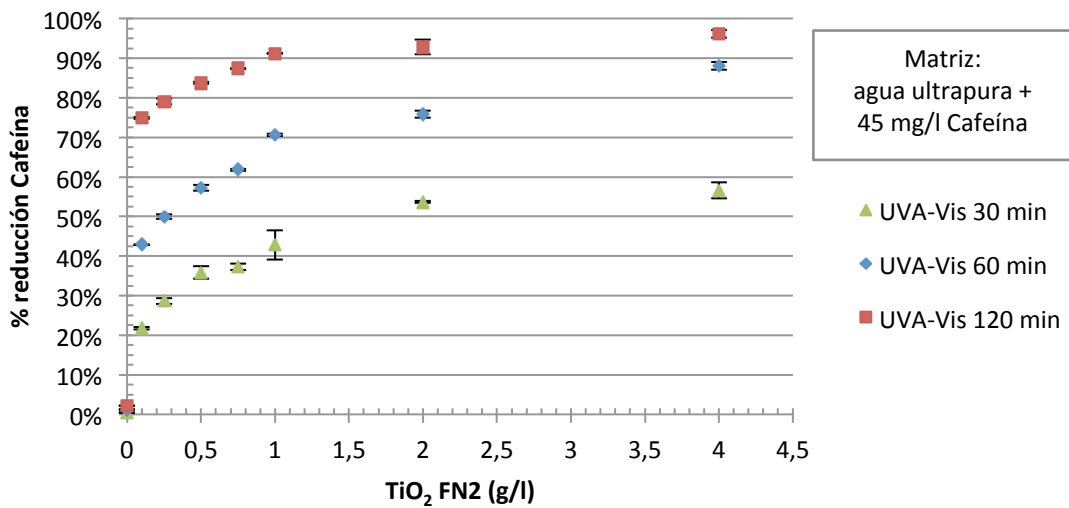


Figura 6. Eliminación de cafeína mediante tratamiento TiO_2 FN2/UVA-Vis. Efecto de la concentración de dióxido de titanio utilizado y del tiempo de tratamiento.

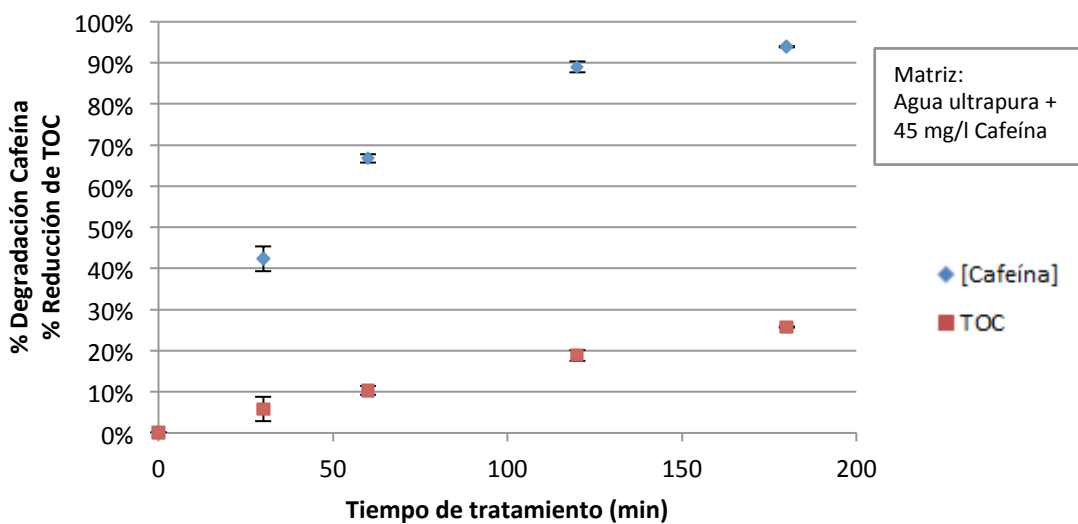


Figura 7. Eliminación de cafeína y mineralización completa mediante tratamiento TiO_2 /UVA-Vis. Efecto del tiempo de tratamiento. TiO_2 FN2: 1g/l.

Tal y como se observa en la Figura 6, el tratamiento de fotocátalisis heterogénea con TiO_2 FN2 es capaz de degradar la Cafeína. Se consigue una degradación de la cafeína del 70% con un tratamiento de 1 hora y 1 g/l de dióxido de titanio FN2 y superior al 90% de degradación con un tratamiento UVA/Vis de 2 horas.

Se observa que al aumentar el tiempo de tratamiento y/o la dosis de dióxido de titanio hasta 1g/l de FN2, aumenta la degradación de la Cafeína. La variable dosis de dióxido de titanio en el rango de 0,5 a 4 g/l de catalizador es menos influyente que el tiempo de tratamiento, de 30 minutos a 120 minutos. Se observa una menor influencia en la degradación de cafeína cuando se utilizan dosis de TiO_2 de 1- 4 g/l.

Sin embargo, los tratamientos fotocatalíticos estudiados no consiguen la mineralización total de la cafeína, tal y como se observa en la figura 7, ya que aunque la cafeína es un compuesto orgánico oxidable químicamente, su oxidación total (mineralización completa) a CO_2 puede estar limitada, formando subproductos intermedios de mayor grado de oxidación (aldehídos y ácidos carboxílicos), los cuales son mucho más difícilmente oxidables. Un tratamiento de 3 horas con 1 g/l de TiO_2 FN2 consigue la mineralización de un 25% de la cafeína presente.

La figura 8 muestra los resultados obtenidos con dióxido de titanio FN2 en las muestras sometidas a tratamientos en cámara solar y en el reactor fototubular, utilizando diferentes dosis de TiO_2 y tiempos de tratamiento a 30-35°C. No se observan diferencias significativas entre las dosis de catalizador utilizadas, 0,75 y 1 g/l de TiO_2 , para ambas disposiciones y fuentes de irradiación. En todos los casos al aumentar el tiempo de irradiación aumenta la degradación de la cafeína.

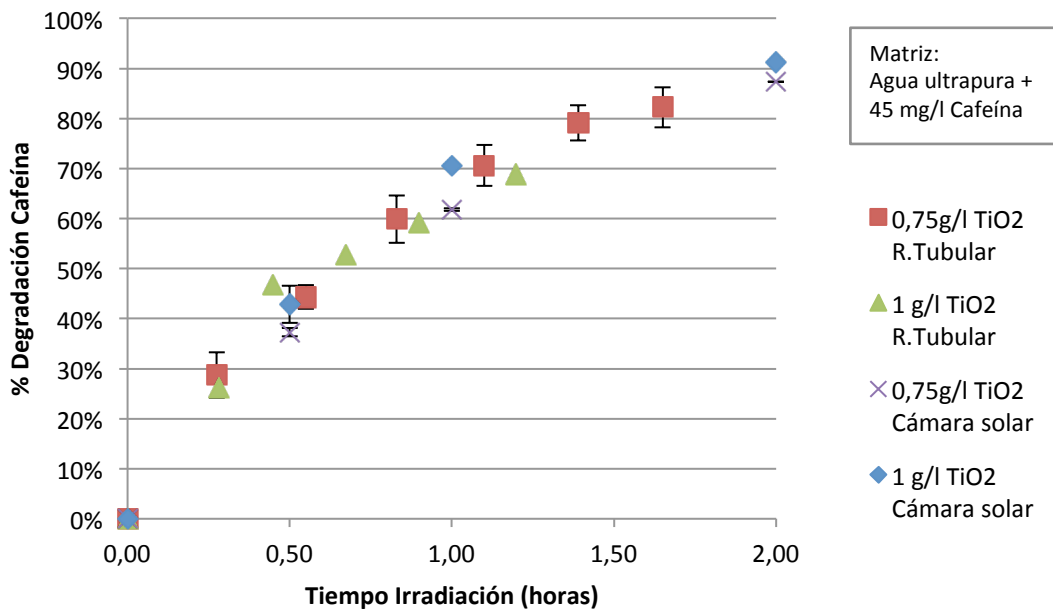


Figura 8. Eliminación de cafeína mediante tratamiento TiO_2 /UVA-Vis en la cámara solar y el reactor fototubular. Efecto del tiempo de tratamiento y dosis de TiO_2 .

Los ensayos realizados con distintas dosis de catalizador y tiempo se adaptan a cinéticas de primer orden (Ecuación 2), tal y como se observa en la Figura 9.

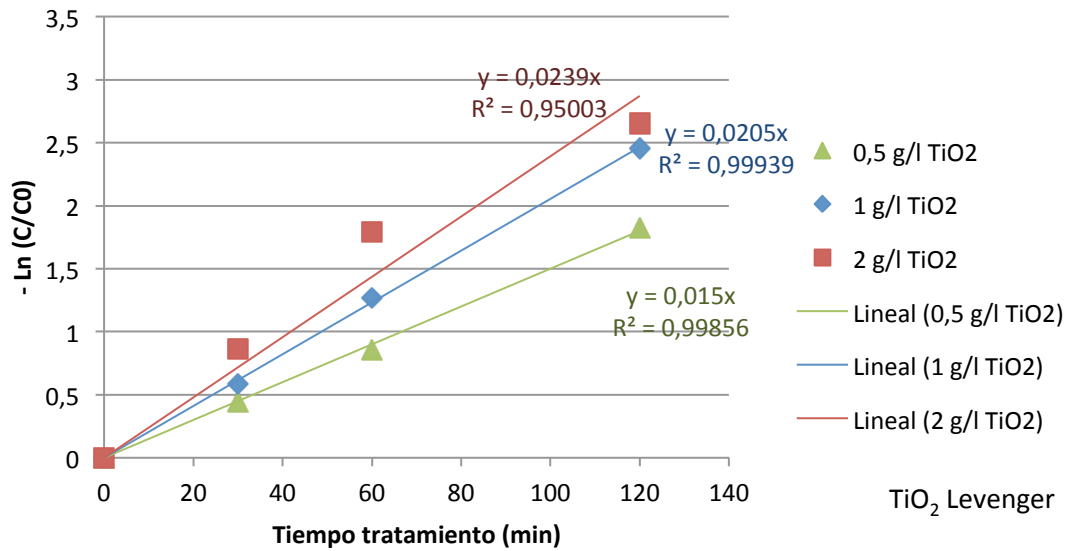


Figura 9. Cinéticas ajustadas a primer orden para la degradación de la cafeína mediante un tratamiento de fotocátalisis heterogénea con distintas dosis de dióxido de titanio FN2. Temperatura 35°C

En la figura 10 y la tabla 4 se muestran las constantes cinéticas en función de la dosis de dióxido de titanio utilizado (0.1 - 4 g/l TiO_2 FN2), ya que ninguna otra variable ha sido modificada durante los tratamientos. Se observa que la constante cinética hasta dosis de 1g/l aumenta de forma lineal, disminuyendo la pendiente para dosis superiores de FN2, por lo que se podría considerar la dosis de 0,75-1 g/l para futuros tratamientos.

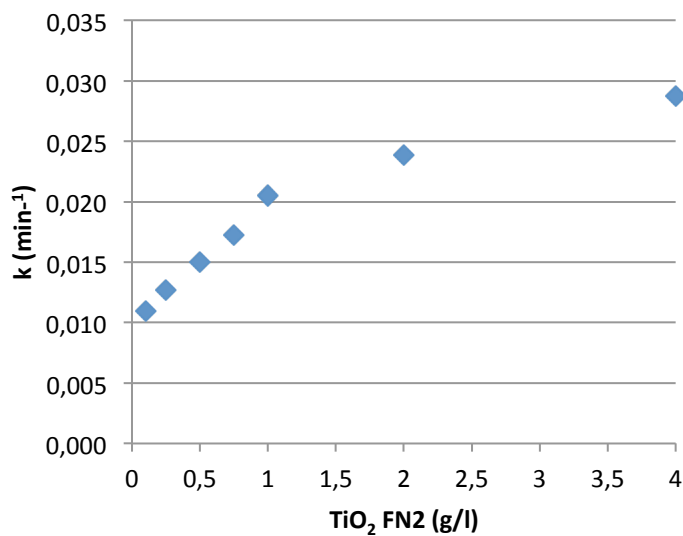


Figura 10. Constantes cinéticas de primer orden en función de las distintas dosis de dióxido de titanio FN2 utilizadas. Temperatura 35°C

Tabla 4. Constantes cinéticas de primer orden en función de las distintas dosis de dióxido de titanio FN2 utilizadas y su valor de incertidumbre. Temperatura 35°C

[TiO ₂] (g/l)	k (min ⁻¹)	R
0,1	0,0109	0,9903
0,25	0,0127	0,9969
0,5	0,0150	0,9993
0,75	0,0173	0,9993
1	0,0205	0,9997
2	0,0239	0,9747
4	0,0287	0,9837

Análisis del poder oxidante: estudio del efecto de la concentración inicial de contaminante.

El estudio del efecto de la concentración inicial de contaminante se realiza utilizando muestras sintéticas con distintas concentraciones de cafeína inicial (30-500 mg/l) en agua ultrapura. La figura 11 muestra los resultados obtenidos con dióxido de titanio FN2.

Se observa que al aumentar la concentración inicial de cafeína disminuye tanto la degradación de cafeína como la mineralización completa, esto es debido a que aumenta el número de partículas susceptibles de ser degradadas (Figura 11). Para concentraciones bajas de Cafeína se obtiene una mineralización completa del contaminante mayor (35% de mineralización completa).

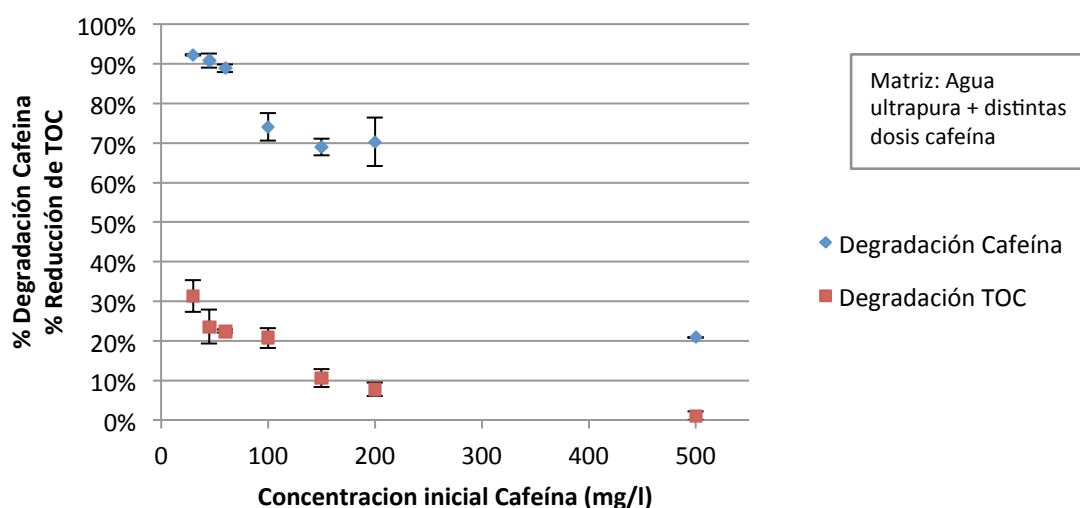


Figura 11. Eliminación de cafeína mediante tratamiento TiO₂/UVA-Vis. Efecto de la concentración inicial de contaminante. TiO₂ FN2: 1g/l. Tiempo de tratamiento: 120 min.

Análisis del poder oxidante: estudio del efecto de la temperatura.

El estudio del efecto de la temperatura en el poder oxidante se realiza con dióxido de titanio FN2 en muestras sintéticas de cafeína (45 mg/l) en agua ultrapura mediante un tratamiento UVA/Vis con ambas fuentes de irradiación; cámara solar y reactor fototubular.

La figura 12 muestra los resultados obtenidos con 1 g/l de dióxido de titanio FN2 en las muestras que se someten a tratamiento en la cámara solar a $17\pm 2^\circ\text{C}$ y $39\pm 2^\circ\text{C}$ con distintos tiempos de tratamiento.

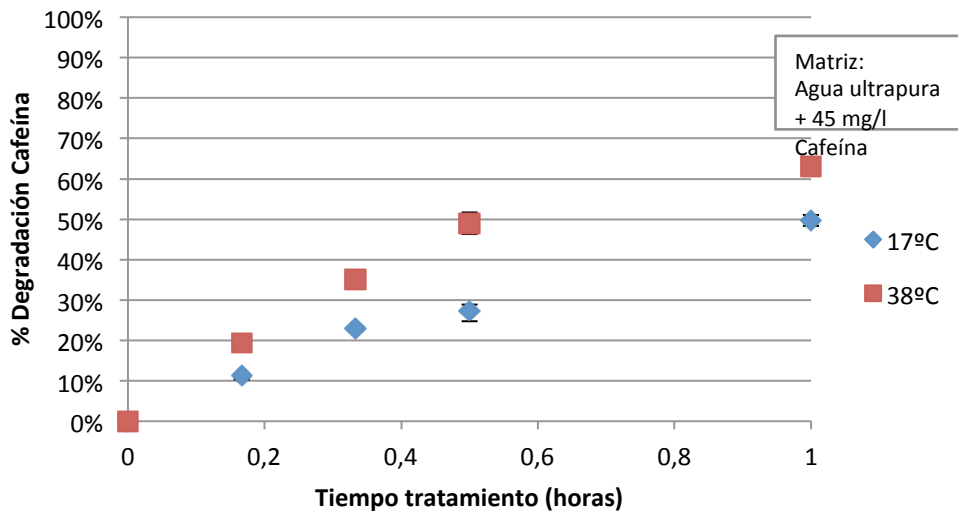


Figura 12. Eliminación de cafeína mediante tratamiento $\text{TiO}_2/\text{UVA-Vis}$. Efecto de la temperatura. TiO_2 FN2: 1g/l. Fuente irradiación: Cámara solar.

La figura 13 muestra los resultados obtenidos con 0.75 g/l de dióxido de titanio FN2 en las muestras que se someten a tratamiento en el reactor fototubular a $22\pm 2^\circ\text{C}$ y $32\pm 2^\circ\text{C}$ con distintos tiempos de tratamiento, por lo que la temperatura será una variable a tener en cuenta al diseñar el tratamiento a escala real.

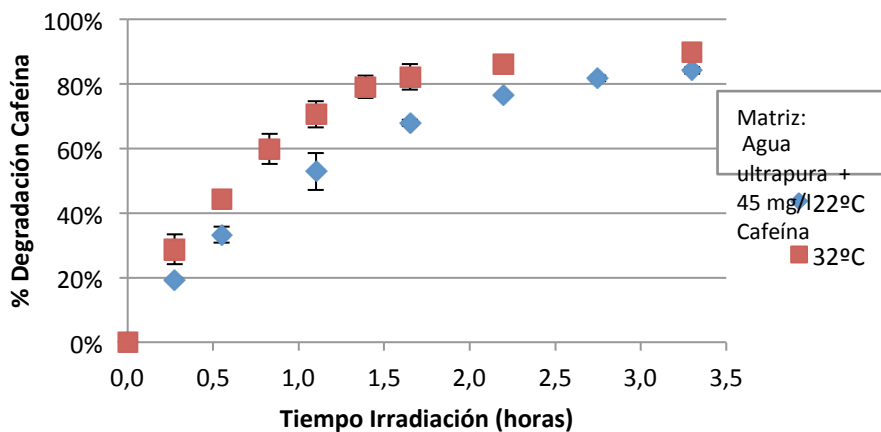


Figura 13. Eliminación de cafeína mediante tratamiento $\text{TiO}_2/\text{UVA-Vis}$. Efecto de la temperatura. TiO_2 FN2: 0.75 g/l. Fuente irradiación: Reactor fototubular.

Las figuras 12 y 13 se observa que para ambas fuentes de radiación al aumentar la temperatura aumenta la degradación de la cafeína, entre un 5 y un 15% en valor absoluto en el rango de temperaturas estudiado (15°C a 40°C).

Análisis del poder desinfectante: estudio del efecto de la concentración de TiO₂ utilizado

El estudio del poder desinfectante del TiO₂ FN2 en presencia de luz solar se realiza utilizando muestras sintéticas preparadas con *Escherichia coli* y *Enterococcus* en solución salina. Las muestras se someten a tratamiento en una cámara solar, utilizando diferentes dosis de TiO₂ con tiempos de tratamiento de 30 y/o 60 minutos y los resultados se expresan respecto al tratamiento de fotocatalisis (mismo tiempo de irradiación sin catalizador). Las figuras 14 y 15 muestran los resultados obtenidos.

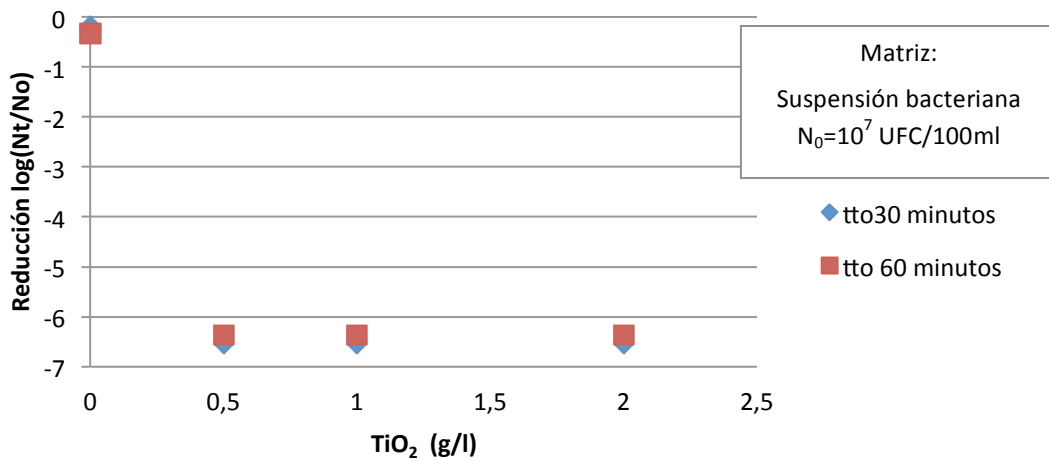


Figura 14. Poder de desinfección del tratamiento TiO₂/UVA-Vis sobre *Escherichia coli*. Efecto de la concentración de dióxido de titanio utilizado y del tiempo de tratamiento.

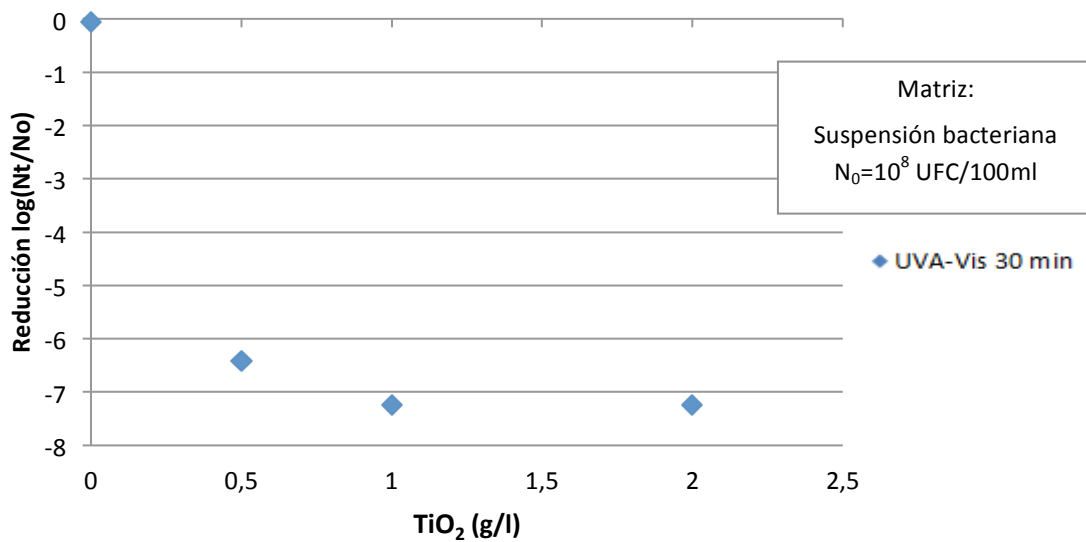


Figura 15. Poder de desinfección del tratamiento TiO₂/UVA-Vis sobre *Enterococcus*. Efecto de la concentración de dióxido de titanio utilizado. Tiempo de tratamiento: 30 min.

Como puede observarse, el dióxido de titanio en presencia de luz UVA/Vis es capaz de reducir las poblaciones de *Escherichia coli* y *Enterococcus sp.*, siendo *Escherichia coli* (bacteria Gram negativa) más sensible al proceso de desinfección a través del ataque de especies reactivas del oxígeno que *Enterococcus sp.* (Bacteria Gram positiva) (Chueca, 2013). Este comportamiento se debe principalmente a las diferencias existentes entre la envoltura celular de ambos tipos de bacterias, siendo la de *Enterococcus sp.* más gruesa, lo que le confiere una mayor resistencia frente a agentes externos.

Se obtiene la inactivación total de ambas poblaciones (población inicial de 10^7 UFC/100ml *Escherichia coli* y 10^8 UFC/100 mL *Enterococcus*), lo que supone una desinfección superior a 6 y 7 unidades logarítmicas, respectivamente, con tiempos de irradiación de 30 minutos. En los experimentos en ausencia de fotocatalizador, sin embargo, la inactivación es más lenta, llegándose a conseguir una eliminación de la población de *E. coli* y *Enterococcus* después de 30 minutos de irradiación inferior a una unidad logarítmica.

No se observan diferencias significativas en la desinfección de *E. coli* mediante un tratamiento de fotocatalisis heterogenea de 30 minutos con las dosis de TiO_2 FN2 utilizadas (0.5-2 g/l)

Estudio de aplicación sobre aguas de salida de depuradora

El estudio del poder oxidante del TiO_2 FN2 en distintas matrices se realiza utilizando muestras sintéticas y de agua de salida de depuradora contaminadas con cafeína (45 mg/l). Las muestras se someten a un tratamiento fotocatalítico en la cámara solar, utilizando diferentes dosis de TiO_2 . La figura 16 muestra los resultados obtenidos.

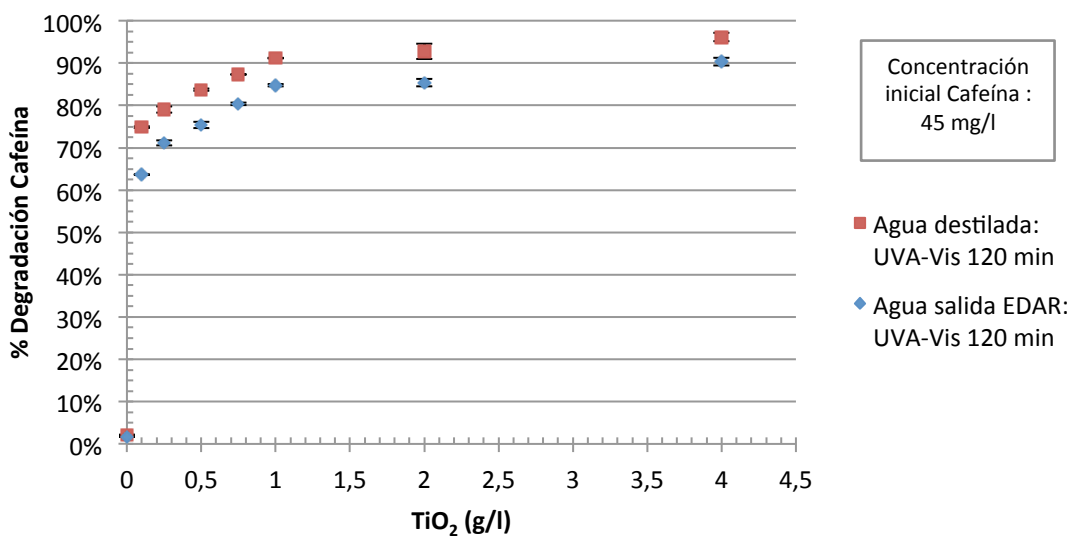


Figura 16. Eliminación de cafeína mediante tratamiento TiO_2 FN2/UVA-Vis. Efecto de la matriz. Tiempo de tratamiento: 120 min

Al trabajar con matrices más complejas es necesario aumentar el tiempo de tratamiento y la dosis de TiO_2 para alcanzar las mismas degradaciones obtenidas en agua ultrapura con cafeína (Figura 16).

El estudio del poder desinfectante se realiza también en una matriz de agua residual depurada con una población de *E. coli* de 10^4 - 10^6 UFC/100mL y de *Enterococos* de 10^5 - 10^6 UFC/100mL. Las muestras se someten a un tratamiento fotocatalítico de 60 minutos en la cámara solar, utilizando diferentes dosis de ambos TiO_2 . La figura 17 muestra los resultados obtenidos.

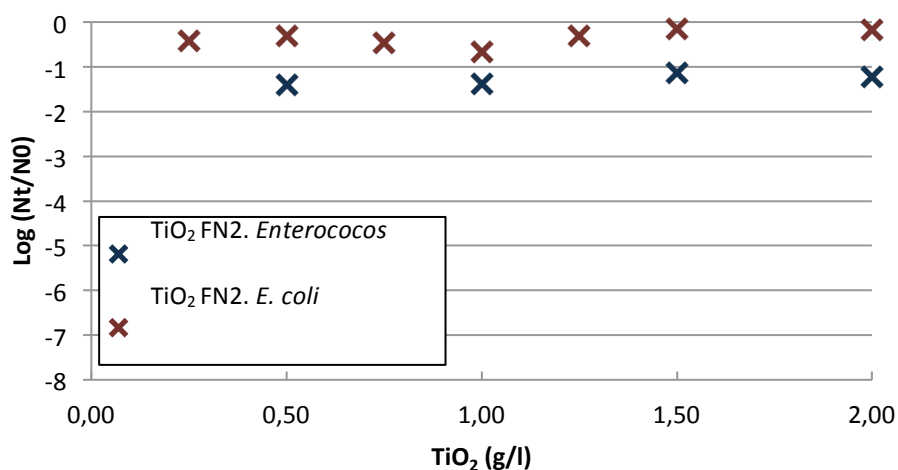


Figura 17. Inactivación bacteriana en agua residual depurada tras 60 minutos de tratamiento. N_0 *E. coli*= 10^4 - 10^6 UFC/100mL, N_0 *Enterococos*= 10^5 - 10^6 UFC/100mL

Los resultados muestran una inactivación superior a una unidad logarítmica en la población de *Enterococos* y una inactivación inferior a una unidad logarítmica en la población de *E. coli* (Figura 17).

En una matriz de agua residual depurada (Figura 17) la inactivación bacteriana en ambas poblaciones (inactivación de 1 unidad logarítmica) disminuye respecto a los ensayos realizados en suspensión bacteriana (inactivación de 6-7 unidades logarítmicas) (Figuras 14 y 15). Estos resultados confirman la influencia de la composición de la matriz en la eficacia del tratamiento de fotocatalisis, puesto que la matriz de agua residual depurada es más compleja que la suspensión bacteriana en NaCl al 0,9 %.

Algunos autores (Rincón & Pulgarin, 2007; van Grieken et al., 2010) han encontrado resultados similares que confirman la elevada influencia de la composición del agua en la eficacia del proceso. Los iones y la materia orgánica presentes en el agua residual compiten con las bacterias por los radicales, además de dificultar la interacción bacteria-catalizador, adsorbiéndose a la superficie activa del TiO_2 y bloqueando la penetración de la luz, o bien ocupando los sitios activos del catalizador.

En general, se observa que cuanto más compleja es la matriz menor es la inactivación bacteriana alcanzada y/o la degradación de un contaminante concreto mediante fotocatalisis con TiO_2

Estudio del poder de reutilización del TiO_2 en procesos fotocatalíticos

El estudio se realiza utilizando muestras sintéticas contaminadas con cafeína, siguiendo el procedimiento detallado en el apartado 2. La figura 18 muestra los resultados obtenidos con FN2 y la figura 19 con P25.

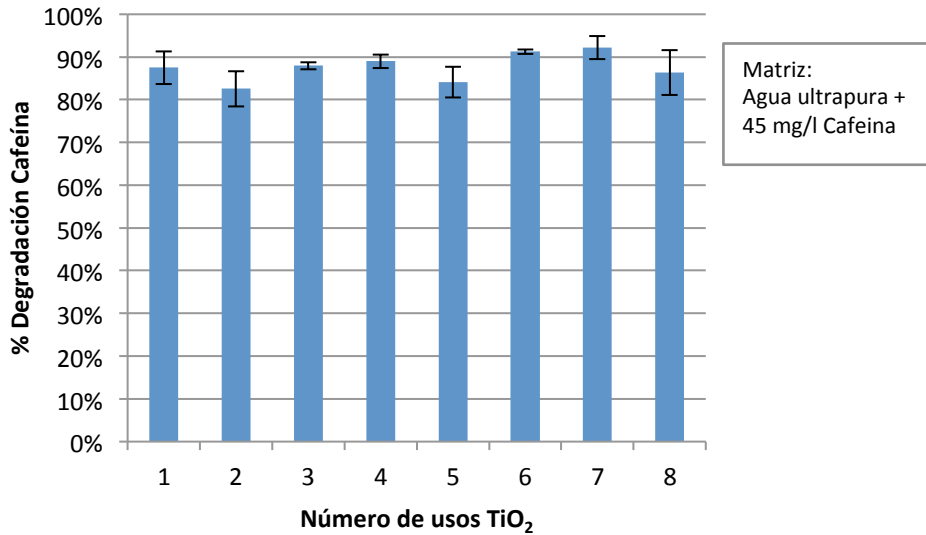


Figura 18. Eliminación de cafeína mediante tratamiento TiO_2 /UVA-Vis. Efecto de la reutilización del catalizador. TiO_2 FN2: 1g/l. Tiempo de tratamiento: 120 min.

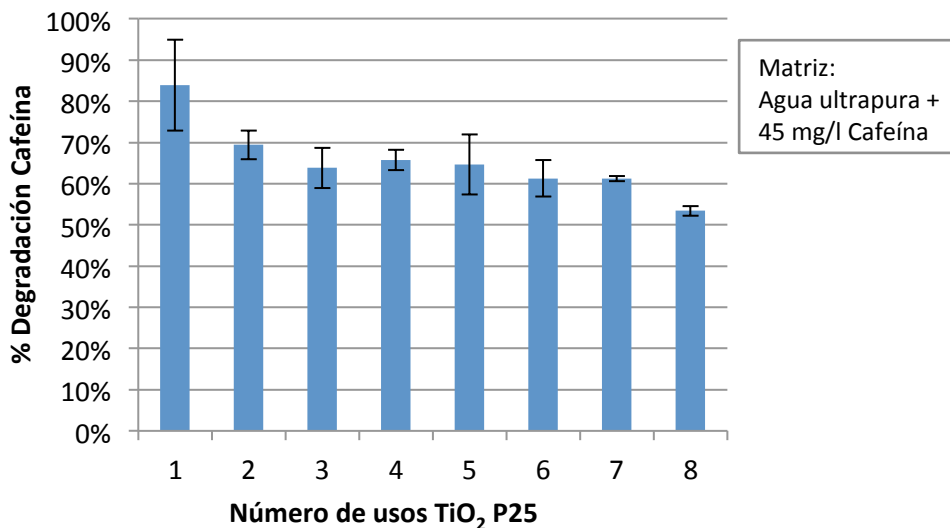


Figura 19. Eliminación de cafeína mediante tratamiento TiO_2 /UVA-Vis. Efecto de la reutilización del catalizador. TiO_2 P25: 1g/l. Tiempo de tratamiento: 120 min.

Tal y como se observa en la figura 18, No se observa una reducción de la eficacia del tratamiento con dióxido de titanio FN2 en su reutilización en discontinuo durante los ensayos realizados (8 usos y tratamientos de 120 min), por lo que se puede reutilizar el catalizador en sucesivos tratamientos abaratando así el coste del mismo. Sin embargo, se observa una pérdida de eficacia desde el segundo uso del catalizador P25, manteniéndose

aproximadamente constante la degradación durante los siguientes usos (Figura 19). La pérdida de eficacia del TiO_2 P25 es aproximadamente del 20% respecto a la degradación inicial, por lo que si se quiere reutilizar el catalizador para abaratar costes se consigue una eficacia global mayor si se utiliza el dióxido de titanio de FN2.

4. Conclusiones

El tratamiento de fotocatalisis heterogénea es capaz de degradar la cafeína, aumentando la degradación al aumentar la dosis de TiO_2 y/o el tiempo de tratamiento UVA/Vis en ambas matrices (agua ultrapura y de agua de salida de depuradora con cafeína). Se consigue una degradación del 90% de la Cafeína inicial (45 mg/l) y una mineralización completa del 25% con un tratamiento de 2 horas y una dosis de 1 g/l de TiO_2 .

Los resultados de oxidación obtenidos se adaptan a una cinética de primer orden.

El tratamiento de fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio FN2 es capaz de inactivar las bacterias presentes sobre suspensión de NaCl 0,9% (reducción de 6-7 unidades logarítmicas), pero disminuye su eficacia en agua residual depurada (reducción de 1 unidad logarítmica).

Después del tratamiento, el TiO_2 FN2 puede ser decantado y reutilizado sin perder su capacidad de oxidación, lo que representa una reducción importante en el coste de tratamiento. Sin embargo, el dióxido de titanio P25 si experimenta una reducción de su actividad en su reutilización.

En conclusión, la fotocatalisis con TiO_2 es una buena alternativa para la regeneración de aguas con valores elevados de materia orgánica, contaminantes orgánicos emergentes y/o microorganismos, posibilitando así su reutilización según los criterios de calidad para reutilización de aguas establecidos en el RD 1620/2007. Su separación posterior por decantación y su posible reutilización disminuyen considerablemente los costes asociados a su uso y por tanto, facilitando su viabilidad a escala real.

5. BIBLIOGRAFIA

- Baresel C., Cousins A.P., Ek M., Ejhed H., Allard A. Magnér J. Westling K. Fortkamp U., Wahlberg C., Hörsing M. and Söhr S. (2015) Pharmaceutical residues and other emerging substances in the effluent of sewage treatment plants Review on concentrations, quantification, behaviour, and removal options. IVL Swedish Environmental Research Institute
- Blake, Daniel M. (1999) Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds From Water and Air. Update Number 3 to January, 1999. Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory, 162 pp.
- Blanco, J., Malato, S., Estrada, C., Bandala, E., Gelover y S. Leal, T. (2001) Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte., M. Blesa ed., Red CYTED VIII-G, 51-76
- Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., Saint y C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, 44, 2997-3027.
- Consejo C., Ormad MP., Sarasa J. y Ovelleiro JL. (2005) *Ozone Science and Engineering*, 27(4), 279-286.
- Cortés S., Ormad P., Puig A. y Ovelleiro J.L., (1996). Study of the advanced oxidation processes of chlorobenzenes in water. *Ozone Science and Engineering*. Vol 18, nº4, pp 291-298.
- Cortes S., Sarasa J., Ormad MP., Gracia R. y Ovelleiro JL. (2000). *Ozone Science and Engineering*, 14, 415-426.
- Durango-Usuga P., Guzman FL., Mosteo R., Vazquez M., Peñuela G. y Torres-Palma R. (2010) *Journal of Hazardous Materials*, 173, 120-126.
- Elmolla E.S. y Chaudhuri M. (2010) Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis. *Desalination*, Vol. 252 (1-3), pp. 46-52.
- Elmolla E.S. y Chaudhuri M. (2008) Degradation of the antibiotics amoxicillin, ampicillin and cloxacillin in aqueous solution by the photo-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 172 (2-3), pp. 1476-1481.
- EPA. (2012). Guidelines for water reuse. United States Environmental Protection Agency.
- Glaze W.H., Kang J.W, Chapin D.H. (1987) The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Science & Engineering*. Vol 9, Nº 4, pp 501-551.
- Gómez L., Urikiaga A., Gutiérrez M. y de las Fuentes L. (2000) Foto oxidación de vertidos químicos. Revisión de experiencias de procesos de oxidación avanzada. *Ingeniería química*, Año XXXII, Nº 371, pp.211-216.
- Gumy, D., Rincon, A. G., Hajdu, R., Pulgarin, C. (2006). Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed TiO₂ catalysts study. *Solar Energy*, 80, 1376-1381.
- Hernando M.D., Heath E., Petrovic M., Barcelo D. (2006) *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385, 985-991.
- Ibarz, C. (2008). Tesis Doctoral Universidad de Zaragoza. Desactivación de enterococcus sp. en agua natural mediante fotocatalisis con dióxido de titanio y radiación solar
- Iglesias Esteban, R., Ortega de Miguel, E. (2008). Present and future of wastewater reuse in Spain. *Desalination*, 218, 105-119.
- Jelic A., Gros M., Ginebreda A., Cespedes-Sánchez R., Ventura F., Petrovic M., Barcelo D. (2011) *Water Research*, 45, 37-44.

- Lanao M., Ormad MP., Ibarz C., Miguel N., Ovelleiro JL. (2008) *Ozone-Science and Engineering*, 30(6), 431-438.
- Lanao M., Miguel N., Goñi MP., Mosteo R., Ormad MP., Ovelleiro JL. (2010) *Solar Energy*, 84(4), 703-709
- Lanao M., Ormad MP., Mosteo R., Ovelleiro JL. (2012) *Solar Energy*, 1, 619-625.
- Lucas M., Mosteo R., Maldonado JI., Malato S., Peres J. (2009) *Journal of agricultural and food chemistry*, 57(23), 11242-11248.
- Malato, S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147, 1-59.
- Maness P.C., Smolinski S., Blake, Huang, Wolfrum E.J., Jacoby W.A. (1999) Bactericidal activity of photocatalytic TiO₂ reaction. *Appl. Environmental. Microbiology* 65, 4094-4098.
- Marques, R., Sampaio, M., Carrapiço, P., Silva, C., Morales-Torres, S. (2013). Photocatalytic degradation of caffeine: developing solutions for emerging pollutants. *Catalysis Today*, 209, 108-115.
- Martín C.A., Baltanás M.A., Cassano A.E. (1996) Photocatalytic Reactors. Kinetics of the decomposition of chloroform including absorbed radiation effects. *Environ. Sci. And Technol.* 30 (7), 2355-2364.
- Metcalf, Eddy. (2003) *Wastewater engineering: treatment and reuse*. ISBN: 9780070418783.
- Miguel N. (2010). Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza. Título Estudio de la eliminación de plaguicidas presentes habitualmente en aguas de la cuenca del Ebro mediante procesos de oxidación avanzada
- Miguel N., Ormad MP., Mosteo R., Ovelleiro JL. (2012) *International Journal of Photoenergy*, In press
- Mosteo R., Mozas E., Ormad MP., Sarasa J., Ovelleiro JL. (2006) *Water Research*, 40(8), 1561-1568,
- Mosteo R., Ormad MP., Ovelleiro JL. (2007) *Water Science and Technology*, 56(2), 89-94.
- Mosteo R., Gummy D., Pulgarin C. (2008a) *Water Science and Technology*, 58(8), 1679-1685.
- Mosteo R., Sarasa J., Ormad MP., Ovelleiro JL. (2008b) *Journal of agricultural and food chemistry*, 56(16), 7333-7338
- Mosteo R., Ormad M.P., Muniesa S., Miguel N., Ovelleiro J.L. (2009) *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 172, 661-666.
- Mosteo R., Ormad MP., Miguel N., Ovelleiro JL. (2010a) *Water Science and Technology: Water Supply*, 10, 51-57
- Mosteo, R., Ormad, M. P., Goñi, P., Rodríguez-Chueca, J., García, A., Clavel, A. (2013). Identification of pathogen bacteria and protozoa in treated urban wastewaters discharged in the Ebro River (Spain): water reuse possibilities. *Water Science & Technology*, 68, 575.
- Muñoz I., Gómez MJ., Molina-Díaz A., Huijbregts M., Fernández-Alba A., García-Calvo E. (2008) *Chemosphere*, 74, 37-44.

- Muñoz I., Rodríguez A., Rosal R., Fernandez-Alba A. (2009) *Science of the Total Environment*, 407, 1245-1256.
- Oppenlander T. (2003) *Photochemical purification of water and air. Advanced oxidation processes (AOPs): principal reaction mechanisms, reactor concepts.* Editorial WILEY-VCH, Alemania.
- Ormad MP., Cortes S., Sarasa J., Martin A., Puig A., Ovelleiro (1996). *Journal of Chromatography*, 733 (1-2), 159-169.
- Ormad MP., Cortes S., Puig A., Ovelleiro JL. (1997) *Water Research*, 31(9), 2387-2391.
- Ormad MP., Ovelleiro JL., Kiwi J. (2001) *Applied Catalysis B*, 32(3), 157-166.
- Ormad MP., Miguel N., Claver A., Matesanz JM., Ovelleiro JL. (2008) *Chemosphere*, 71(1), 97-106.
- Ormad M.P., Miguel N., Lanao M., Mosteo R., Ovelleiro J.L. (2010); *Ozone Science and Engineering*, 32, 25-32.
- Ormad MP. (2011a) *Gestión y tratamiento de aguas.* pp.59-64. Ed. Stylo Digital. ISBN: 978-84-938668-0-8.
- Ormad MP. (2011b) *Gestión y tratamiento de aguas.* pp.155-168. Ed. Stylo Digital. ISBN: 978-84-938668-0-8.
- Ormad MP., Miguel N., Mosteo R., Rodriguez J., Ovelleiro JL. (2011c) *Pesticides in the modern world-risks and benefits.* ISBN:978-953-307-458-0.
- Petrovic M., Gonzalez S., Barceló D. (2003) *Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water.* *Trends in Analytical Chemistry*, 22 (10) 685-696.
- Peyton, G.R., and Glaze, W.H. (1988) *Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation.* *Photolysis of aqueous ozone.* *Environ. Sci. Technol.* 22: 761–767.
- Rincón A.G. y Pulgarin C. (2003) *Photocatalytical inactivation of E.Coli: effect of (continuous-intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO2 concentration* *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 44, Nº3, pp. 263-284.
- Rincón, A. G., Pulgarin, C. (2007). *Solar Photolytic and Photocatalytic Disinfection of Water at Laboratory and Field Scale. Effect of the Chemical Composition of Water and Study of the Postirradiation Events.* *Journal of Solar Energy Engineering*, 129, 100.
- Rodríguez-Chueca J., Mosteo R., Ormad MP., Miguel N., Ovelleiro JL. (2011a) *Proceedings del 20th IOA World Congress – 6th IUVA World Congress* (ISBN: 978-2-9528298-8-5)
- Rodríguez-Chueca J., Morales M., Mosteo R., Ormad M.P., Miguel N., Ovelleiro J.L. (2011b) *12th Mediterranean Congress of Chemical Engineering* (ISBN: 978-84-615-4777-7).
- Rodríguez-Chueca, J. (2013) *Tesis doctoral Universidad de Zaragoza. Aplicación de procesos fenton y pseudo-fenton en la regeneración de aguas residuales urbanas.*
- Rodríguez-Chueca J., Morales M., Mosteo R., Ormad M.P., Miguel N., Ovelleiro J.L. (2013). *Inactivation of Enterococcus faecalis, Pseudomonas aeruginosa and Escherichia coli present in treated urban wastewater by coagulation-flocculation and photo-Fenton processes.* *Photochemical and Photobiological Sciences*, 12(5).

- Rodriguez-Chueca J., Polo-Lopez I., Mosteo R., Ormad M.P., Fernandez-Ibañez P. (2014). Disinfection of real and simulated urban wastewater effluents using a mild solar photo-Fenton. *Water Environment Research*, 87(3).
- Rodriguez-Chueca J., Ormad M.P., Mosteo R., Sarasa J., Ovelleiro J.L. (2015). Conventional and Advanced Oxidation Processes Used in Disinfection of Treated Urban Wastewater. *Water Environment Research*, 87(3).
- Rosal, R., Rodriguez, A., Perdigón-Melón, J., Petre, A., García-Calvo, E., Gómez, M. (2009). Degradation of caffeine and identification of the transformation products generated by ozonation. *Chemosphere* 74, 825-831.
- Sarasa J., Llabrés T., Ormad MP., Mosteo R., Ovelleiro JL. (2006) *Journal of Hazardous Materials*, 136, 874-881.
- Sarasa J., Isabel Gracia, Rosa Mosteo, María P. Ormad, José L. Ovelleiro. (2011) *Proceedings del 20th IOA World Congress – 6th IUVA World Congress* (ISBN: 978-2-9528298-8-5).
- Tekniker, Fundación (2010) *Contaminantes emergentes en el agua caracterización, degradación y monitorización*.
- Van Grieken, R., Marugán, J., Pablos, C., Furones, L., López, A. (2010). Comparison between the photocatalytic inactivation of Gram-positive *E. faecalis* and Gram-negative *E. coli* faecal contamination indicator microorganisms. *Applied Catalysis B: Environmental*, 100, 212-220.
- WHO. (2006). *WHO Guidelines for the safe use of wastewater, excreta and greywater*. World Health Organization.
- Yuranova T., Enea O., Mielczarski E., Mielczarski J., Albers P. y Kiwi J., 2004. Fenton immobilized photo-assisted catalysis Through a Fe/C structured fabric. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 49, N°1, pp. 39-50.
- Zhou y Smith (2002). *Advanced technologies in water and wastewater treatment*. *J. Environ. Eng. Sci.* 247-264.